



**HAL**  
open science

# Modélisation et simulation de la Formation des Nanocapsules polymériques par la méthode d'émulsion-diffusion

Maria Hassou

► **To cite this version:**

Maria Hassou. Modélisation et simulation de la Formation des Nanocapsules polymériques par la méthode d'émulsion-diffusion. Génie des procédés. Université Claude Bernard - Lyon I, 2007. Français. NNT: . tel-00264755v2

**HAL Id: tel-00264755**

**<https://theses.hal.science/tel-00264755v2>**

Submitted on 17 Mar 2008

**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.

THESE

présentée

devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

pour l'obtention

du DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

Spécialité : Génie des Procédés

présentée et soutenue publiquement le 6 septembre 2007

par

**Maria HASSOU**

**MODELISATION ET SIMULATION DE LA  
FORMATION DES NANOCAPSULES POLYMERIQUES  
PAR LA METHODE D'EMULSION-DIFFUSION**

Directeur de thèse : Mme. M. TAYAKOUT

JURY :	Mme. F. Couenne	Examineur
	Mme D. Clausse	Rapporteur
	M. H. Fessi	Président
	M. G-H. Hu	Rapporteur
	M. J.F. JOLY	Examineur
	M. Y. Legorrec	Examineur
	Mme. M. Tayakout	Directeur de thèse
	M .Y. Touré	Examineur



# UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

## **Président de l'Université**

Vice-Président du Conseil Scientifique

Vice-Président du Conseil d'Administration

Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Secrétaire Général

**M. le Professeur L. COLLET**

M. le Professeur J.F. MORNEX

M. le Professeur R. GARRONE

M. le Professeur G. ANNAT

M. G. GAY

## **SECTEUR SANTE**

### ***Composantes***

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec

UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche

UFR de Médecine Lyon-Nord

UFR de Médecine Lyon-Sud

UFR d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut Techniques de Réadaptation

Département de Formation et Centre de Recherche en  
Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur D. VITAL-DURAND

Directeur : M. le Professeur X. MARTIN

Directeur : M. le Professeur F. MAUGUIERE

Directeur : M. le Professeur F.N. GILLY

Directeur : M. O. ROBIN

Directeur : M. le Professeur F. LOCHER

Directeur : M. le Professeur MATILLON

Directeur : M. le Professeur P. FARGE

## **SECTEUR SCIENCES**

### ***Composantes***

UFR de Physique

UFR de Biologie

UFR de Mécanique

UFR de Génie Electrique et des Procédés

UFR Sciences de la Terre

UFR de Mathématiques

UFR d'Informatique

UFR de Chimie Biochimie

UFR STAPS

Observatoire de Lyon

Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon

IUT A

IUT B

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. le Professeur A. HOAREAU

Directeur : M. le Professeur H. PINON

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. le Professeur A. BRIGUET

Directeur : M. le Professeur P. HANTZPERGUE

Directeur : M. le Professeur M. CHAMARIE

Directeur : M. le Professeur M. EGEA

Directeur : M. le Professeur J.P. SCHARFF

Directeur : M. le Professeur R. MASSARELLI

Directeur : M. le Professeur R. BACON

Directeur : M. le Professeur J. LIETO

Directeur : M. le Professeur M. C. COULET

Directeur : M. le Professeur R. LAMARTINE

Directeur : M. le Professeur J.C. AUGROS



## REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire d'Automatique et du Génie des Procédés (LAGEP) de l'Université Claude Bernard Lyon I, dirigé par le professeur H. FESSI qui me fait l'honneur de présider cette commission d'examen. Je l'en remercie sincèrement.

Je voudrais exprimer toute ma gratitude à M<sup>me</sup> M. TAYAKOUT qui a dirigé l'ensemble des travaux effectués dans cette thèse. Qu'elle soit assurée de toute ma reconnaissance pour tout son dynamisme et ses compétences scientifiques qui m'ont permis de mener à bien cette étude. Mes remerciements s'adressent également à M<sup>me</sup> F. COUENNE et M Y.LEGORREC, qui, à plusieurs reprises, m'ont apporté leurs soutiens et encouragements. Merci également à M. C. JALLUT pour sa disponibilité et ses précieux conseils.

Je suis très sensible à l'honneur que me font Mme D. Clausse, M. G. H. HU en acceptant d'être rapporteurs de mon travail et M. Y. Touré, et M. JF JOLY pour avoir été membre de mon jury. Qu'ils trouvent ici toute ma gratitude pour leur participation au jury de cette thèse.

J'adresse aussi mes remerciements aux personnels (permanents et doctorants) du laboratoire qui m'ont permis de rendre mon séjour au LAGEP très agréable.

Merci à Azzedine pour sa présence et son soutien sans faille tout au long de ma thèse.

Je terminerai enfin par une pensée particulière pour mes merveilleux parents, pour ma sœur Nadia, mes frères Anouar, Yasser, Moaad et Zakaria, mes neveux Karim et Ayman et à l'ensemble de ma famille.



## NOMENCLATURE

$a_1$	L'activité thermodynamique de $1$	-
$a_i(t)$	Les coefficients des fonctions de base	-
$c_i$	la concentration molaire de l'espèce $i$ à l'équilibre	$mol/m^3$
$c_i^*$	la concentration molaire de l'espèce $i$ à l'équilibre	$mol/m^3$
$c_i^0$	Concentration molaire en segment de l'espèce $i$	$mol/m^3$
$c_i^{ext}$	la concentration molaire de l'espèce $i$ dans la phase aqueuse	$mol/m^3$
$c_j^0$	Concentration molaire en segment de l'espèce $j$	$mol/m^3$
$c_t^0$	Concentration molaire totale en segment	$mol/m^3$
$c_t$	Concentration totale	$mol/m^3$
$D$	est le coefficient de diffusion (liée à l'interdiffusion)	$m^2/s$
$D_i$	Le coefficient de diffusion intrinsèque du composé $i$	$m^2/s$
$D_{ij}$	Le coefficient de diffusion de $i$ dans $j$	$m^2/s$
$\mathcal{D}_{ij}^0$	Diffusivité de Stefan Maxwell	$m^2/s$
$E_{11}$	L'énergie de liaison entre les molécules de solvant.	$J$
$E_{22}$	L'énergie de liaison entre les molécules de polymère	$J$
$E_{12}$	L'énergie de liaison entre les molécules de polymère-solvant.	$J$
$F$	L'énergie libre (ou potentiel de Helmholtz)	$J$
$G$	L'enthalpie libre (ou fonction de Gibbs ou énergie libre de Gibbs)	$J$
$G^1$ :	L'enthalpie libre de la phase 2 du système à la même température $T$ et la pression $P$ .	$J$
$G^1$	L'enthalpie libre de la phase 2 du système à la même température $T$ et la pression $P$ .	$J$
$H$	L'enthalpie	$J$
$J$	Le flux généralisé	$Qté/m^2/s$
$J_i$	Le Flux dû à la diffusion moléculaire ; il est rapporté à un repère local, lié à l'écoulement de l'espèce $i$	$mol/m^2/s$
$J_s$	Le flux local d'entropie.	$J/K/m^2/s$
$k$	Constante	$kg/m^2/s$
$k_B$	Constante de Boltzmann	$J/K$
$K_i$	Le coefficient de transfert de matière de l'espèce $i$	$m/s$
$k_{ij}$	Le coefficient de frottement	$J/m^5/s$
$L_{ij}$	Coefficient cinétique.	$m^2/s$
$M_j$	Le poids moléculaire de l'espèce $j$	$g/mol$
$m_k$	La masse du composé $k$ .	$g$



$M_t$	La quantité de solvant absorbée par unité de surface du polymère à $t$	$kg/m^2$
$N_A$	Le nombre d'Avogadro	$atome/mol$
$N_c$	Le nombre de constituant	-
$N_i$	Flux molaire rapporté à un repère fixe dans l'espace, qui intègre le transport par le mouvement de l'espèce $i$	$mol/m^2/s$
$N_i^0$	le flux molaire par segment	$mol/m^2/s$
$\tilde{N}_i^0$	Le flux molaire par segment dans le repère mobile	$mol/m^2/s$
$n_i$	Le nombre de mole de l'espèce $i$	
$n_{ext}^1$	Le nombre de mole du solvant dans la phase aqueuse.	$mol$
$n_i^j$	Le nombre de moles de $i$ dans la phase $j$	$mol$
$n_s^i$	Le nombre de segments de l'espèce $i$	-
$N_{m2}$	Le Nombre de molécules de polymère	-
$N_{m1}$	Le Nombre de molécules de solvant	-
$N_p$	Le nombre de phases	-
$n_t$	Le nombre de moles totales	$mol$
$N_v$	Le nombre de molécules par unité de volume.	-
$P$	la pression du système	Pascal
$P_s^i$	Poids du solvant dans les phases 1 et 2	$g$
$P_h^i$	Poids d'huile dans les phases 1 et 2	$g$
$P_p$	Poids de polymère dans les phases 1 et 2	$g$
$p$	Le nombre de coordination ou nombre de voisins les plus proches ( $p = 6$ dans un réseau cubique).	-
$R$	La constante des gaz parfaits	$J/mol/K$
$R(t)$	Le rayon de la nanocapsule	$m$
$R_{ext}$	Le rayon de la sphère qui représente l'environnement de la nanocapsule	$m$
$Rn$	Le résidu	-
$S$	L'entropie	$J/K$
$T$	La température	$K$
$t$	Temps	$s$
$U$	l'énergie interne	$J$
$u$	La vitesse moyenne du mélange binaire 1 et 2	$m/s$
$V$	Le volume	$m^3$
$V_{ext}$	Le volume de la phase aqueuse	$m^3$
$V_i$	Volume de l'espèce $i$	$m^3$

$v_m^i$	Le volume molaire de l'espèce $i$	$cm^3/mol$
$v_1^0$	Le volume molaire de l'eau pure	$cm^3/mol$
$v^0$	Le volume molaire de l'espèce de référence	$cm^3/mol$
$w_k$	La fraction massique de $k$	-
$x_i$	La fraction molaire de $i$	-

### Les lettres grecques

$\gamma_l$	Coefficient d'activité du à la non idéalité du mélange polymère/eau	-
$\chi_{ij}$	Paramètre d'interaction entre les espèces $i$ et $j$ de Flory-Huggins	-
$\chi_{crit}$	Paramètre d'interaction critique de Flory-Huggins	-
$\chi_{crit}$	Paramètre d'interaction ternaire	-
$\Delta V^E$	Volume d'excès	$m^3$
$\Delta W$	Le changement d'énergie crée par hétérocontacts (contact entre des molécules de types différents).	$J$
$\eta_i$	Nombre d'atome de l'espèce $i$ .	-
$\eta_i^v$	Viscosité.	$mPa.s$
$\tau_1$	Temps caractéristique transfert entre	$s$
$\tau_2$	Temps derelaxation	$s$
$\phi_i$	La fraction volumique de l'espèce $i$	-
$\phi_i$	La fraction volumique de l'espèce $i$	-
$\phi_i^j$	La fraction volumique de l'espèce $i$ dans la phase $j$	-
$\phi_i^p$	Somme des fractions volumiques de l'espèce $i$ sur toutes les phases	-
$\overline{\phi_i} \Big _{V_t}$	La valeur moyenne de la fraction volumique de l'espèce $i$ sur le volume $V_t$	-
$\tilde{\phi}_i$	La fraction volumique de l'espèce $i$ dans le repère mobile	-
$\mu_i :$	Le potentiel chimique de l'espèce $i$ dans la phase $j$	$J/mol$
$\mu_i^j$	Le potentiel chimique du constituant $i$ dans la phase $j$	$J/mol$
$\zeta$	Grandeur totale spécifique de la grandeur extensive X.	$J/mol$
$\zeta_i$	Grandeur molaire partielle.	$J/mol$
$\xi_{ij}$	Coefficient de friction de Bearman et Kirkwood	-
$\Delta G_M^0$	L'est l'énergie libre de Gibbs définie par segment	$J$
$\Delta H_M$	Enthalpie de mélange	$J$
$\Delta S_M$	Entropie de mélange	$J/K$
$\Delta S_M^{id}$	Entropie idéale	$J/K$
$\Delta S_M^E$	Entropie excès	$J/K$

$\rho_i$	Masse volumique de l'espèce $i$	$kg/m^3$
$\rho^0_1$	Masse volumique de l'eau pure	$kg/m^3$
$\rho^0_2$ :	Masse volumique du polymère pure	$kg/m^3$
$\omega_i$	Les fonctions de pondération	-
$\varphi_i(r)$	Les fonctions de base	-
$\Theta_j$	Coefficient empirique d'association lié au solvant	-
$\xi_i$	Coordonnée spatiale dans le repère mobile	-
$\Psi_i$	Grandeur exact	$J/K/mol$

# LISTES DES FIGURES

## CHAPITRE 1

FIGURE 1. 1 : (A) MICROCAPSULE, (B): MICROSPHERE.....	10
FIGURE 1. 2: MECANISME DE LA POLYMERISATION INTERFACIALE .....	12
FIGURE 1. 3: SALTING OUT (RELARGAGE) .....	14
FIGURE 1. 4 : NANOPRECIPITATION.....	15
FIGURE 1. 5: METHODE DE PREPARATION DES NC PAR EMULSION-DIFFUSION DE SOLVANT .....	17

## CHAPITRE 2

FIGURE 2. 1: SCHEMA DE L'ARRANGEMENT DES MOLECULES SOLVANT-POLYMERE.....	32
FIGURE 2. 2 : VARIATION DE L'ENERGIE LIBRE DE GIBBS EN FONCTION DE LA FRACTION VOLUMIQUE DANS LE CAS D'UNE MISCIBILITE COMPLETE (A) D'UNE MISCIBILITE PARTIELLE (B) ET D'UNE NON MISCIBILITE (C).....	35
FIGURE 2. 3 : VARIATION DE L'ENERGIE LIBRE DE GIBBS EN FONCTION DE LA FRACTION VOLUMIQUE DANS LE CAS D'UNE MISCIBILITE PARTIELLE .....	36
FIGURE 2. 4 : DIAGRAMME TEMPERATURE-COMPOSITION D'UN MELANGE BINAIRE .....	38
FIGURE 2. 5: DIAGRAMME ISOTHERME POLYMERE-SOLVANT-NON-SOLVANT .....	39

## CHAPITRE 3

FIGURE 3. 1: COURBES D'ENERGIE LIBRE QUI ILLUSTRONT LA SEPARATION DE PHASE DANS LE CAS D'UN SYSTEME METASTABLE (COURBE A) ET DANS LE CAS D'UN SYSTEME INSTABLE (COURBE B).....	49
--	----

## CHAPITRE 4

FIGURE 4. 1 : LE MOUVEMENT RELATIF ENTRE L'ESPECE 1 ET 2 .....	61
FIGURE 4. 2 : COLLISIONS ENTRE (A) DES MOLECULES DE MEME TAILLE ET (B) DES MOLECULES DE TAILLES DIFFERENTES. DANS LE CAS (B) SEULEMENT UNE PETITE PARTIE DE LA GRANDE MOLECULE J ENTRE EN COLLISION AVEC LA PETITE MOLECULE I .....	67

## CHAPITRE 5

FIGURE 5. 1: DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE LA METHODE D'EMULSION-DIFFUSION .....	76
FIGURE 5. 2: MECANISME DE LA FORMATION DES NANOCAPSULE PAR LA METHODE D'EMULSION DIFFUSION .....	77
FIGURE 5. 3: MECANISME DE FORMATION DES NANOCAPSULES.....	79
FIGURE 5. 4: REPRESENTATION DU DISPOSITIF D'OBSERVATION DE LA DIFFUSION AVEC CAMERA CONNECTEE A L'ORDINATEUR [GUINEBRETIERE, 2001] .....	80
FIGURE 5. 5: IMAGES OBTENUES PAR CAMERA SUR LA DIFFUSION DE SOLVANT D'UNE PHASE ORGANIQUE VERS L'EAU [GUINEBRETIERE, 2001].....	81
FIGURE 5. 6: DISPOSITIF DE MESURE DE LA DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES NANOCAPSULES .....	82
FIGURE 5. 7 : EVOLUTION DU DIAMETRE DE LA NANOCAPSULE EN FONCTION DU TEMPS (MESURE EN CONTINU) .....	83
FIGURE 5. 8: EVOLUTION DU DIAMETRE DE LA NANOCAPSULE EN FONCTION DU TEMPS.....	83
FIGURE 5. 9: EVOLUTION DU DIAMETRE DE LA NANOCAPSULE EN FONCTION DU VOLUME D'EAU AJOUTE.....	84
FIGURE 5. 10 : OBSERVATION PAR CRYOFRACTURE DE L'EMULSION INITIALE.....	86
FIGURE 5. 11 : OBSERVATION PAR CRYOFRACTURE D'UN ECHANTILLON DILUE AVEC 30 ML D'EAU .....	87
FIGURE 5. 12 : OBSERVATION PAR CRYOFRACTURE D'UN ECHANTILLON DILUE AVEC 50 ML D'EAU .....	87
FIGURE 5. 13 : OBSERVATION PAR CRYOFRACTURE D'UN ECHANTILLON DILUE AVEC 80 ML D'EAU .....	88
FIGURE 5. 14 : OBSERVATION PAR CRYOFRACTURE D'UN ECHANTILLON DILUE AVEC 150 ML D'EAU .....	88
FIGURE 5. 15 : OBSERVATION PAR CRYOFRACTURE DE L'ECHANTILLON FINAL .....	88

## CHAPITRE 6

FIGURE 6. 1 : SURFACE DE L'ENERGIE LIBRE DE GIBBS POUR LE SYSTEME EAU-ACETATE-CELLULOSE-ACETATE.....	95
FIGURE 6. 2 : EXEMPLE D'UNE SURFACE DE L'ENERGIE LIBRE DE GIBBS QUI PRESENTE TROIS MINIMA GLOBAUX ET PLUSIEURS MINIMA LOCAUX.....	101
FIGURE 6. 3 : REPRESENTATION DU PLAN TANGENT POUR UN SYSTEME BINAIRE STABLE (A) ET UN SYSTEME INSTABLE (B) .....	104
FIGURE 6. 4 : EXTENSION DE LA METHODE DU PLAN TANGENT.....	105

FIGURE 6. 5: SURFACE DE L'ENERGIE LIBRE DE GIBBS DU SYSTEME ETUDIE .....	110
FIGURE 6. 6 : ECHANTILLON REPRESENTANT DEUX PHASES : UNE PHASE GEL ET UNE PHASE LIQUIDE.....	114
FIGURE 6. 7 : IMAGE PRISE APRES CASSURE DE LA MEMBRANE POLYMERIQUE.....	114
FIGURE 6. 8: IMAGE DE LA MEMBRANE POLYMERIQUE.....	114
FIGURE 6. 9 : DIAGRAMME TERNAIRE PCL/ACETATE D'ETHYLE/LABRAFAC .....	116
FIGURE 6. 10 : SURFACE DE L'ENERGIE LIBRE DE GIBBS DU SYSTEME ACETATE D'ETHYLE-LABRAFAC-PCL .....	120

## CHAPITRE 7

FIGURE 7. 1: DESCRIPTION SCHEMATIQUE DU MODELE .....	126
FIGURE 7. 2 : CALCUL DU BILAN DE MATIERE.....	127
FIGURE 7. 3: CLASSIFICATION DES METHODES DE RESOLUTION NUMERIQUE [LE POURHIET, 1988].....	137
FIGURE 7. 4 : SCHEMAS DE DISCRETISATION .....	138
FIGURE 7. 5: LE CHANGEMENT DE COORDONNEE, PERMET DE FIXER LES POINTS DE DISCRETISATION DANS L'INTERVALLE [0,1] ET DE CONNAITRE LA POSITION DANS L'ESPACE REEL A L'INSTANT T.....	139
FIGURE 7. 6: EVOLUTION DE LA FRACTION VOLUMIQUE DU POLYMERE A L'INTERFACE .....	145
FIGURE 7. 7: EVOLUTION DE LA FRACTION VOLUMIQUE DU SOLVANT A L'INTERFACE .....	146
FIGURE 7. 8 : EVOLUTION DU RAYON .....	146
FIGURE 7. 9 : EVOLUTION DE LA FRACTION VOLUMIQUE DU POLYMERE A L'INTERFACE (RESULTATS DONNES PAR LES COLLOCATIONS).....	147
FIGURE 7. 10 : EVOLUTION DE LA FRACTION VOLUMIQUE DU SOLVANT A L'INTERFACE (RESULTATS DONNES PAR LES COLLOCATIONS).....	147
FIGURE 7. 11 : EVOLUTION DU RAYON (RESULTATS DONNES PAR LES COLLOCATIONS) .....	148
FIGURE 7. 12: EVOLUTION DE LA FRACTION VOLUMIQUE DU POLYMERE AU CENTRE ET A L'INTERFACE DE LA NANOCAPSULE AVEC LES DEUX METHODES DE DISCRETISATION .....	148
FIGURE 7. 13 : EVOLUTION DE LA FRACTION VOLUMIQUE DU SOLVANT AU CENTRE ET A L'INTERFACE DE LA NANOCAPSULE AVEC LES DEUX METHODES DE DISCRETISATION .....	149
FIGURE 7. 14 : EVOLUTION DU RAPPORT $R_r/R_0$ RESULTATS ENREGISTRES AVEC LES DEUX METHODES DE DISCRETISATION .....	150
FIGURE 7. 15 : EVOLUTION DU RAPPORT ENTRE $V_l/V_{l0}$ POUR CHAQUE ESPECE.....	151
FIGURE 7. 16 : EVOLUTION DE $\bar{D}_{23}$ EN FONCTION DU TEMPS ET DE L'ESPACE .....	156
FIGURE 7. 17: EVOLUTION DE $\bar{D}_{21}$ EN FONCTION DU TEMPS ET DE L'ESPACE .....	156
FIGURE 7. 18: EVOLUTION DE $\bar{D}_{23}$ EN FONCTION DU TEMPS ET DE L'ESPACE .....	157
FIGURE 7. 19: EVOLUTION DE $\bar{D}_{21}$ EN FONCTION DU TEMPS ET DE L'ESPACE.....	157
FIGURE 7. 20 : ÉVOLUTION DE LA FRACTION VOLUMIQUE DU POLYMERE A L'INTERIEUR DE LA NANOCAPSULE .....	158
FIGURE 7. 21 : ÉVOLUTION DE LA FRACTION VOLUMIQUE DE L'HUILE A L'INTERIEUR DE LA NANOCAPSULE.....	159
FIGURE 7. 22 : POLYMERE A L'INSTANT $t = 0$ .....	160
FIGURE 7. 23 : POLYMERE A L'INSTANT $t = T_f$ .....	160
FIGURE 7. 24 : HUILE A L'INSTANT $t = 0$ .....	160
FIGURE 7. 25 : HUILE A L'INSTANT $t = T_f$ .....	160
FIGURE 7. 26 : SOLVANT A L'INSTANT $t = 0$ .....	160
FIGURE 7. 27 : SOLVANT A L'INSTANT $t = T_f$ .....	160
FIGURE 7. 28 : ÉVOLUTION DE LA FRACTION VOLUMIQUE DU POLYMERE A L'INTERIEUR DE LA NANOSPHERE .....	161
FIGURE 7. 29 : ÉVOLUTION DE LA FRACTION VOLUMIQUE DE L'HUILE A L'INTERIEUR DE NANOSPHERE.....	162
FIGURE 7. 30 : POLYMERE A L'INSTANT $t = 0$ .....	162
FIGURE 7. 31 : POLYMERE A L'INSTANT $t = T_f$ .....	162
FIGURE 7. 32 : HUILE A L'INSTANT $t = 0$ .....	163
FIGURE 7. 33 : HUILE A L'INSTANT $t = T_f$ .....	163
FIGURE 7. 34 : SOLVANT A L'INSTANT $t = 0$ .....	163
FIGURE 7. 35 : SOLVANT A L'INSTANT $t = T_f$ .....	163
FIGURE 7. 36 : STRUCTURE FINALE DES NANOCAPSULES .....	163
FIGURE 7. 37 : STRUCTURE FINALE DES NANOSPHERES....	163

## CHAPITRE 8

FIGURE 8. 1: PRINCIPE GENERAL DE LA METHODE PROPOSEE .....	171
FIGURE 8. 2 ORGANIGRAMME DU PROGRAMME .....	173
FIGURE 8. 3 : ÉVOLUTION DE LA FRACTION VOLUMIQUE DU CONSTITUANT 2 .....	176
FIGURE 8. 4 : ÉVOLUTION DE LA FRACTION VOLUMIQUE DU CONSTITUANT 3 .....	176
FIGURE 8. 5 : ÉVOLUTION DE LA FRACTION VOLUMIQUE DU CONSTITUANT 1 .....	177
FIGURE 8. 6 : PROFILS RADIAUX DE LA FRACTION VOLUMIQUE DU CONSTITUANT 2.....	178
FIGURE 8. 7 : EVOLUTION DU PROFIL DE LA CONCENTRATION LORS DE LA SEPARATION DE PHASES A DES INSTANTS DIFFERENTS [TUYET, 2005].....	180
FIGURE 8. 8 : EVOLUTION DE LA FRACTION VOLUMIQUE DU POLYMERE DANS LES DIFFERENTS VOLUMES .....	182
FIGURE 8. 9 : EVOLUTION DE LA FRACTION VOLUMIQUE DE L'HUILE DANS LES DIFFERENTS VOLUMES.....	183
FIGURE 8. 10 : EVOLUTION DE LA FRACTION VOLUMIQUE DU SOLVANT DANS LES DIFFERENTS VOLUMES .....	183

FIGURE 8. 11 : PROFIL RADIAL DE LA FRACTION VOLUMIQUE DU POLYMERE A DES TEMPS DIFFERENTS.....	185
FIGURE 8. 12 : ETAT FINAL DE LA SEPARATION DE PHASES .....	185
FIGURE 8. 13 : EVOLUTION DE LA STRUCTURE INTERNE DE LA NANOCAPSULE.....	186
FIGURE 8. 14 : POLYMERE A T =0.05 S      FIGURE 8. 15 : POLYMERE A T =2 S.....	186
FIGURE 8. 16 : HUILE A T =0.05 S      FIGURE 8. 17 : HUILE A T =2 S.....	187
FIGURE 8. 18 : EVOLUTION DU BILAN GLOBAL DES DIFFERENTS CONSTITUANTS.....	187
FIGURE 8. 19 : EVOLUTION DU RAYON DE LA NANOCAPSULE .....	188
FIGURE 8. 20 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DU SOLVANT DANS LA PHASE AQUEUSE.....	189



# SOMMAIRE

<b>REMERCIEMENTS</b> .....	<b>V</b>
<b>NOMENCLATURE</b> .....	<b>VII</b>
<b>LISTES DES FIGURES</b> .....	<b>XI</b>
<b>SOMMAIRE</b> .....	<b>XV</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1</b> .....	<b>7</b>
<b>PROCEDES D'ENCAPSULATION : GENERALITES</b> .....	<b>7</b>
<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>9</b>
<b>1.1. LES SYSTEMES D'ENCAPSULATION</b> .....	<b>9</b>
1.1.1. DEFINITION .....	9
1.1.2. INTERET .....	10
1.1.3. TAILLE .....	11
<b>1.2. METHODES DE PREPARATION DES NANOPARTICULES</b> .....	<b>12</b>
1.2.1. METHODES DE FABRICATION DES NANOPARTICULES A PARTIR DE MONOMERES.....	12
1.2.1.1. <i>Polymérisation interfaciale</i> .....	12
1.2.1.2. <i>Polymérisation en émulsion</i> .....	13
1.2.1.3. <i>Polymérisation en dispersion</i> .....	13
1.2.1.4. <i>Polymérisation en suspension</i> .....	13
1.2.2. METHODES DE FABRICATION DES NANOPARTICULES A PARTIR DE MACROMOLECULES OU DE POLYMERES	14
1.2.2.1. <i>Salting out (relargage)</i> .....	14
1.2.2.2. <i>Nanoprécipitation (déplacement de solvant)</i> .....	15
1.2.2.3. <i>Emulsion-diffusion de solvant</i> .....	16
<b>1.3. LES APPLICATIONS INDUSTRIELLES DE L'ENCAPSULATION :</b> .....	<b>17</b>
<b>CONCLUSION</b> .....	<b>18</b>
<b>CHAPITRE 2</b> .....	<b>21</b>
<b>THERMODYNAMIQUE DE L'EQUILIBRE</b> .....	<b>21</b>
<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>23</b>
<b>2.1. PRINCIPES THERMODYNAMIQUES MIS EN JEU</b> .....	<b>23</b>
2.1.1. NOTION D'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE [PAPON, 1990] .....	23
2.1.2. SYSTEME, ETAT D'UN SYSTEME ET HYPOTHESE DE L'ETAT D'EQUILIBRE LOCAL .....	23
2.1.2.1. <i>Conditions d'équilibre</i> .....	24
2.1.2.1.1. Les potentiels thermodynamiques.....	24
2.1.2.1.2. Introduction du potentiel chimique .....	25
2.1.2.1.3. Conditions d'équilibre thermodynamique .....	27
2.1.2.2. <i>Equilibre dans un mélange hétérogène :</i> .....	27
2.1.2.2.1. Calculs de l'énergie libre de Gibbs .....	27
2.1.2.2.2. Conditions d'équilibre entre phases.....	28
2.1.3. CALCUL DES GRANDEURS MOLAIRES PARTIELLES EN PHASE HOMOGENE .....	29
2.1.3.1. <i>Relation de Gibbs-Duhem</i> .....	29
2.1.3.2. <i>Calculs des grandeurs molaires partielles en fonction des grandeurs totales spécifiques</i> .....	30
<b>2.2. MODELES D'ENTHALPIE LIBRE D'EXCES</b> .....	<b>31</b>
2.2.1. LE MODELE DE FLORY-HUGGINS.....	31
2.2.2. SEPARATION DE PHASE DANS LE CAS BINAIRE .....	34
2.2.3. EXTRAPOLATION AU MELANGE TERNAIRE.....	38
<b>2.3. CALCUL DES EQUILIBRES DE PHASES</b> .....	<b>39</b>



<b>CONCLUSION.....</b>	<b>40</b>
<b>CHAPITRE 3.....</b>	<b>41</b>
<b>THERMODYNAMIQUE HORS EQUILIBRE : DYNAMIQUE DE L'APPARITION DES PHASES.....</b>	<b>41</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>43</b>
<b>3.1. THERMODYNAMIQUE DES SYSTEMES FORTEMENT HORS EQUILIBRE.....</b>	<b>43</b>
3.1.1. FORMALISME DE LA THERMODYNAMIQUE DES PROCESSUS IRREVERSIBLE : .....	45
3.1.1.1. Définition des affinités et flux.....	45
3.1.1.2. Affinités et flux dans un milieu continu avec l'hypothèse de l'équilibre local.....	46
3.1.1.3. Affinité et flux dans un milieu continu .....	46
3.1.1.4. Relations de Réciprocité d'Onsager.....	47
<b>3.2. THERMODYNAMIQUE D'EQUILIBRE ET CINETIQUE DES PROCESSUS DE SEPARATION DE PHASES.....</b>	<b>47</b>
3.2.1. LE CONCEPT DE LA SPINODALE.....	48
3.2.2. MODELE CINETIQUE DE LA DECOMPOSITION SPINODALE.....	50
3.2.3. ÉNERGIE LIBRE D'UN SYSTEME HETEROGENE.....	50
3.2.5. MODELE CINETIQUE DE LA SEPARATION DE PHASES PAR DECOMPOSITION SPINODALE.....	51
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>53</b>
<b>CHAPITRE 4.....</b>	<b>55</b>
<b>DIFFUSION ET BILAN DE MATIERE : THEORIE.....</b>	<b>55</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>57</b>
<b>4.1. APPROCHE DE FICK.....</b>	<b>57</b>
4.1.1. LOI DE FICK.....	57
4.1.2. DIFFUSION FICKIENNE DANS LES POLYMERES .....	59
4.1.3. DIFFUSION NON-FICKIENNE DANS LES POLYMERES .....	59
4.1.5. LIMITES D'APPLICATION DE LA LOI DE FICK .....	60
<b>4.2. APPROCHE DE STEFAN-MAXWELL.....</b>	<b>60</b>
4.2.1. DIFFUSION DANS UN SYSTEME BINAIRE.....	61
4.2.2. GENERALISATION DE L'APPROCHE DE STEFAN-MAXWELL POUR UN MELANGE MULTICONSTITUANTS... ..	62
4.2.3. APPLICATION DE LA FORMULATION DE STEFAN-MAXWELL AUX MACROMOLECULES.....	64
4.2.4. EXTENSION DE LA THEORIE DE STEFAN-MAXWELL .....	66
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>69</b>
<b>CHAPITRE 5.....</b>	<b>71</b>
<b>PRESENTATION DE LA METHODE D'EMULSION - DIFFUSION.....</b>	<b>71</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>73</b>
<b>5.1. PROCEDES DE FABRICATION DES NANOCAPSULES PAR EMULSION DIFFUSION</b>	<b>73</b>
5.1.1. MATERIEL.....	73
Composition.....	74
5.1.2. METHODE DE FABRICATION .....	74
<b>5.2. MECANISME DE FORMATION DES NANOCAPSULES.....</b>	<b>77</b>
5.2.1. MECANISME PROPOSE PAR QUINTANAR ET AL., 1997 .....	77
5.2.2. MECANISME BASE SUR LA REDUCTION DE LA TAILLE DE L'EMULSION .....	78
<b>5.3. ETUDE EXPERIMENTALE DU MECANISME BASE SUR LA REDUCTION DE LA TAILLE</b>	<b>80</b>
5.3.1. MISE EN ŒUVRE DE LA DIFFUSION DU SOLVANT ET DE LA FORMATION DE LA MEMBRANE DE POLYMERE .....	80
5.3.2. EVOLUTION DE LA TAILLE DES NANOCAPSULES LORS DE LA DILUTION .....	81

5.3.3. SEPARATION DE PHASES LORS DE LA DIFFUSION DU SOLVANT .....	84
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>89</b>
<b>CHAPITRE 6.....</b>	<b>91</b>
<b>REPRESENTATION DES APPARITIONS DE PHASES .....</b>	<b>91</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>93</b>
<b>6.1. FORMALISME THERMODYNAMIQUE .....</b>	<b>94</b>
6.1.1. DESCRIPTION DU MODELE THERMODYNAMIQUE POUR UN SYSTEME TERNAIRE.....	94
6.1.1.1. <i>Modèle de Flory-Huggins.....</i>	<i>94</i>
6.1.1.2. <i>Modèle de Flory-Huggins modifié.....</i>	<i>95</i>
6.1.2. CRITERE D'EQUILIBRE ENTRE PHASES:.....	98
6.1.2.1. <i>Courbe binodale.....</i>	<i>98</i>
6.1.1.2. <i>Courbe spinodale .....</i>	<i>99</i>
6.1.3. APPROCHE THERMODYNAMIQUE POUR LE CALCUL DES EQUILIBRES DE PHASES .....	100
6.1.3.1. FORMULATION DU PROBLEME .....	100
6.1.3.2. <i>Méthode de calcul des équilibre de phases dite du plan tangent.....</i>	<i>102</i>
6.1.3.3 Extension de la méthode du plan tangent.....	105
6.1.3.4. <i>Présentation de la méthode de calcul proposée .....</i>	<i>105</i>
6.1.3.2. <i>Algorithme.....</i>	<i>108</i>
6.1.3.3. <i>Application de la Méthode.....</i>	<i>110</i>
<b>6.2. ETUDE EXPERIMENTALE DE L'APPARITION DE PHASES DANS LE SYSTEME HUILE – POLYMERE – SOLVANT.....</b>	<b>112</b>
6.2.1. TEST DE SOLUBILITE DE DIFFERENTS MELANGES BINAIRES .....	112
6.2.2. ETUDE DU SYSTEME TERNAIRE .....	112
6.2.2.1. <i>Protocole opératoire .....</i>	<i>112</i>
6.2.2.2. <i>Analyse des échantillons.....</i>	<i>113</i>
6.2.2.2.1. Etude de la morphologie des phases.....	113
6.2.2.2.2. Détermination de la Composition des Phases Coëxistantes.....	115
<b>6.3. CALCUL DES PARAMETRES D'INTERACTION.....</b>	<b>117</b>
6.3.1. CALCUL DU PARAMETRE D'INTERACTION BINAIRE SOLVANT/HUILE ET SOLVANT/ POLYMERE A PARTIR DES PARAMETRES DE SOLUBILITE .....	117
6.3.2. DETERMINATION DU PARAMETRE D'INTERACTION BINAIRE POLYMERE/HUILE A PARTIR DE LA THEORIE DE FLORY-REHNER .....	119
6.3.3 APPLICATION DE LA METHODE DE CALCUL DEVELOPEE AU SYSTEME ACETATE D'ETHYLE /PCL / LABRAFAC .....	120
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>121</b>
<b>CHAPITRE 7.....</b>	<b>123</b>
<b>REPRESENTATION DE LA FORMATION DES NANOPARTICULES PAR UN PROCESSUS PUREMENT DIFFUSIF.....</b>	<b>123</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>125</b>
<b>7.1. MODELISATION .....</b>	<b>125</b>
7.1.2. A L'INTERIEUR DE LA NANOCAPSULE .....	127
7.1.2.1 <i>Bilan de matière .....</i>	<i>127</i>
7.1.2.2. <i>Changement de repère.....</i>	<i>128</i>
7.1.2.3. <i>Modèle de diffusion .....</i>	<i>129</i>
7.1.2. A L'EXTERIEUR DE LA NANOCAPSULE.....	131
7.1.3. LA VITESSE DE LA VARIATION DU RAYON DE LA NANOCAPSULE.....	133
7.1.4. CONDITIONS AUX LIMITES .....	134
<b>7.2. METHODES DE REDUCTION DES SYSTEMES EDP .....</b>	<b>136</b>
7.2.1. METHODES DE RESOLUTION NUMERIQUE .....	136
7.2.1.1. <i>Les méthodes d'approximation d'équation.....</i>	<i>137</i>
7.2.1.2. <i>Les Méthodes d'approximation de solution.....</i>	<i>137</i>

7.2.1.3 Méthodes des volumes finis .....	138
7.2.1.3.1. Application de la méthode des volumes finis .....	138
7.2.1.4. Méthode des collocations orthogonale .....	142
7.2.1.4.1. Application de la méthode des collocations orthogonales .....	143
7.2.1.5. Simulation et comparaison .....	143
<b>DISCUSSION .....</b>	<b>151</b>
<b>7.3 APPLICATION A LA FORMATION DES NANOCAPSULES .....</b>	<b>152</b>
7.3.1 PARAMETRES CINETIQUES .....	152
7.3.1.2 Estimation des coefficients de diffusion.....	152
7.3.1.2 Estimation du coefficient de transfert de matière.....	153
7.3.2 PRESENTATION DES PROPRIETES PHYSIQUES DU SYSTEME ETUDIE .....	153
7.3.3 PARAMETRES THERMODYNAMIQUES .....	154
7.3.4 PRISE EN COMPTE DE LA SEPARATION DE PHASE PAR LE BIAIS DU COEFFICIENT DE DIFFUSION .....	154
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>164</b>
<b>CHAPITRE 8.....</b>	<b>167</b>
<b>COUPLAGE DE LA DIFFUSION ET DE LA SEPARATION DE PHASES .....</b>	<b>167</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>169</b>
<b>8.1. COUPLAGE DE LA DIFFUSION ET DE LA SEPARATION DE PHASES DECRITE PAR MINIMISATION DE L'ENERGIE LIBRE DE GIBBS .....</b>	<b>169</b>
8.1.1. METHODOLOGIE.....	169
8.1.2 METHODE DE CALCUL .....	170
8.1.3 DEVELOPPEMENT DE LA METHODE POUR UN SYSTEME TERNAIRE .....	171
<b>8.2 SIMULATIONS .....</b>	<b>174</b>
8.2.1. CAS D'UNE SOLUTION TRIPHASIQUE, DIPHASIQUE ET MONOPHASIQUE .....	174
8.2.2. APPLICATION A LA FORMATION DES NANOCAPSULES .....	180
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>189</b>
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>191</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>195</b>

# **INTRODUCTION GENERALE**

De nos jours les nanosciences et les nanotechnologies sont un secteur stratégique essentiel, en croissance rapide, avec un énorme potentiel de développement économique. Ce secteur est en effet porteur d'une évolution industrielle majeure, celle des nanotechnologies, qui permet d'organiser la matière à l'échelle de l'atome. Les applications sont considérables dans tous les domaines : santé, matériaux, agroalimentaire...

Dans le domaine de la santé, l'innovation est le développement de systèmes médicamenteux complexes de taille nanométrique : des nanoparticules qui permettent la délivrance de médicaments à des doses moins toxiques en raison de leur ciblage privilégié.

Les recherches développées dans ce domaine sont essentiellement basées sur l'étude expérimentale des procédés d'encapsulation (procédés conduisant à l'inclusion de substances au sein d'un matériau support). Même si une partie de ces recherches consiste en la mise au point de techniques de caractérisation de ces systèmes (taille, forme, état de surface, stabilité,...), une très faible proportion s'intéresse à la représentation mathématique de ces procédés.

Pourtant, l'étude et la modélisation des procédés d'encapsulation pourraient apporter des réponses nouvelles à des questions essentielles à la synthèse de nanoparticules telles que la structure interne du système. Pour cela il serait intéressant de disposer de modèles capables de décrire la dynamique d'évolution de ces systèmes et les phénomènes mis en jeu à des échelles nanoscopiques. Cette connaissance accrue permettrait de bien maîtriser les procédés de synthèse et d'améliorer la qualité des produits.

C'est pourquoi nous avons décidé de nous intéresser à la modélisation et à la simulation des procédés de nanoencapsulation. Le procédé choisi dans cette étude est le procédé de nanoencapsulation batch par émulsion-diffusion, une des techniques les plus utilisées au niveau industriel et présentant un intérêt particulier pour le domaine pharmaceutique, du fait qu'elle fait intervenir des solvants relativement peu toxiques comme l'acétate d'éthyle.

Dans ce procédé une solution de polymère initialement homogène devient thermodynamiquement instable sous l'effet d'un gradient de concentration et la phase initiale se sépare en une phase continue riche en polymère qui entoure une phase dispersée riche en non solvant.

Pour modéliser ce processus nous proposons un modèle qui couple la description de la séparation de phases et le transfert de matière multiconstituant. L'approche choisie repose sur le concept d'équilibre local. Dans ce modèle, la séparation de phases est traitée localement en utilisant la méthode du plan tangent [Michelsen et al 1982]. Cette méthode permet de tester la stabilité d'un petit volume  $dV$  donné, et en cas d'instabilité, de calculer le nombre et la composition des phases dans ce volume. En ce qui concerne le transfert de matière dans chaque volume, les équations de bilan de matière, de flux de transfert et d'équilibre thermodynamique sont établies. Les flux de transfert de tous les constituants sont décrits par le modèle de diffusion développé par Fornasiero [Fornasiero et al, 2005]. L'interphase est représentée par un modèle de film, dans lequel l'équilibre thermodynamique est admis.

L'écriture d'un tel modèle fait intervenir plusieurs disciplines : la physico-chimie des polymères, le transfert de matière multiconstituant, la thermodynamique hors équilibre, l'analyse numérique et l'optimisation. Les thématiques abordées dans ce travail sont variées et ont été développées selon les trois axes suivants :

- ✓ la séparation de phases dans une solution de polymère (processus instantané),
- ✓ le transfert de matière multiconstituant (aspect dynamique),
- ✓ le couplage de ces deux phénomènes.

## **Organisation du manuscrit**

Organisée en huit chapitres, cette thèse passe progressivement d'une présentation théorique de la problématique, où les différents phénomènes observés sont étudiés, à une proposition de représentation numérique de ces phénomènes. L'un des aspects importants de ce travail est son application pratique et concrète, qui a pour origine à la fois l'étude théorique des différents phénomènes observés, la validation expérimentale de ces observations et enfin la représentation mathématique de chacune de ces observations. Par conséquent le plan que nous avons adopté pour cette thèse est le suivant :

Le chapitre 1 sera consacré à la présentation des principaux systèmes d'encapsulation, leurs propriétés ainsi que l'intérêt qu'ils représentent au niveau industriel.

Le chapitre 2 est un rappel de la thermodynamique d'équilibre et de la séparation de phases pour des systèmes de polymères. Dans ce chapitre nous abordons la notion d'équilibre thermodynamique. Nous allons aussi introduire les concepts et les outils nécessaires pour l'analyse de l'équilibre thermodynamique et les conditions d'équilibre pour un système isotherme et isobare. Ensuite nous discutons, les concepts liés à l'équilibre entre phases. Et enfin nous rappelons la théorie de Flory-Huggins et les phénomènes de séparation de phases dans une solution de polymère.

Bien que les concepts développés dans ce chapitre permettent de décrire les états d'équilibre d'un système, ils ne donnent pas d'information sur l'évolution de ce système avec le temps (l'évolution dynamique). C'est pourquoi nous proposons d'étudier dans le chapitre 3 la thermodynamique hors équilibre. Dans ce chapitre nous montrons qu'il existe deux types d'équations de base qui permettent de décrire les processus irréversibles, les relations phénoménologiques qui donnent les flux en fonction des forces thermodynamiques et les équations de bilan. Dans le cas de la diffusion, l'écriture des relations phénoménologiques passe par la définition des lois de diffusion. Pour cela nous allons procéder dans le chapitre 4 à une étude bibliographique des différents modèles utilisés pour représenter la diffusion dans des systèmes multiconstituants et en particulier dans des solutions de polymères. Le modèle de diffusion choisi est celui établi récemment par Fornasiero et al. [Fornasiero, 2005] pour une solution de polymère. Ce modèle est en fait l'adaptation de la loi de Stefan-Maxwell à des solutions de polymères.

Finalement, cette étude montre qu'il n'existe aucun modèle général qui permette de représenter l'apparition de phases dans un système ouvert. En effet dans la littérature, l'aspect cinétique des phénomènes de démixtion d'un système instable encore appelé « la

décomposition spinodale », est parfaitement décrit par la théorie de Cahn-Hilliard dans le cas d'un système fermé. Pour un système ouvert les modèles sont peu nombreux et ne permettent pas de décrire la dynamique en entier. D'où notre objectif principal : écrire un modèle complet qui puisse décrire la séparation de phases couplée au transfert de matière pour un système ouvert.

Notre contribution à la modélisation de la formation des nanocapsules est décrite dans la seconde partie de ce document.

Dans cette partie, nous commençons dans le chapitre 5 par une étude expérimentale du procédé d'émulsion diffusion afin de justifier de manière concrète la modélisation que nous proposons.

Une série d'expériences a été réalisée afin d'explicitier et de comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la formation des nanocapsules. Dans la première série d'expériences, nous montrons la diminution de la taille des nanocapsules induite par la diffusion du solvant. La deuxième série d'expériences permet de visualiser par microscopie électronique à transmission l'empreinte des nanocapsules afin d'avoir une idée de leur structure interne. Ces expériences sont réalisées en continu pour illustrer le mécanisme de la formation des nanocapsules de manière dynamique.

Le chapitre 6 est voué à l'étude de la séparation de phases par une application directe des concepts thermodynamiques développés au chapitre 2. Dans la première partie de ce chapitre nous proposons une nouvelle approche pour modéliser l'équilibre de phases. Dans cette approche, un algorithme génétique est couplé avec un algorithme de gradient afin de calculer la composition des phases à l'équilibre. La deuxième partie du chapitre 6 est une étude expérimentale du système ternaire {polymère, solvant, non- solvant}.

Dans le chapitre 7 nous présentons le modèle de transfert de matière. Ce modèle prend en compte l'interface mobile de la nanocapsule. La discrétisation spatiale du modèle est traitée par deux méthodes de discrétisation, les collocations orthogonales et les volumes finis. Nous discutons ensuite de l'influence de la méthode de discrétisation sur les résultats de simulation. Dans la deuxième partie de ce chapitre nous appliquons les modèles développés afin de décrire la formation des nanocapsules, cette application met en œuvre la formation des nanocapsules par un mécanisme purement diffusif. Nous montrons que la formation des nanocapsules ou des nanosphères dépend de la composition de départ. Dans les deux cas l'apparition de la phase polymérique est décrite par la dépendance du coefficient de diffusion du polymère dans le solvant et le non solvant avec la fraction volumique du polymère. Nous montrerons que dans les deux cas cette dépendance est décrite par deux équations différentes. Le modèle développé dans ce chapitre permet de décrire l'apparition de la phase polymérique, cependant ce modèle est incapable de décrire la séparation de phases dans le cas d'un système fortement hors équilibre. C'est dans cet objectif que dans le chapitre 8 nous allons coupler ce modèle de transfert et le modèle de séparation de phases décrit dans le chapitre 6.

Ce chapitre est l'aboutissement de ce travail propose une contribution à la modélisation de la séparation de phases couplée au transfert de matière dans le cas d'un système ouvert.







# **CHAPITRE 1**

## **PROCEDES D'ENCAPSULATION : GENERALITES**

<b><u>INTRODUCTION</u></b> .....	<b>9</b>
<b><u>1.1. LES SYSTEMES D'ENCAPSULATION</u></b> .....	<b>9</b>
<u>1.1.1. DEFINITION</u> .....	9
<u>1.1.2. INTERET</u> .....	10
<u>1.1.3. TAILLE</u> .....	11
<b><u>1.2. METHODES DE PREPARATION DES NANOPARTICULES</u></b> .....	<b>12</b>
<u>1.2.1. METHODES DE FABRICATION DES NANOPARTICULES A PARTIR DE MONOMERES</u> .....	12
<u>1.2.1.1. Polymérisation interfaciale</u> .....	12
<u>1.2.1.2. Polymérisation en émulsion</u> .....	13
<u>1.2.1.3. Polymérisation en dispersion</u> .....	13
<u>1.2.1.4. Polymérisation en suspension</u> .....	13
<u>1.2.2. METHODES DE FABRICATION DES NANOPARTICULES A PARTIR DE MACROMOLECULES OU DE POLYMERES</u> .....	14
<u>1.2.2.1 Salting out (relargage)</u> .....	14
<u>1.2.2.2. Nanoprécipitation (déplacement de solvant)</u> .....	15
<u>1.2.2.3. Emulsion-diffusion de solvant</u> .....	16
<b><u>1.3. LES APPLICATIONS INDUSTRIELLES DE L'ENCAPSULATION :</u></b> .....	<b>17</b>
<b><u>CONCLUSION</u></b> .....	<b>18</b>

## Introduction

L'objectif de ce chapitre est de donner une revue bibliographique sur l'encapsulation, plus particulièrement sur les systèmes et les procédés d'encapsulation ainsi que leurs applications industrielles.

La microencapsulation regroupe l'ensemble des technologies qui permettent la préparation de microparticules individualisées, constituées d'un matériau enrobant contenant un principe actif.

Cette encapsulation consiste à créer une membrane, qui isole le principe actif du milieu environnant et le protège ainsi efficacement de tout facteur dégradant tels que:

- la radiation lumineuse ou thermique,
- l'agression chimique,
- l'incompatibilité avec d'autres produits.

Au moment de la rupture de la membrane, l'activité du principe actif, soudain révélée, est optimale. Elle est préservée, intacte et concentrée au moment où le produit est en contact direct avec sa cible.

Les microparticules présentent une taille comprise entre environ 1 et 1000  $\mu\text{m}$  et contiennent typiquement entre 5 et 90 % (en masse) de matières actives. Les principes actifs sont d'origines très variées :

- des principes actifs pharmaceutiques,
- des actifs cosmétiques,
- des additifs alimentaires,
- des produits phytosanitaires,
- des essences parfumées,
- des micro-organismes,
- des cellules,
- des catalyseurs de réaction chimique
- ...

Les matériaux enrobant sont des polymères d'origine naturelle ou synthétique, ou des lipides.

## 1.1. Les systèmes d'encapsulation

### 1.1.1. Définition

Les systèmes d'encapsulation présentent une grande variété de structures internes. En fonction de leur structure, ils sont classés en deux grands types :

- les systèmes matriciels (microsphères),
- les systèmes vésiculaires (microcapsules).

Les microsphères sont des particules sphériques constituées d'une matrice polymérique dans laquelle le principe actif est dispersé ou adsorbé (Figure 1.1: (b)).

Les microcapsules sont des systèmes réservoirs composés d'une enveloppe polymérique continue entourant un cœur liquide (huileux ou aqueux) (Figure 1.1:(a)). Le principe actif des capsules est généralement un solide, un liquide ou parfois un gaz. Il peut être dissous dans la cavité interne ou la constituer, être finement dispersé dans l'enveloppe du polymère ou se trouver à la fois dans la cavité centrale et dans la matrice des polymères [Arshady, 1999], [Benita, 1996].

L'avantage principal des microcapsules par rapport aux microsphères est leur grande capacité d'encapsulation, ce qui permet d'atteindre des rapports actifs/polymère très élevés. Les microcapsules sont par contre plus fragiles et moins stables.

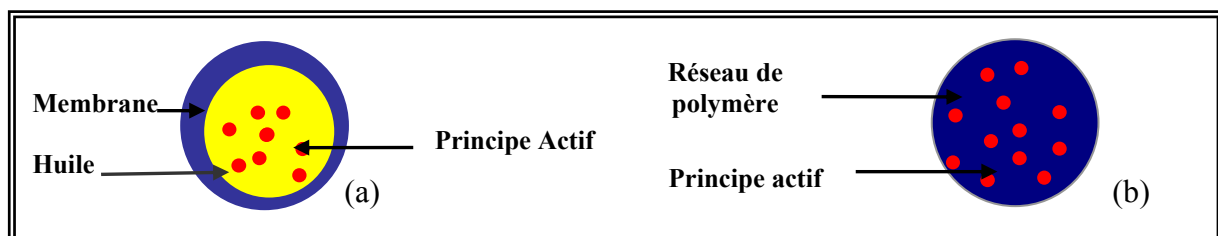


Figure 1. 1 : (a) Microcapsule, (b): Microsphère

La première application des particules date des années quarante. Elle concerne le domaine de la papeterie avec le papier autocopiant sans carbone ou des microparticules obtenues par polymérisation ou coacervation complexe ont été utilisées. Ce sont les plus anciens vecteurs obtenus, ces microparticules ont un diamètre moyen compris généralement entre 3 et 800  $\mu\text{m}$ . Ensuite, pour des raisons de meilleure stabilité et pour des applications pharmaceutiques par voie parentérale, de nouveaux vecteurs de type colloïdal ( $< 1 \mu\text{m}$ ) telles que les nanoparticules ont été développées.

Les nanoparticules attirent de plus en plus d'intérêt dans le domaine pharmaceutique, grâce à leur taille submicronique qui permet d'avoir :

- une administration parentérale et en particulier intraveineuse, sans passer ainsi par le système digestif,
- un meilleur ciblage et une grande surface d'échange, ce qui facilite l'adsorption en surface sur les membranes cellulaires
- une amélioration de la libération des actifs.

### 1.1.2. Intérêt

Les intérêts majeurs de ces systèmes d'encapsulation sont liés à leur nature particulière, leur structure chimique [Arshady, 1999], leurs propriétés et leur fonction d'usage.

Au niveau industriel, l'encapsulation est mise en œuvre pour :

- assurer la protection contre une dégradation due à l'environnement (oxygène, lumière, humidité),
- permettre une diminution de toxicité des actifs,
- permettre un isolement des actifs incompatibles au sein d'une même forme médicamenteuse,
- assurer la compatibilité et la stabilisation d'une matière active dans une formulation,
- réaliser une mise en forme adaptée,
- améliorer la présentation d'un produit pour faciliter le dosage, le transport, l'utilisation,
- masquer un goût ou une odeur.

L'encapsulation permet aussi d'avoir une libération contrôlée du principe actif, et une orientation spécifique de ce dernier vers la cible à traiter. Les conséquences sont alors respectivement la possibilité :

- de maîtriser le profil de la libération d'une matière active pour obtenir un effet prolongé,
- d'augmenter l'efficacité du traitement en diminuant les doses nécessaires et par conséquent les risques d'effets secondaires [Richard et Benoît, 2000].

### 1.1.3. Taille

Les systèmes d'encapsulation sont constitués d'une distribution de taille centrée sur une taille moyenne qui varie de quelques nanomètres à un millimètre.

Les principaux facteurs affectant la taille moyenne des particules sont des facteurs de composition et des facteurs liés au procédé de fabrication [Finch, 1993].

Les paramètres de composition sont :

- la proportion de solide dans la phase organique,
- la nature et le volume de solvant ajouté,
- la viscosité de la phase organique et de la phase aqueuse,
- le type et la concentration de tensioactif,
- la quantité de phase organique et de phase aqueuse,
- la concentration en huile dans les nanocapsules,
- la concentration initiale en monomère ou en polymère.

Les paramètres physico-chimiques du procédé sont:

- le profil de température et de pH pendant la production,
- la configuration du réacteur,
- le type d'agitateur,
- la vitesse et la puissance d'agitation,
- la technique de fabrication.

Dans la suite de ce document, nous allons nous concentrer sur les nanoparticules et en particulier les méthodes de préparation des nanocapsules dont nous parlerons dans la section suivante.

## 1.2. Méthodes de préparation des nanoparticules

Un grand nombre de méthodes existe pour obtenir des systèmes nanoparticulaires. Ces méthodes présentent un grand intérêt actuellement pour de nombreux domaines d'application comme les peintures, la cosmétologie et la pharmacie.

Ces méthodes peuvent être classées en deux catégories :

- ✓ des méthodes qui utilisent des monomères
- ✓ des méthodes qui utilisent des polymères

### 1.2.1. Méthodes de fabrication des nanoparticules à partir de monomères

#### 1.2.1.1. Polymérisation interfaciale

Les méthodes interfaciales consistent à préparer des capsules en mettant en contact une phase dispersée contenant le principe actif et un ou plusieurs monomères avec une autre phase (non miscible à la première) contenant un ou plusieurs autres monomères susceptibles de réagir avec le(s) premier(s) pour donner un polymère. Lors de la mise en contact des deux phases, les monomères réagissent et polymérisent à l'interface des phases pour créer une membrane polymérique autour du principe actif liquide (Figure 1.2). Il est également possible d'obtenir des nanocapsules en appliquant l'émulsification spontanée à la polymérisation interfaciale [Montasser et al., 2000].

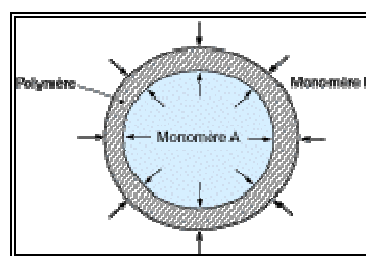


Figure 1. 2: Mécanisme de la polymérisation interfaciale

La polymérisation interfaciale se fait selon deux mécanismes connus qui sont la polyaddition interfaciale [Arnedo, 1988] et la polycondensation interfaciale [Richard et Benoit, 2000].

Les avantages de ces méthodes interfaciales sont leur facilité, leur rapidité et l'efficacité d'encapsulation (voisin de 100% pour les produits lipophiles). Leurs inconvénients sont :

- la présence de résidus monomères, oligomère ou réactifs,

- les interactions possibles entre le principe actif et les monomères utilisés pour former la membrane,
- la solubilité de la matière active dans les solvants organiques ou la phase aqueuse, qui peut limiter le taux d'encapsulation [Al Khouri et al., 1986].

Enfin, l'utilisation d'un solvant organique en phase externe entraîne un coût important pour son élimination et son remplacement par l'eau.

### 1.2.1.2. Polymérisation en émulsion

Les procédés de polymérisation en milieu dispersé comprennent, généralement, deux phases successives : une première phase de nucléation des particules, suivie par une phase de croissance.

Pour une polymérisation en émulsion, une émulsion des monomères en phase aqueuse est réalisée avant polymérisation. La taille des gouttelettes d'émulsion est voisine de 1 à 10  $\mu\text{m}$ . La matière active est dispersée ou solubilisée dans les monomères avant formation de l'émulsion.

L'initiateur de la polymérisation (anion, cation, radical ou agent irradiant) soluble dans le milieu, et non dans le monomère va activer les monomères dissous. Ces derniers réagissent en donnant des oligomères qui seront soit absorbés par les micelles de monomères soit entourés par le monomère dissous ou par les molécules de tensioactifs.

On a ainsi la formation de nucléides stables (premières particules). Ensuite, ces nucléides de polymères stabilisés par les tensioactifs deviennent le lieu principal de polymérisation par absorption de nouveaux oligomères et de monomères présents dans le milieu. Les particules (nucléi) croissent jusqu'à consommation complète des monomères [Arshady, 1999].

Le principe actif est dispersé ou solubilisé dans les monomères avant la formation de l'émulsion.

### 1.2.1.3. Polymérisation en dispersion

Pour la polymérisation en dispersion, les monomères ne sont pas émulsionnés dans la phase continue. Cette polymérisation est caractérisée par une nucléation en phase homogène, les monomères et la matière active étant initialement solubilisés dans la phase continue. Lorsqu'ils ont atteint une longueur critique, les oligomères formés dans cette phase précipitent pour donner des agrégats qui sont stabilisés par des molécules tensioactives ajoutées dans la phase continue. Ces agrégats constituent les nucléi qui deviennent les lieux de croissance des particules finales de polymère.

### 1.2.1.4. Polymérisation en suspension

Elle peut être réalisée à partir d'une émulsion huile/eau (H/E) ou eau /huile (E/H) ou par dilution d'une émulsion H/E.



L'initiateur est soluble dans le monomère et les deux composés sont insolubles dans le milieu de polymérisation. La phase contenant le monomère est mise en suspension dans une phase agitée contenant un stabilisant. La polymérisation est initiée par la température (20-100°C). Les microgouttes de monomères sont directement transformées en microsphères de polymère [Arshady et Ledwith, 1993].

## 1.2.2. Méthodes de fabrication des nanoparticules à partir de macromolécules ou de polymères

### 1.2.2.1 Salting out (relargage)

La méthode du salting out est basée sur la préparation d'une émulsion H/E en ajoutant une solution aqueuse d'électrolytes saturée (chlorure de magnésium, chlorure de sodium, chlorure de calcium, acétate de magnésium, ou saccharose comme non électrolyte) contenant un stabilisant (alcool polyvinylique, polyvinylpyrrolidone ou hydroxyéthylcellulose) dans une solution acétonique de polymères [Allemann et al., 1992].

La saturation de la solution aqueuse en acétone empêche la diffusion de celui-ci de la phase organique vers la phase aqueuse. Après l'obtention de l'émulsion H/E, une quantité suffisante d'eau est ajoutée pour permettre par dilution une diffusion complète de l'acétone vers la phase aqueuse, induisant la formation de nanosphères (Figure 1.3). Le solvant et l'agent de relargage sont ensuite éliminés par ultrafiltration tangentielle et lavage.

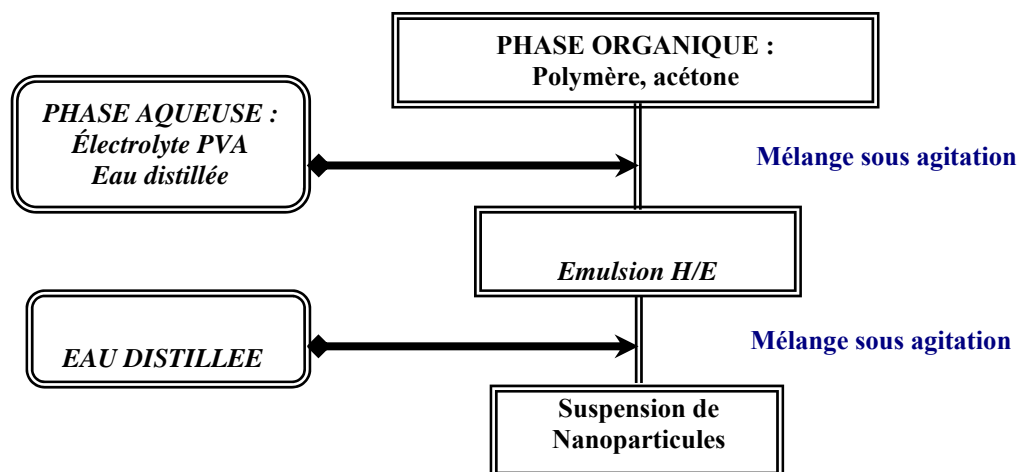


Figure 1. 3: Salting out (relargage)

Les polymères utilisés dans cette technique sont l'AcétoPhtalate de Cellulose (CAP), les copolymères d'acide méthacrylique (Eudragit E et S), l'éthylcellulose et l'acide (D,L poly lactique).

Cette technique d'obtention de nanosphères présente l'avantage de ne pas utiliser de solvants chlorés [Allemann et al., 1992]. De grandes quantités de principes actifs peuvent être incorporées au polymère et les rendements d'encapsulation sont satisfaisants.

Cependant des difficultés sont rencontrées avec cette méthode comme l'emploi d'agents stabilisants (PVA) non acceptés pour l'administration intraveineuse et l'emploi de sels pas toujours compatibles avec les principes actifs et les stabilisants. Ces principes actifs doivent être solubles dans l'acétone et les sels utilisés pour saturer la phase aqueuse doivent permettre une séparation de phase avant précipitation.

### 1.2.2.2. Nanoprécipitation (déplacement de solvant)

Cette technique développée et brevetée par Fessi et al. [Fessi, 1992] consiste à l'introduction d'une phase polymérique constituée de polymères en solution dans un liquide S1, dans un milieu précipitant constitué d'une solution de tensioactifs dans un liquide S2. Le liquide S2 est totalement miscible à S1 mais non miscible au polymère (Figure 1.4). La précipitation du polymère est immédiate. L'étape finale consiste à éliminer le solvant volatil par évaporation sous pression réduite. La taille des particules dépend du type de polymère utilisé [Fessi et al., 1986].

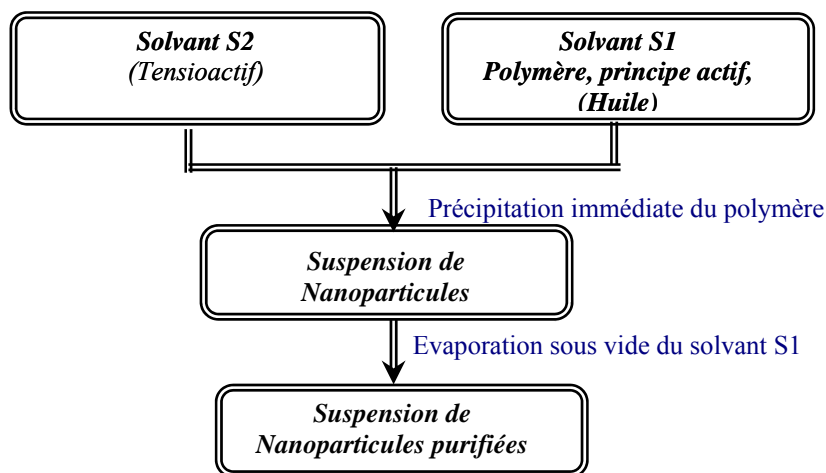


Figure 1. 4 : Nanoprécipitation

Les nanoparticules sont formées instantanément par diffusion rapide du solvant. Le mécanisme de formation des nanoparticules est expliqué par les turbulences interfaciales générées durant le déplacement de solvant.

L'introduction d'un quatrième composé de nature huileuse (en faible quantité) permet d'obtenir des nanocapsules. Le composé huileux non toxique doit être miscible avec le solvant du polymère et le principe actif, mais non miscible avec le polymère et avec le mélange solvant/non solvant.

Le procédé de nanoprécipitation permet d'obtenir des nanocapsules ou des nanosphères, à partir d'un grand nombre de polymères synthétiques (acryliques, vinyliques, polyesters) ou hémisynthétiques (cellulosiques).

Les conditions à respecter pour obtenir des nanoparticules sont la miscibilité mutuelle et totale entre le solvant (S1) et le non solvant (S2), et le bon choix du système polymère/solvant/non solvant. Le mélange des deux solvants doit être un non solvant du polymère. Il est possible d'utiliser soit deux phases organiques, soit deux phases aqueuses, soit une phase aqueuse et une phase organique dans la mesure où les conditions de solubilité, d'insolubilité et de miscibilité sont remplies [Fessi et al., 1986].

Les avantages de cette méthode sont :

- la faible concentration, qui peut être nulle, des tensioactifs utilisés,
- la rapidité de la méthode,
- sa simplicité de mise en œuvre,
- sa capacité à être transposable du laboratoire à l'échelle industrielle [Fessi et al., 1986].

Cette méthode permet d'encapsuler dans les nanosphères des principes actifs lipophiles mais aussi hydrophiles, ainsi que des molécules sensibles à la dénaturation thermique.

L'inconvénient de cette méthode est la faible efficacité d'encapsulation des principes actifs hydrophiles (protéines, peptides) [Allemann et al., 1993], [Verrechia et al., 1995]. De plus, il est difficile de choisir le bon mélange principe actif/polymère/solvant/non solvant pour obtenir une forte encapsulation. Comme pour d'autres méthodes de préparation de nanoparticules à partir de polymères préformés, l'élimination totale du solvant peut poser des problèmes [Leroux et al., 1995]. Cependant, en utilisant des polymères carboxylés comme les Eudragit S dont la solubilité en phase aqueuse dépend du pH de cette dernière, Fessi et al. [Fessi, 1986] ont obtenu des particules colloïdales par simple addition d'une phase aqueuse alcaline contenant le polymère dans un milieu acide.

Chang et al. [Chang, 1989], Bodmeier et Mc Ginity [Bodmeier et Mc Ginity 1987] ont décrit une méthode similaire à celle de Fessi pour préparer des nanosphères sans tensioactif en utilisant des copolymères acryliques portant des groupements ammoniums quaternaires. Ces polymères autoémulsionnants sont sensibles au pH [Benita, 1996].

### 1.2.2.3. Emulsion-diffusion de solvant

Cette méthode brevetée par Quintanar et al. [Quintanar, 1997] est un intermédiaire entre le salting-out et la nanoprécipitation. Contrairement au salting-out, cette méthode permet de préparer des nanocapsules [Quintanar et al., 1998]. Elle utilise un solvant organique partiellement miscible à l'eau (propylène carbonate, alcool benzylique, acétate d'éthyle) au lieu d'un sel pour saturer la phase aqueuse de l'émulsion H/E.

Le principe est illustré par la figure 1.5 La méthode d'émulsion-diffusion est basée sur des phénomènes de diffusion de solvant pour provoquer l'insolubilisation d'un polymère. Une phase organique et une phase aqueuse sont préparées. La phase aqueuse saturée en solvant contient le tensioactif alors que la phase organique saturée en eau contient le polymère, l'huile et le principe actif. Le tensioactif est un agent stabilisant qui sert à éviter la coalescence durant la diffusion du solvant [Quintanar et al., 1998]. La phase organique est dispersée dans la phase aqueuse à l'aide d'une forte agitation. Après la préparation de cette émulsion H/E, l'addition d'eau au système induit la diffusion du solvant de la phase dispersée

vers la phase aqueuse continue, ce qui conduit à la formation immédiate des nanoparticules. Le solvant, selon son point d'ébullition, peut être éliminé par évaporation sous vide ou filtration tangentielle.

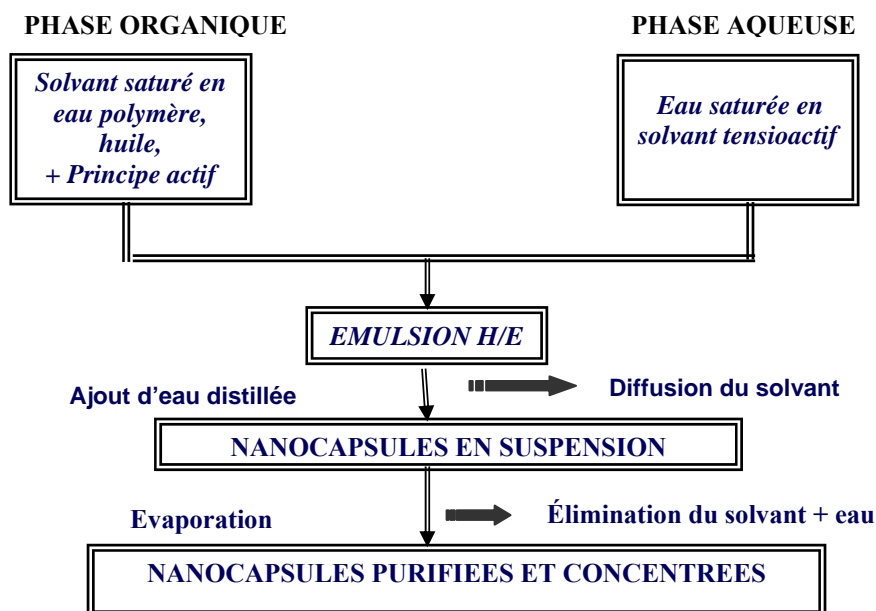


Figure 1. 5: Méthode de préparation des NC par émulsion-diffusion de solvant

Les avantages de la méthode de Quintanar et al. [Quintanar, 1996] reposent sur l'utilisation de solvants organiques acceptables pour la voie parentérale, sur les rendements élevés d'encapsulation des principes actifs lipophiles, la reproductibilité et la facilité industrielle de la technique.

Les inconvénients de cette méthode sont les grands volumes d'eau à éliminer et l'instabilité éventuelle des principes actifs dans la phase aqueuse saturée durant l'émulsification.

### 1.3. Les applications industrielles de l'encapsulation :

Pour finir, nous donnons une liste des applications industrielle majeure de ces procédés pour donner une idée des enjeux que représente cette formulation dans l'avenir.

La première application industrielle a été la mise au point du papier autocopiant sans carbone, inventé par NCR (National Cash Register Company) il y a une cinquantaine d'années, aux Etats-Unis [Thies, 1999].

Par la suite l'encapsulation s'est appliquée à d'autres secteurs.

- ✓ **Dans la pharmacie** : l'encapsulation répond à un besoin de vectorisation. La vectorisation est une opération visant à moduler et si possible à totalement maîtriser la

distribution d'une substance active, en l'associant à un système approprié appelé vecteur [Puisieux et al., 1989]. Le vecteur doit être capable de véhiculer une molécule d'intérêt biologique en modifiant la distribution tissulaire et/ou cellulaire ou l'interaction avec les cibles, tant in-vivo qu'ex-vivo.

- ✓ **Dans la cosmétique** : l'encapsulation de principes actifs hydrophiles ou lipophiles (vitamines, huiles essentielles, agents hydratants) permet de les protéger, de les libérer lentement, de les faire pénétrer, ou de les vectoriser vers leurs cible.
- ✓ **Dans l'imprimerie** : l'encapsulation permet d'emprisonner dans des microsphères étanches diverses substances qui peuvent être incorporées dans des vernis d'imprimerie ou dans des mélanges aqueux. Ces substances sont de l'encre, des parfums, des arômes et des odeurs.
- ✓ **Dans le textile** : des tissus avec une odeur persistante ou un principe actif cosmétique se déposant sur la peau ont été développés. D'autres applications sont étudiées, par exemple les répulsifs pour insectes, les colorants, les vitamines, les antimicrobiens et les matériaux à changement de phase.
- ✓ **Dans l'agroalimentaire** : dans le domaine de l'aromatisation, l'encapsulation permet d'améliorer la performance des principes actifs (saveur d'un aliment, son odeur, valeur nutritive ou conservation), comme les vitamines, les acides gras essentiels et les arômes. Ainsi, l'encapsulation d'enzymes par des matières grasses du lait permet leur incorporation dans des fromages afin d'en améliorer la saveur.
- ✓ **En phytosanitaire** : l'encapsulation est utilisée pour les plantes. En agriculture, l'encapsulation des pesticides est largement étudiée [Bachtsi et Kiparissides, 1996]. Elle permet de protéger physiquement et chimiquement les principes actifs et autorise une utilisation rationnelle et en plus faible quantité de ces produits grâce à une libération contrôlée.
- ✓ **Dans la plasturgie** : la formulation des plastiques, dans le domaine de l'automobile permet l'obtention de nouvelles propriétés par l'incorporation de polymères dans d'autres matières plastiques.

## Conclusion

La recherche bibliographique présentée dans ce chapitre, nous a permis de définir les principaux systèmes d'encapsulation, leurs propriétés ainsi que l'intérêt qu'ils représentent au niveau industriel.

Dans cette étude on a aussi étudié les différentes méthodes de nanoencapsulation. Ces méthodes peuvent être classées en deux catégories

- ✓ des méthodes qui utilisent des monomères,
- ✓ des méthodes qui utilisent des polymères,

Parmi toutes les méthode d'encapsulation présentées, nous avons choisi de modéliser la méthode d'émulsion-diffusion de solvant, méthode inventée par Quintanar Querrero et brevetée par l'Université Lyon 1 en 1997 [Quintanar et al., 1997].

Cette technique a été choisie car c'est une des techniques les plus utilisées au niveau industriel et qui présente un grand intérêt dans le domaine pharmaceutique, du fait qu'elle fait intervenir des solvants relativement peu toxiques comme l'acétate d'éthyle.

En outre, la diversité et la complexité des phénomènes couverts par le procédé d'encapsulation par émulsion-diffusion, en font un champ d'expérimentation et de recherche particulièrement intéressant et peuvent nous aider à mieux maîtriser d'autres procédés d'encapsulation ou des procédés de fabrication des membranes polymériques.

Avant d'entamer la modélisation de ce procédé, nous allons commencer par une étude bibliographique afin de définir les concepts théoriques des différents phénomènes qui contribuent à la formation des nanocapsules et de fournir des repères pour une meilleure représentation de ces phénomènes.

En effet plusieurs phénomènes peuvent concourir à la formation des nanocapsules. Dans notre étude nous supposons que la formation des nanocapsules dépend des phénomènes de diffusion et de séparation de phases. L'objectif des trois chapitres qui suivent sera donc de mettre l'accent sur l'aspect théorique de ces phénomènes.



## **CHAPITRE 2**

# **THERMODYNAMIQUE DE L'EQUILIBRE**



<b><u>INTRODUCTION</u></b> .....	<b>23</b>
<b><u>2.1. PRINCIPES THERMODYNAMIQUES MIS EN JEU</u></b> .....	<b>23</b>
2.1.1. NOTION D'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE [PAPON, 1990] .....	23
2.1.2. SYSTEME, ETAT D'UN SYSTEME ET HYPOTHESE DE L'ETAT D'EQUILIBRE LOCAL .....	23
2.1.2.1. <i>Conditions d'équilibre</i> .....	24
2.1.2.1.1. Les potentiels thermodynamiques.....	24
2.1.2.1.2. Introduction du potentiel chimique.....	25
2.1.2.1.3. Conditions d'équilibre thermodynamique .....	27
2.1.2.2. <i>Equilibre dans un mélange hétérogène</i> : .....	27
2.1.2.2.1. Calculs de l'énergie libre de Gibbs.....	27
2.1.2.2.2. Conditions d'équilibre entre phases.....	28
2.1.3. CALCUL DES GRANDEURS MOLAIRES PARTIELLES EN PHASE HOMOGENE .....	29
2.1.3.1. <i>Relation de Gibbs-Duhem</i> .....	29
2.1.3.2. <i>Calculs des grandeurs molaires partielles en fonction des grandeurs totales spécifiques</i> .....	30
<b><u>2.2. MODELES D'ENTHALPIE LIBRE D'EXCES</u></b> .....	<b>31</b>
2.2.1. LE MODELE DE FLORY-HUGGINS.....	31
2.2.2. SEPARATION DE PHASE DANS LE CAS BINAIRE .....	34
2.2.3. EXTRAPOLATION AU MELANGE TERNAIRE.....	38
<b><u>2.3. CALCUL DES EQUILIBRES DE PHASES</u></b> .....	<b>39</b>
<b><u>CONCLUSION</u></b> .....	<b>40</b>

## Introduction

Le travail mené dans cette thèse nécessite une étude approfondie et une bonne connaissance des propriétés thermodynamiques des systèmes multiconstituants en équilibre et hors équilibre.

Dans la première partie de ce chapitre nous allons donner les définitions et les outils nécessaires pour la compréhension du problème de l'équilibre thermodynamique.

La 2<sup>ème</sup> partie de ce chapitre est un rappel succinct de la thermodynamique des polymères et de la séparation de phases dans des systèmes polymériques.

## 2.1. Principes thermodynamiques mis en jeu

### 2.1.1. Notion d'équilibre thermodynamique [Papon, 1990]

La notion d'équilibre est fondamentale en thermodynamique car elle permet de caractériser les phases, ou les états, d'un système : il est en effet nécessaire de déterminer si un état d'un système va persister dans des conditions thermodynamiques données (en présence ou en l'absence de perturbations) ou, autrement dit, s'il est stable ou non. Ceci doit permettre, en particulier, de prévoir les changements d'état ou de phase.

Un système est dans un état d'équilibre s'il ne présente aucune tendance non compensée à un changement d'état. Et il est dans un état de non équilibre si un changement d'état peut survenir spontanément, induit par des perturbations finies ou infinitésimales imposées au système. Cet équilibre sera stable si, lorsqu'on perturbe le système à partir d'un état d'équilibre initial, celui-ci retourne à cet état initial lorsque la perturbation a cessé.

Cette définition d'équilibre ne peut pas être appliquée à tous les systèmes en raison de l'exigence supplémentaire d'uniformité. Dans le cas d'un système hétérogène, des zones d'équilibre (sous systèmes en équilibre) peuvent exister à l'intérieur du système bien que celui-ci ne soit pas à l'équilibre. Cette difficulté peut être contournée en ayant recours à l'hypothèse de l'équilibre local.

### 2.1.2. Système, état d'un système et hypothèse de l'état d'équilibre local

Le système étudié est constitué par un ensemble de phases (ou une seule phase) contenant un ou plusieurs constituants, le tout placé dans un récipient avec paroi. Ce système est dit fermé ou ouvert selon que des échanges de matière sont possibles ou non.

L'état d'un système est défini par l'ensemble des valeurs de toutes les propriétés mesurables de ce système et, par conséquent, de toutes les propriétés définies à partir de celles-ci. Ces propriétés peuvent être extensives ou intensives :

- Les variables extensives, proportionnelles à la masse du système, sont additives, (la masse, la quantité de matière, le volume...),
- Les variables intensives indépendantes de la quantité de matière contenue dans le système sont caractéristiques du comportement interne des constituants, (la température, la pression ...).

La définition de l'état d'un système suppose que les grandeurs caractéristiques du système soient définies (ou théoriquement accessibles) à tout instant et en tout point du système. Ceci n'est pas évident pour des évolutions rapides. Cette difficulté peut être évitée en adoptant l'hypothèse de l'état local (qui n'implique pas l'uniformité). On suppose qu'à tout instant, les grandeurs caractéristiques ont localement les mêmes expressions que dans une configuration d'équilibre, ce qui signifie que les temps nécessaires aux changements d'état locaux sont négligeables devant les durées caractéristiques de l'évolution globale du système.

### 2.1.2.1. Conditions d'équilibre

Avant de parler des conditions d'équilibre, on va introduire la notion de potentiel thermodynamique. Ces fonctions sont cruciales pour la compréhension de l'équilibre thermodynamique d'un système et de sa stabilité. Elles permettent de juger de la possibilité ou de l'impossibilité d'une transformation, selon la nature des contraintes qui sont maintenues au cours de cette transformation.

#### 2.1.2.1.1. Les potentiels thermodynamiques

Un potentiel thermodynamique est une fonction thermodynamique  $X$  dépendant des variables d'état du système et permettant de donner le sens d'évolution spontanée possible de ce système tel que  $X$  diminue lors de l'évolution du système et soit minimum à l'équilibre.

Suivant les contraintes de chaque problème, le potentiel thermodynamique approprié est différent. Ainsi ils existent quatre potentiels thermodynamiques : l'énergie interne  $U$ , l'enthalpie  $H$ , l'énergie libre de Helmholtz  $F$  et l'énergie libre de Gibbs  $G$ .

L'énergie interne traduit la somme des énergies microscopiques du système (énergie cinétique, énergie de cohésion intermoléculaire, énergie de cohésion interatomique...). Etant donnée la complexité des interactions au niveau microscopique, il est difficile, voire impossible de calculer sa valeur, néanmoins, on peut calculer sa variation grâce au premier principe de la thermodynamique.

La variation de l'énergie interne d'un système fermé de composition fixe est équivalente à la somme des quantités d'énergies échangées sous forme de chaleur et de travail, avec le milieu extérieur.

Dans le cas d'une transformation réversible cette variation d'énergie s'écrit :

$$dU(S, V) = TdS - PdV \quad \text{EQ 2.1}$$

L'équation 2.1 met en évidence l'intérêt que présente l'utilisation des variables d'état  $S$  et  $V$  pour représenter mathématiquement la fonction d'énergie interne  $U$ . La forme canonique de l'énergie interne  $U$  est donc  $U = U(S, V)$ ,  $S$  et  $V$  en sont les variables canoniques.

À partir de cette relation, on peut définir, trois fonctions, transformées de Legendre de l'énergie interne. Ces nouvelles fonctions contiennent la même information que l'énergie interne, et sont équivalentes d'un point de vue thermodynamique.

$$F(T, V) = U - TS$$

$$H(S, P) = U + PV$$

$$G(T, P) = U + PV - TS = H - TS$$

Avec

$F$  : l'énergie libre (ou potentiel de Helmholtz) ( $J$ ).

$G$  : l'enthalpie libre (ou fonction de Gibbs ou énergie libre de Gibbs) ( $J$ ).

$H$  : l'enthalpie ( $J$ ).

$U$  : l'énergie interne ( $J$ ).

$S$  : l'entropie ( $J/K$ ).

$T$  : la température ( $K$ ).

$V$  : le volume ( $m^3$ ).

Ces fonctions sont minimales à l'équilibre lorsque deux variables d'état simplement mesurables choisies parmi  $P$ ,  $T$ ,  $V$  et  $S$  sont fixes:

$F$  est minimum à  $T$  et  $V$  fixés.

$G$  est minimum à  $T$  et  $P$  fixés.

$U$  est minimum à  $S$  et  $V$  fixés.

$H$  est minimum à  $S$  et  $P$  fixés.

Ces deux derniers potentiels n'ont pas d'intérêt pratique car il est difficile d'opérer à entropie constante. En revanche,  $F$  et  $G$  correspondent à des situations où l'on fixe des variables d'état mesurables telles que  $P$ ,  $V$  et  $T$

### 2.1.2.1.2. Introduction du potentiel chimique

Les relations précédentes pour les potentiels thermodynamiques sont vraies pour un système composé fermé de composition fixe. Supposons que ce ne soit plus le cas, on doit alors introduire de nouvelles variables : les nombres de moles  $n_i$  de chaque espèce moléculaire ( $i$ ) présente dans le système qui sont susceptibles de varier.

La différentielle de l'énergie interne s'écrit alors toujours dans le cas d'une évolution réversible :

$$dU(S, V, n_1, \dots, n_{N_c}) = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$\mu_i$  ( $J/mol$ ) est le potentiel chimique de l'espèce ( $i$ ). Cette fonction apparaît être la variable conjuguée du nombre de moles  $n_i$  : c'est une grandeur intensive qui joue un rôle dans le transfert de la matière au sein d'un système, ou entre systèmes, analogue à celui de la température dans le transfert de chaleur.

Le potentiel chimique décrit la variation de l'énergie interne ( $dU$ ) en réponse à l'ajout d'une quantité infinitésimale d'un constituant  $i$  ( $dn_i$ ) pour  $S$  et  $V$  constants.

On peut réécrire les formes différentielles pour les potentiels thermodynamiques  $F$ ,  $G$  et  $H$  :

$$dF = d(U - TS) = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dG = d(U + PV - TS) = -SdT - VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dH = d(U + PV) = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

D'où les différentes relations donnant  $\mu_i$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{n_j, S, P} \quad \mu_i = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{n_j, T, V} \quad \mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{n_j, T, P}$$

Dans le cas d'un système de composition variable, la composition du système devient aussi une variable d'état au même titre que la température et la pression.

À pression et à température constante, la fonction  $G$  fournit alors un critère d'équilibre et de spontanéité qui permet d'étudier l'évolution des systèmes.

Pour une transformation réversible la différentielle  $dG = 0$  ou la variation  $\Delta G = 0$ , aucune modification des variables du système n'a lieu, le système est en état d'équilibre thermodynamique.

Pour une transformation irréversible,  $dG < 0$  ou  $\Delta G < 0$ , le système peut évoluer spontanément.

Dans le cas où  $dG > 0$ , le système ne peut plus évoluer spontanément dans le sens considéré pour la transformation sans apport d'énergie de l'extérieur.

En d'autres termes, lors d'une transformation spontanée, l'énergie libre de Gibbs diminue ( $dG < 0$ ) jusqu'à une valeur minimum de  $G$  qui correspond à  $dG = 0$  où l'équilibre est alors atteint. Les expressions ci-dessus expliquent pourquoi on peut observer des processus spontanés ayant des changements d'énergie aussi bien positifs que négatifs. À température et pression constante, ni l'énergie ni l'entropie ne gouvernent seuls le sens spontané d'un phénomène. C'est la compensation énergie-entropie, exprimée dans la fonction énergie libre  $G$ , qui est le facteur essentiel de ce phénomène.

### Remarque :

Bien que la fonction  $G$  permette de prévoir le sens d'évolution spontanée d'un système, elle ne peut pas décrire l'aspect cinétique de la transformation. Dans le cas de la séparation de phases par exemple, cette cinétique est décrite par deux phénomènes, la décomposition spinodale [Cahn J W, 1968] dans le cas d'un système instable et la nucléation pour un système métastable.

**2.1.2.1.3. Conditions d'équilibre thermodynamique**

Les conditions de stabilité concernent les dérivées secondes de la fonction  $G$  (ou des autres potentiels thermodynamiques) et traduisent le fait que la forme quadratique  $\partial^2 G / \partial n_i^2$  est positive lors des échanges internes locaux de chaleur, de volume et de matière. À ces échanges internes locaux correspondent respectivement les fluctuations locales de température, de densité et de potentiel chimique. Toutes ces fluctuations doivent rester stables et réversibles. L'équilibre thermodynamique représente donc une moyenne statistique d'états microscopiques en fluctuation et qui reste stable lorsqu'elle est prise sur un intervalle fini de temps. Les conditions de stabilité s'expriment par trois inégalités qui doivent être simultanément satisfaites :

$$dG = 0$$

$$\frac{\partial T}{\partial S} \geq 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial P}{\partial V} \leq 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \geq 0 \quad \text{ou} \quad \frac{\partial^2 G}{\partial n_i^2} \geq 0$$

**2.1.2.2. Equilibre dans un mélange hétérogène :****2.1.2.2.1. Calculs de l'énergie libre de Gibbs**

Pour un système homogène à pression et à température constantes, l'énergie libre de Gibbs, prend la forme suivante :

$$G = \sum_i \mu_i n_i$$

Supposons maintenant que le système soit hétérogène et constitué de phases homogènes (des solides, des liquides, des gaz), nous pouvons généraliser la forme de  $G$  en posant

$$G = \sum_{i,j} \mu_i^j n_i^j \quad \text{EQ 2.2}$$

Où

$\mu_i^j$  désigne le potentiel chimique du constituant  $i$  dans la phase  $j$  ( $J/mol$ ).

$n_i^j$  est le nombre de moles de  $i$  dans la phase  $j$  ( $mol$ ).

$$\text{Avec } n_i = \sum_j n_i^j$$

$dG$  s'écrit alors en sommant sur tous les constituants ( $i = 1, \dots, Nc$ ) et sur les toutes les phases ( $j = 1, \dots, Np$ ).

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i,j} \mu_i^j d n_i^j$$

$T$  et  $P$  sont la température et la pression du système

La condition d'équilibre s'écrit:

$$dG(T, P, n_1, \dots, n_{N_c}) = 0$$

A pression et à température constantes,  $G$  ne varie que par rapport au nombre de moles. Dans ce cas on écrit :

$$dG = \sum_{i,j} \mu_i^j d n_i^j = 0 \quad \text{EQ 2.3}$$

Le calcul d'équilibre pour un système hétérogène revient à rechercher les conditions d'équilibres entre les phases présentes dans ce système.

### 2.1.2.2.2. Conditions d'équilibre entre phases

L'enthalpie libre molaire partielle est le potentiel qui régit les échanges de matière entre phases, ainsi que les transformations chimiques, de même que la température et la pression sont les potentiels correspondant respectivement aux échanges thermiques et aux variations de volume [Vidal, 1997].

Prenons l'exemple d'un système fermé biphasique où la quantité  $dn_i$  de l'espèce  $i$  passe de la phase 1 à la phase 2 sans aucun autre changement dans les compositions de phases. Dans ce cas on peut écrire :

$$\begin{aligned} dn_i^1 + dn_i^2 &= 0 \\ -dn_i^1 &= dn_i^2 \end{aligned}$$

Dans ce cas la variation totale de l'énergie libre de Gibbs s'écrit

$$dG = dG^1 + dG^2$$

Avec  $G^1$  et  $G^2$  sont les enthalpies libres des deux phases du système à la même température  $T$  et sous la même pression  $P$ .

Les variations élémentaires de l'enthalpie libre de chaque phase sont liées aux potentiels chimiques de chaque constituant dans chaque phase selon l'équation 2.3:

$$dG = \sum_i \mu_i^1 dn_i^1 + \sum_i \mu_i^2 dn_i^2 = 0$$

Et compte tenu de la relation exprimant le bilan de matière :

$$dG = \sum_i (\mu_i^1 - \mu_i^2) dn_i^1 = 0$$

Or les transferts de matière étant indépendants, on peut conclure que :

$$\mu_i^1 - \mu_i^2 = 0$$

Cette condition se généralise bien entendu au cas où le système se répartit entre plusieurs phases. Dans ce cas on a

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^{Np} \quad \text{EQ 2.4}$$

L'équilibre entre phases se caractérise donc par l'égalité des potentiels chimiques de tous les constituants dans toutes les phases, et par conséquent par l'absence de tout transfert de matière entre ces phases.

C'est toute la théorie des diagrammes d'équilibre de phases et la modélisation des équilibres entre phases qui reposent sur ce résultat. Dans la pratique, la mise en équation de cette propriété nécessite de subdiviser le système complet en autant de sous-systèmes que de phases présentes ou susceptibles d'apparaître au sein du système. Ainsi, chaque phase est traitée mathématiquement comme un système thermodynamique qui sera modélisé par un formalisme approprié, dans une seconde étape, on écrira toutes les conditions d'équilibre thermodynamique entre les divers sous-systèmes monophasés.

### 2.1.3. Calcul des grandeurs molaires partielles en phase homogène

L'objectif de ce calcul est de pouvoir transposer les méthodes appliquées aux corps purs à des systèmes multiconstituants en déduisant les propriétés d'un mélange à partir de celles de ces constituants à l'état pur.

Les grandeurs molaires partielles constituent la contribution effective du constituant aux propriétés du mélange et à ce titre elles dépendent en tout premier lieu de la nature du constituant. Cependant elles représentent également « la réponse du milieu » à l'addition de ce constituant et donc elles sont liées à la nature des autres constituants et à la composition du mélange. Elles sont aussi fonction de la température et de la pression [Vidal, 1997].

#### 2.1.3.1. Relation de Gibbs-Duhem

Dans le cas d'un système monophasique, la relation de Gibbs-Duhem s'écrit :

$$\left(\frac{\partial \zeta}{\partial T}\right)_{P, x_i} dT + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial P}\right)_{P, x_i} dP = \sum_{i=1}^{Nc} x_i d\bar{\zeta}_i \quad \text{EQ 2.5}$$

Avec  $\zeta$  la grandeur totale spécifique de la grandeur extensive  $X$ ,  $\zeta = X/n_t$ ,  $n_t$  est le nombre de moles total et  $x_i$  est la fraction molaire de l'espèce  $i$ .



Cette relation traduit le fait que, dans un système uniforme, les grandeurs molaires partielles  $\bar{\zeta}_i$ , dérivées d'une grandeur d'état extensive donnée, ne constituent pas un ensemble de variables intensives indépendantes.

La relation de Gibbs-Duhem constitue une contrainte absolue dans la modélisation des propriétés thermodynamiques des systèmes uniformes. A température et pression constantes, il vient :

$$\sum_{i=1}^c x_i d\bar{\zeta}_i = 0 \quad \text{EQ 2. 6}$$

Les définitions introduites et les propriétés qui en découlent étant posées, nous pouvons introduire et calculer les grandeurs molaires partielles.

### 2.1.3.2. Calculs des grandeurs molaires partielles en fonction des grandeurs totales spécifiques

Soit  $\zeta$  une grandeur totale spécifique, ce dernier est fonction des fractions molaires. On a donc  $\zeta = f(x_1, x_2, \dots, x_{Nc})$  ;

Avec  $Nc$  est le nombre des constituants et  $x_1, \dots, x_{Nc}$  leurs fractions molaires.

Le bilan de matière nous permet d'écrire

$$\sum_{i=1}^{Nc} x_i = 1 \Rightarrow \zeta = f(x_1, \dots, x_{Nc-1})$$

Dans ce cas tout potentiel thermodynamique peut s'écrire comme suit :

$$\bar{\zeta}_i = \zeta + \left( \frac{\partial \zeta}{\partial x_i} \right)_{T,P,x_{j \neq i}} - \sum_{j=1}^{Nc-1} x_j \left( \frac{\partial \zeta}{\partial x_j} \right)_{T,P,x_{j \neq j}}$$

En appliquant cette équation à l'énergie libre de Gibbs on trouve le potentiel chimique

$$\mu_i = \left( g_m + \left( \frac{\partial g_m}{\partial x_i} \right)_{T,P,x_{j \neq i}} - \sum_{j=1}^{Nc-1} x_j \left( \frac{\partial g_m}{\partial x_j} \right)_{T,P,x_{j \neq j}} \right) \quad \text{EQ 2. 7}$$

Avec  $g_m = f(x_1, \dots, x_{Nc-1})$  est l'énergie libre molaire partielle.

De même le potentiel chimique du constituant  $Nc$  s'écrit

$$\mu_{Nc} = g_m - \sum_{j=1}^{Nc-1} x_j \left( \frac{\partial g_m}{\partial x_j} \right)_{T,P,x_{j \neq j}} \quad \text{EQ 2. 8}$$

Après avoir défini les grandeurs molaires partielles, qui sont indispensables pour la caractérisation d'un mélange, il serait intéressant de donner quelques modèles d'enthalpie libre d'excès qui sont adoptés pour prédire ces propriétés.

En effet les valeurs de l'énergie libre de Gibbs ne sont pas connues, ce sont les différences d'énergie libre de Gibbs des mélanges qui sont exprimées par rapport à un état de référence commun. Un usage commode consiste à prendre comme état de référence un mélange idéal dans lequel le potentiel chimique du constituant référence est représenté par une fonction  $RT \ln(x_i)$ . L'écart à l'idéalité est exprimé par une énergie libre de Gibbs (ou une enthalpie libre d'excès) ou par un coefficient d'activité (NRTL, UNIQUAC, UNIFAC, ...).

Pour exprimer l'écart à l'idéalité par une enthalpie libre d'excès, notre choix s'est porté sur le modèle de Flory-Huggins. Ce modèle décrit la déviation à l'idéalité dans le cas d'un mélange contenant des composés de volume molaire très différents. Particulièrement dans le cas des solutions de polymères qui font l'objet de notre étude.

## 2.2. Modèles d'enthalpie libre d'excès

### 2.2.1. Le modèle de Flory-Huggins

Pour plus de simplicité dans la suite du document, nous ne traiterons que le cas binaire pour l'étendre ensuite au cas ternaire.

Contrairement aux mélanges de petites molécules, les solutions de polymère présentent une nette déviation par rapport à l'idéalité représentée par la loi de Raoult, d'autant plus importante que la masse molaire du polymère est élevée.

En effet pour une solution idéale, l'énergie de Gibbs de mélange est calculée en faisant l'hypothèse que les molécules, de tailles identiques, n'interagissent pas entre elles. Cette hypothèse ne peut pas être adoptée dans le cas des solutions de polymères.

Selon Flory [Flory, 1942] et Huggins [Huggins, 1941, 1942], ces écarts à l'idéalité sont d'origine entropique, et correspondent aux possibilités de répartition des molécules de polymères dans un réseau tridimensionnel (la théorie du réseau).

Considérons un système binaire constitué de  $N_{m2}$  molécules de polymère et de  $N_{m1}$  molécules de solvant. Chaque molécule de solvant occupe une cellule du réseau tandis que les macromolécules de polymères occupent plusieurs cellules adjacentes. Le polymère est considéré comme étant composé de chaînes flexibles. Les chaînes flexibles sont composées de  $r$  segments mobiles d'une taille équivalente à celle d'une molécule de solvant. Le mélange occupera donc  $N_{m1} + rN_{m2}$  sites.

L'entropie de ce mélange est évaluée en dénombrant le nombre possible de conformations prises par une première chaîne (séquence de  $r$  segments linéairement reliés) dans le réseau vide. Les macromolécules sont ajoutées une à une au réseau et le nombre de conformations accessibles par chacune d'elles est calculé en tenant compte de la perte d'entropie provenant d'un choix de plus en plus restreint de cellules non occupées. Les molécules de solvant complètent le réseau donnant ainsi une représentation très schématique d'une solution de polymère (figure 2.1) dont l'entropie de mélange,  $\Delta S_M$ , d'origine purement combinatoire, s'écrit pour une mole:

$$\Delta S_M = -\frac{R}{N_A} \left( N_{m1} \ln \frac{N_{m1}}{N_{m1} + rN_{m2}} + N_{m2} \ln \frac{rN_{m2}}{N_{m1} + rN_{m2}} \right)$$

Avec :

$$R = 8,314 \text{ J/mol/K.}$$

$$N_A = 6,025 \cdot 10^{23} \text{ atomes/mol.}$$

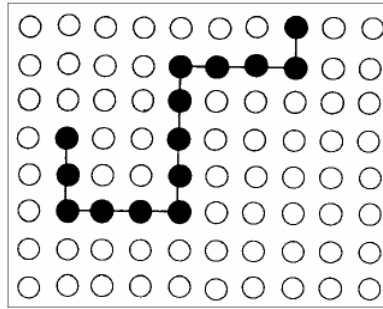


Figure 2. 1: Schéma de l'arrangement des molécules solvant-polymère

Chaque site correspond à un même volume, avec  $r = \frac{v_m^2}{v_m^1}$  en supposant que le volume d'excès est nul et les fractions volumiques sont alors égales à :

$$\phi_1 = \frac{N_{m1} v_m^1}{N_{m1} v_m^1 + v_m^2 N_{m2}} = \frac{N_{m1}}{N_{m1} + rN_{m2}} \quad \text{et} \quad \phi_2 = \frac{N_{m2} v_m^2}{N_{m1} v_m^1 + v_m^2 N_{m2}} = \frac{N_{m2} r}{N_{m1} + rN_{m2}}$$

$v_m^1$  et  $v_m^2$  sont respectivement les volumes molaires du solvant et du polymère.

L'entropie de mélange  $\Delta S_M$  (J/K) pour une mole est donc :

$$\Delta S_M = -R(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2)$$

Cette expression diffère de l'entropie de mélange de la solution idéale, qui s'écrit pour une mole :

$$\Delta S_M^{id} = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$

La différence entre ces deux expressions donne l'entropie d'excès

$$\Delta S_M^E = -\left( n_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + n_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} \right) \quad \text{EQ 2.9}$$

Cette nouvelle expression de l'entropie de mélange ne constitue qu'un élément dans l'évaluation des déviations à l'idéalité. Flory et Huggins complètent leur traitement en supposant que le mélange favorise des contacts solvant polymère au détriment des contacts solvant-solvant et polymère-polymère. L'enthalpie de mélange,  $\Delta H_M$  provient de la formation de la totalité des hétérocontacts dans la solution. Un segment profite de  $p - 2$  cellules pour établir un contact solvant-segment et si on introduit la probabilité ( $\phi_1$ ) pour qu'une de ces cellules soit effectivement occupée par une molécule de solvant et qui correspond aussi à la fraction volumique du constituant 1, l'enthalpie de mélange pour une mole  $\Delta H_M$  s'écrit donc :

$$\Delta H_M = \Delta W(p-2)rN_{m2}\phi_1 = RT\chi_{12}rn_2\phi_1 = RT\chi_{12}n_1\phi_2 \quad \text{EQ 2. 10}$$

$\Delta W$  : est le changement d'énergie créée par hétérocontacts (contact entre des molécules de types différents).

$p$  : est le nombre de coordination ou nombre de voisins les plus proches ( $p = 6$  dans un réseau cubique).

$\chi_{12}$  : est le paramètre d'interaction solvant-polymère de Flory-Huggins qui traduit le Bilan énergétique des interactions. Il s'écrit comme suit :

$$\chi_{12} = \frac{p}{2RT}(2E_{12} - E_{11} - E_{22})$$

$E_{11}$ ,  $E_{22}$ ,  $E_{12}$  respectivement les énergies de liaison entre les molécules de polymères, de solvant et de polymère-solvant.

Pour une mole, l'enthalpie libre du mélange est :

$$\Delta H_M = RT\chi_{12}x_1\phi_2$$

L'enthalpie libre d'un mélange polymère-solvant définie par les fractions volumiques  $\phi_1$  et  $\phi_2$ , et dont le nombre de mole total est  $n_{tot}$  s'écrit

$$\Delta G_M = RT(n_1 \ln(\phi_1) + n_2 \ln(1 - \phi_1) + \chi_{12}n_1(1 - \phi_1)) \quad \text{Avec } n_1 + n_2 = n_t \quad \text{EQ 2. 11}$$

En introduisant les volumes molaires on peut écrire

$$\frac{\Delta G_M}{V_t} = RT\left(\frac{\phi_1 \ln(\phi_1)}{v_m^1} + \frac{(1 - \phi_1) \ln(1 - \phi_1)}{v_m^2} + \frac{\chi_{12}\phi_1(1 - \phi_1)}{v_m^1}\right) \quad \text{EQ 2. 12}$$

Avec  $V_t$  le volume totale ( $m^3$ )

Et si on introduit  $r$  on trouve :

$$\frac{\Delta G_M v_1^m}{V_t RT} = (\phi_1 \ln(\phi_1) + \frac{(1 - \phi_1) \ln(1 - \phi_1)}{r} + \chi_{12} \phi_1 (1 - \phi_1)) \quad \text{EQ 2. 13}$$

En prenant  $r = 1$ , l'équation 2. 13 donne l'expression de l'enthalpie libre de mélange des solutions régulières de petites molécules, concept initialement introduit par Hildebrand et Scott [Hildebrand et Scott, 1964].

L'expression 2.12 peut être généralisée à un mélange de  $N_c$  constituants selon,

$$\Delta G_M = RT \left( \sum_{i=1}^{N_c} n_i \ln(\phi_i) + \sum_{\substack{i=1, j=1 \\ i \neq j}}^{N_c} \chi_{ij} n_i \phi_j \right) \quad \text{EQ 2. 14}$$

Le modèle d'excès est maintenant défini, nous avons l'expression de l'enthalpie libre de mélange. Cette enthalpie libre de mélange est constituée de deux termes, un terme entropique décrivant le nombre d'arrangement des molécules et un terme enthalpique décrivant les interactions entre molécules adjacentes. La séparation de phase est représentable par ce modèle d'excès à cause du terme enthalpique et plus précisément de la valeur du terme d'interaction  $\chi_{ij}$ .

### 2.2.2. Séparation de phase dans le cas binaire

La séparation de phase correspond à une zone d'instabilité ou de métastabilité que fournirait l'étude de l'énergie libre de Gibbs.

Dans un système à l'équilibre, il n'y a pas d'énergie libre excédentaire et par conséquent pas de force motrice susceptible d'initier un changement d'état. Dans ce cas l'énergie est au minimum.

Un système peut subir une transformation de phase s'il est capable de perdre son énergie libre, dans ce cas le mécanisme de transformation dépend largement de l'état initiale de ce système ; s'il est métastable ou instable.

Il est dit instable s'il peut changer d'état en subissant des fluctuations de faible amplitude et de large période, dans ce cas on a décomposition spinodale.

Il est métastable si son état change sous l'effet des fluctuations de grande amplitude et une petite période, c'est le mécanisme de nucléation.

Dans le cas d'une solution de polymère c'est le terme d'interaction qui nous renseigne sur la possibilité d'apparition ou non de nouvelles phases. Il prend des valeurs positives lorsque l'interaction entre le polymère et le solvant nécessite un apport d'énergie ( $E_{12} > 1/2(E_{11} + E_{22})$ ), c'est à dire si cette interaction est répulsive, le mélange est alors endothermique.

En effet la théorie de Flory-Huggins permet de prédire la stabilité des systèmes polymère/solvant à basse température. L'entropie combinatoire  $\Delta S_M$  étant toujours positive,

elle favorise le mélange mais il existe une valeur critique de  $\chi_{\text{crit}}$  au-dessus de laquelle le système devient instable. Les molécules de polymère et de solvant se séparent en deux phases : une riche en polymère et l'autre riche en solvant.

Donc selon la valeur du paramètre d'interaction  $\chi_{ij}$ , ils existent trois allures possibles de la variation de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la composition. Elles correspondent respectivement à une non miscibilité, une miscibilité complète et une miscibilité partielle du polymère dans le solvant (figure 2.2).

Le calcul de la valeur critique  $\chi_{\text{crit}}$  qui correspond à la limite de la stabilité, revient à résoudre l'équation suivante dans le cas binaire :

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial \phi_1^2} \right)_{P,T} = 0$$

On obtient,

$$\chi_{12} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\phi_1} + \frac{1}{r(1-\phi_1)} \right)$$

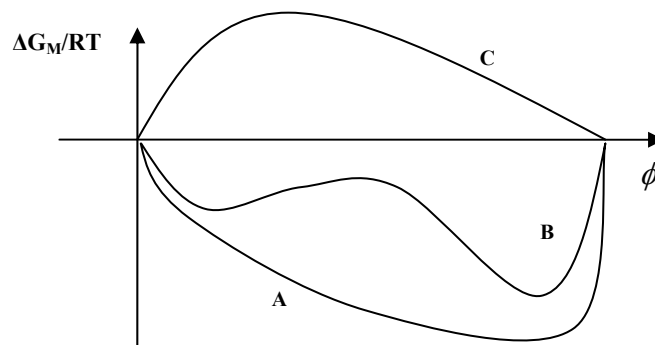


Figure 2. 2 : variation de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la fraction volumique dans le cas d'une miscibilité complète (A) d'une miscibilité partielle (B) et d'une non miscibilité (C)

Dans le cas d'une miscibilité partielle la courbe d'énergie libre de Gibbs contient deux parties : une partie convexe et une partie concave (figure 2.3).

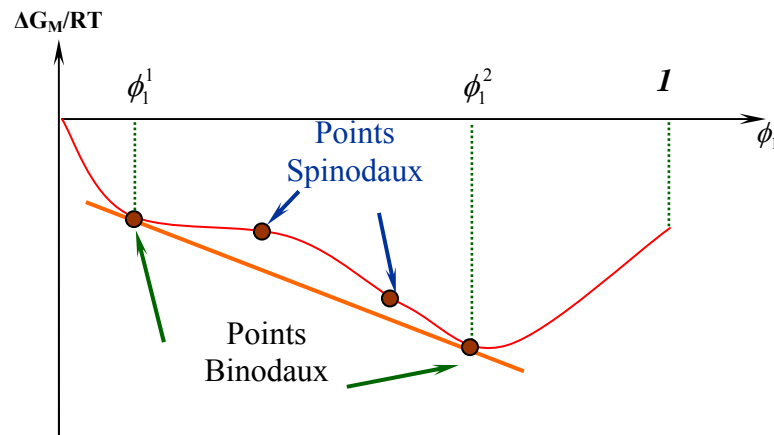


Figure 2. 3 : variation de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la fraction volumique dans le cas d'une miscibilité partielle

La partie concave est délimitée par les points spinodaux. À l'intérieur de ces deux points le système est instable. Il se sépare alors en deux phases isomorphes mais de compositions distinctes, chacune étant située dans l'un des deux domaines de stabilité qui encadrent les deux points spinodaux. C'est ce que l'on appelle une démixtion.

Entre les point spinodaux et les points binodaux le système est métastable : un état métastable est un état qui satisfait toutes les conditions d'équilibre, c'est donc un état d'équilibre thermodynamiquement stable, mais qui s'établit en l'absence d'une phase dont la présence engendrerait un équilibre de plus basse enthalpie libre  $\Delta G_M$ . La raison de l'absence de cette phase est qu'elle germe très difficilement dans le système. Le passage spontané de l'équilibre métastable à l'équilibre stable est possible à chaque instant, imprévisible et irréversible. L'image mécanique de l'équilibre métastable est celui d'une bille accrochée sur une pente dans un creux de la surface (minimum relatif). Si la bille s'extrait de ce trou elle dévalera plus bas, mais elle peut demeurer indéfiniment dans ce minimum relatif.

Un mélange métastable peut donc subir des petites fluctuations en composition sans démixer. Seuls les mécanismes de germination et de croissance permettent de franchir la barrière énergétique qui s'oppose au phénomène de démixtion et expliquent la séparation de phases. En revanche, dans le domaine d'instabilité, les fluctuations en concentration sont stables et le mécanisme de démixtion spinodale se produit spontanément.

Lorsque la température augmente les points binodaux et les points spinodaux se resserrent. Et à une certaine température, appelée température critique de démixtion  $T_{crit}$ , ils se confondent en un seul point où la tangente coupe quatre fois la courbe de Gibbs. Au-dessus de la température critique,  $T > T_{crit}$ , la phase considérée est stable à toute concentration.

Ce point critique correspond au point de co-tangence des courbes spinodale et binodales, il est caractérisé par les expressions :

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial \phi_1^2} \right)_{P,T} = 0 \quad \left( \frac{\partial^3 \Delta G_M}{\partial \phi_1^3} \right)_{P,T} = 0$$

Ce diagramme de phases est défini par la courbe spinodale et la courbe binodale

La courbe binodale correspond à l'égalité des potentiels chimiques des deux constituants du système dans chacune des phases :

$$\mu_1^1 = \mu_1^2 \quad \text{et} \quad \mu_2^1 = \mu_2^2$$

La courbe spinodale correspond à la dérivée seconde nulle:

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial \phi_1^2} \right)_{P,T} = 0$$

Ces deux courbes sont tangentes au point critique de démixtion, de coordonnées  $(\phi_{crit}, \chi_{crit})$  ou  $(\phi_{crit}, T_{crit})$ , défini par les deux conditions

$$\left( \frac{\partial \Delta G_M}{\partial \phi_1} \right)_{P,T} = 0 \quad , \quad \left( \frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial \phi_1^2} \right)_{P,T} = 0 \quad \text{EQ 2.15}$$

$T_{crit}$  et  $\phi_{crit}$  représentent la température et la fraction critiques.  $\chi_{crit}$  Est le paramètre critique de Flory. Des relations 2.15, nous déduisons les coordonnées du point critique.

$$\phi_{crit} = \frac{1}{1 + \sqrt{r}} \quad , \quad \chi_{crit} = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{1}{\sqrt{r}} \right)^2$$

Pour des solutions régulières, où  $r = 1$

$$\phi_{crit} = \frac{1}{2} \quad , \quad \chi_{crit} = 2$$

La miscibilité des polymères varie également en fonction de la température. Il est possible, à partir de la connaissance de l'évolution de  $\chi$  en fonction de la température et de la composition, de construire le diagramme de phases d'un mélange de polymères.



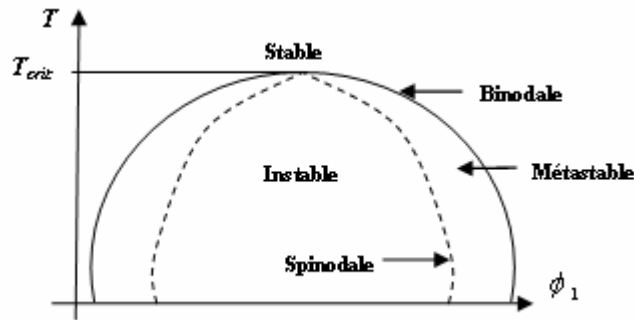


Figure 2. 4 : Diagramme température-composition d'un mélange binaire  
(....) courbe spinodale (—) Binodale

### 2.2.3. Extrapolation au mélange ternaire

Dans le cas du mélange binaire, le traitement de la fonction correspondante à l'enthalpie libre de mélange est relativement simple. La minimisation et les dérivées de cette fonction à une variable nous donne toute les caractéristiques thermodynamiques (binodale, spinodale, séparation de phases, composition des phases) du mélange. Dans le cas d'un mélange ternaire, la caractérisation thermodynamique est plus compliquée car la fonction présente cette fois deux variables et la minimisation devient plus ardue. Pour des mélanges à plus de trois constituants, le traitement devient alors quasiment impossible. Nous nous arrêterons donc à trois constituants et la suite de cet écrit vous montrera déjà le degré de complexité qu'entraîne le passage du système binaire au système ternaire.

Pour les systèmes ternaires (par exemple du type polymère/solvant/non-solvant) (Figure 2.5), la représentation de la fonction d'enthalpie en fonction des fractions volumiques est tridimensionnelle. On peut aussi représenter les équilibres et les phases à l'aide d'un diagramme triangulaire équilatéral sur lequel chaque sommet est relatif à l'un des constituants et chaque coté est relatif à l'un des binaires. Ce diagramme est accompagné d'une courbe de partage qui donne le partage du polymère dans les différentes phases, ceci à une température donnée.

Les zones de miscibilité et de démixtion sont séparées par une courbe binodale. Le calcul des courbes binodales et spinodales et des grandeurs critiques peut être fait à partir de la minimisation de  $\Delta G_M$ .

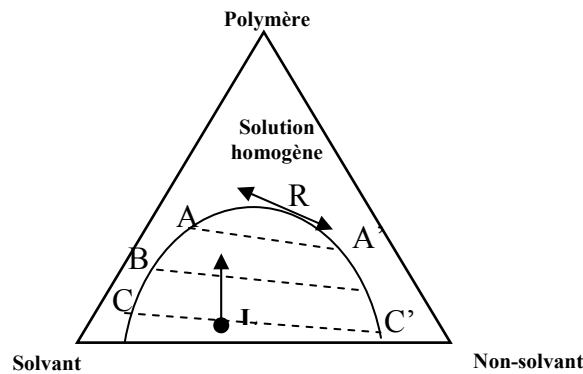


Figure 2. 5: diagramme isotherme Polymère-solvant-non-solvant

Pour l'exemple donné Figure 2.5, à l'intérieur du triangle, apparaît une zone où le mélange se sépare en deux phases : une phase gel et une phase organique. Cette zone d'équilibre à deux phases est délimitée par une binodale marquant la saturation des deux phases. Par exemple, un mélange représenté par le point L se séparera en deux phases. Les phases de compositions C et C' seront en équilibre et le segment CC' est un segment conjugué. En augmentant la concentration en polymère, le point L se déplacera en direction du sommet du triangle et le segment CC' deviendra BB', puis AA', pour éventuellement se terminer en R, le point critique de la binodale. Au delà le mélange est homogène.

### 2.3. Calcul des équilibres de phases

Le calcul d'équilibre de phases et l'analyse de leur stabilité sont indispensables dans beaucoup de procédés chimiques, comme l'extraction, la distillation, etc... L'objectif de ce calcul est de prédire, dans le cas d'un système multiconstituant, le nombre la nature et la composition des phases qui coexistent à l'équilibre.

Le fondement de ce calcul est basé sur le fait qu'un système en équilibre ne peut pas subir des changements d'état à cause de l'absence de toute force motrice capable d'initier ce changement.

Donc l'équilibre calculé à pression et à température données, correspond à un minimum de l'énergie de Gibbs (ou d'une autre fonction potentiel). Pour un système multiphasique il faut prendre en considération chaque constituant dans chacune des phases.

Ce minimum est calculé sous la contrainte de la conservation de la matière du système et de l'absence de toute force motrice capable de provoquer un transfert de matière entre les deux phases. Cette contrainte nous impose l'égalité des potentiels chimiques par rapport à chaque constituant [Baker et al., 1982].

La résolution de ce problème dans le cas binaire revient à chercher la tangente commune aux courbes de l'énergie libre de Gibbs de chaque phase en fonction de sa composition. Sa généralisation pour un système multiconstituant consiste à construire les

plans tangents communs aux surfaces décrites par l'énergie libre de Gibbs. Dans ce cas, on parle d'hyperplan tangent et d'hypersurface de l'énergie de Gibbs.

Ils existent de nombreuses méthodes pour calculer les équilibres entre phases. Parmi elles on trouve la méthode du plan tangent [Michelsen, 1982], la méthode des aires [Eubank et al., 1992], la minimisation de l'énergie libre de Gibbs, la K-valeurs méthode etc...

## Conclusion

Un rappel concernant la thermodynamique des équilibres de phases et de la séparation de phases a été présentée dans ce chapitre.

Dans ce chapitre nous avons introduit les concepts et les outils nécessaires pour étudier l'équilibre thermodynamique. Nous avons aussi donné les conditions d'équilibre pour un système isotherme isobare et les concepts liés à l'équilibre entre phases.

A partir de ces concepts, des méthodes numériques ont été établis afin de calculer les compositions des phases à l'équilibre. Ces méthodes sont toutes basées sur une approche par minimisation de l'énergie libre de Gibbs.

Dans le cas d'un système instable ou métastable, ces méthodes permettent de converger vers la solution physique du problème qui correspond à une séparation de phases. Toutefois elles ne donnent aucune indication sur la cinétique de la séparation de phases.

En effet la thermodynamique de l'équilibre ne prend pas en compte la cinétique nécessaire pour atteindre un équilibre, elle ne renseigne que sur l'apparition ou non des nouvelles phases en fonction de la composition initiale du système et des conditions extérieures qui lui sont imposées sur la composition des phases, sans aucune information sur la morphologie des nouvelles phases qui apparaissent et sur la durée de la séparation des phases.

C'est pourquoi on propose dans le chapitre suivant de présenter l'aspect cinétique et les mécanismes d'évolution vers l'équilibre.

## **CHAPITRE 3**

# **THERMODYNAMIQUE HORS EQUILIBRE : DYNAMIQUE DE L'APPARITION DES PHASES**

<b><u>INTRODUCTION</u></b> .....	<b>43</b>
<b><u>3.1. THERMODYNAMIQUE DES SYSTEMES FORTEMENT HORS EQUILIBRE</u></b> .....	<b>43</b>
<u>3.1.1. FORMALISME DE LA THERMODYNAMIQUE DES PROCESSUS IRREVERSIBLE :</u> .....	45
<u>3.1.1.1. Définition des affinités et flux</u> .....	45
<u>3.1.1.2. Affinités et flux dans un milieu continu avec l'hypothèse de l'équilibre local</u> .....	46
<u>3.1.1.3. Affinité et flux dans un milieu continu</u> .....	46
<u>3.1.1.4. Relations de Réciprocité d'Onsager</u> .....	47
<b><u>3.2. THERMODYNAMIQUE D'EQUILIBRE ET CINETIQUE DES PROCESSUS DE SEPARATION DE PHASES</u></b> .....	<b>47</b>
<u>3.2.1. LE CONCEPT DE LA SPINODALE</u> .....	48
<u>3.2.2. MODELE CINETIQUE DE LA DECOMPOSITION SPINODALE</u> .....	50
<u>3.2.3. ÉNERGIE LIBRE D'UN SYSTEME HETEROGENE</u> .....	50
<u>3.2.5. MODELE CINETIQUE DE LA SEPARATION DE PHASES PAR DECOMPOSITION SPINODALE</u> .....	51
<b><u>CONCLUSION</u></b> .....	<b>53</b>

## Introduction

Les principes de la thermodynamique traditionnelle (thermodynamique d'équilibre), rappelés dans le chapitre précédent, ne portent que sur des états d'équilibre entre lesquels un système peut évoluer sans donner des informations sur l'évolution des processus au cours du temps. Cette évolution qui est irréversible, est régie par deux phénomènes : les transformations énergétiques et le transfert de matière.

En effet, le formalisme de Gibbs développé initialement pour les fluides dont les transformations de phases sont très rapides, n'inclut pas des informations sur les micros ou les nanostructures des phases qui apparaissent ou la distribution spatiale des phases, ni sur la dynamique de leur apparition. Cette dynamique est décrite principalement par deux grandes écoles :

- ✓ l'école de Prigogine pour des systèmes fortement hors équilibre [Nicolis et Prigogine, 1977, Prigogine, 1947 et Haken, 1983],
- ✓ l'école de Cahn Hilliard pour l'équilibre des systèmes concentrés non uniformes [Cahn, 1994, Cahn et Hilliard, 1959, Larche et Cahn, 1985, Hilliard, 1970 et Wang et al., 1991].

Dans ce chapitre nous allons exposer les grandes lignes de ces deux écoles. Ainsi dans la première partie nous allons présenter les principes généraux de la thermodynamique hors équilibre et de la théorie de la thermodynamique des systèmes irréversibles, tandis que la 2<sup>ème</sup> partie sera dédiée à l'étude de la théorie de Cahn Hilliard et de son application pour modéliser les mécanismes de séparation des phases.

### 3.1. Thermodynamique des systèmes fortement hors Equilibre

Les principaux courants de la thermodynamique des systèmes fortement hors équilibre sont la thermodynamique irréversible classique, la thermodynamique irréversible étendue et la thermodynamique rationnelle.

La thermodynamique des processus irréversibles dans sa forme classique (CIT) traite des états et des processus dans les systèmes hors d'équilibre thermodynamique [Defay et Prigogine, 1951; Prigogine, 1957; Prigogine et Defay, 1950...] en se basant sur l'hypothèse de l'équilibre local. Ceci implique que toutes les variables de la thermodynamique d'équilibre ainsi que toutes les relations reliant ces variables d'état restent valides localement et à chaque instant.

En CIT, le système est analysé en sous-systèmes dont chacun est proche de l'équilibre, les transferts entre ces sous-systèmes ne sont pas trop intenses de sorte qu'un équilibre local peut s'établir malgré ces transferts. On définit alors deux échelles de temps : le temps qui caractérise les transferts entre sous-systèmes  $\tau_1$  et celui qui régit les processus microscopiques en jeu à l'intérieur de chaque sous-système  $\tau_2$  appelé temps de relaxation : l'hypothèse de l'équilibre local impose que  $\tau_2$  soit relativement faible devant  $\tau_1$ .

La CIT a été développée en se basant sur les hypothèses suivantes :

- 1) équilibre local,
- 2) un taux de production de l'entropie positif,
- 3) des lois linéaires,
- 4) les coefficients liant les forces généralisées aux flux obéissent à la relation de réciprocité d'Onsager-Casimir [Onsager, 1931 ; Casimir, 1945]

Les limitations de la CIT sont liées principalement à l'hypothèse de l'équilibre local qui la rend inadaptée aux processus très rapide ou ceux loin de l'équilibre thermodynamique ; autrement dit la CIT s'applique seulement aux systèmes au voisinage de l'équilibre.

Le deuxième courant de la thermodynamique hors équilibre est la thermodynamique rationnelle (RT), ce courant a été développé initialement par Truesdell, Coleman, Noll pour élargir le champ d'application de la thermodynamique hors équilibre au-delà des restrictions de la CIT [Truesdell, 1984; Coleman et Gurtin, 1967; Day, 1972; Jou et al., 1996].

La (RT) suppose que le système a une mémoire, autrement dit, à chaque instant les variables s'expriment à partir des valeurs instantanées des variables indépendantes ainsi qu'à leur historique. Ces variables dépendantes s'expriment donc par des équations fonctionnelles.

Pour réduire la représentation de la RT et éviter l'utilisation des équations fonctionnelles, Bridgman [Bridgman, 1943; Kestin, 1992] a proposé d'introduire un paramètre d'état plus large appelé paramètre d'état interne d'où la théorie des variables internes [Maugin and Muschik, 1994; Coleman, 1967; Coleman and Gurtin, 1967; Muschik, 1990; Kestin and Rice, 1970], qui permet d'étendre l'espace de la thermodynamique irréversible classique et celui de la thermodynamique rationnelle.

Physiquement cette variable interne représente la structure microscopique caractéristique du système ou l'ensemble de ses caractéristiques. Cette variable est indépendante et obéit à une équation de bilan où le taux de variation de cette variable interne dépend de la force conjuguée définie comme la dérivée partielle de l'énergie libre de Helmholtz par rapport à cette variable interne. Ces variables internes sont calculées dans le sens que leur équations de bilan sont spatialement indépendantes [Maugin et Muschik, 1994, Muschik, 1990]. Dans cette approche le concept d'un non équilibre local contraint a été introduit [Muschik, 1990]. Ce concept suppose l'existence d'un état d'équilibre local vers lequel un système hors équilibre peut être projeté. La dissipation induite par la variation de cette variable interne est égale au produit de son taux de variation par la force conjuguée correspondante.

Comme pour la CIT le concept introduit par Bridgman est limité par l'hypothèse de l'existence d'un état d'équilibre adjacent ce qui limite ses applications aux systèmes évoluant aux voisinages de l'équilibre. Pour la CIT, comme pour le concept de Bridgman c'est le rapport entre le temps de relaxation et le temps qui caractérisent les transferts entre sous-systèmes qui permet de juger de la possibilité ou la non possibilité d'utiliser l'un de ces deux courants pour modéliser le système. Pour un système qui a un temps de relaxation très élevé devant celui caractérisant les transferts entre sous-systèmes, l'hypothèse de l'équilibre local peut être appliqué facilement en supposant qu'à tout instant le système est proche d'un état d'équilibre, dans le cas inverse ou le temps de relaxation est faible devant celui caractérisant le transfert entre sous-systèmes le processus est considéré comme une réponse instantanée de la CIT.

Le problème se pose donc lorsque les deux temps sont proches. Dans ce cas le système est très loin de l'équilibre et l'hypothèse de l'équilibre local ne peut pas être appliquée.

Finalement le troisième courant de la thermodynamique hors équilibre est la thermodynamique irréversible étendue [Jou et al., 1993].

La thermodynamique des processus irréversible étendue (EIT) élargit le champ d'application de la thermodynamique irréversible en abandonnant l'hypothèse de l'équilibre local adopté par la thermodynamique irréversible classique. L'EIT introduit le concept d'un état hors équilibre local, cet état est attribué à chaque point du système et à chaque instant [Jou et al., 1996, 1998; Muller et Ruggeri, 1998]. L'EIT construit un espace d'état hors équilibre et introduit un ensemble de variable d'état plus général pour décrire l'état hors équilibre local. Ces nouvelles variables d'état sont aussi appelées flux thermodynamiques. Ces variables sont rapides et non conservées. À chaque processus dissipatif irréversible on associe un flux thermodynamique qui décrit les interactions d'un point matériel avec son voisin. Ce flux est créé par le gradient spatial des variables d'état. Les flux sont des variables d'état non locales et indépendantes, et ont une relaxation caractéristique (la manière dont ils tendent vers l'équilibre) et contribue directement aux fonctions d'état. Ces contributions hors équilibre deviennent importantes quand le temps de relaxation des flux n'est pas négligeable.

Dans l'EIT les fonctions d'état d'hors équilibre (entropie, énergie libre, et énergie interne) sont fonction de l'ensemble des variables y compris les variables d'hors équilibre. En outre le flux d'entropie dépend de tout les flux thermodynamiques et pas seulement de celui de la chaleur comme en CIT et RT. Finalement les flux thermodynamiques doivent obéir à la 2<sup>ème</sup> loi de thermodynamique.

### 3.1.1. Formalisme de la thermodynamique des processus irréversible :

Dans ce paragraphe nous allons définir les forces généralisées ou affinités, qui produisent des processus irréversibles au sein d'un système, et rappeler la définition des flux, qui décrivent la réponse du système à ces affinités. Les affinités et les flux sont les quantités fondamentales dans la description des processus irréversibles.

#### 3.1.1.1. Définition des affinités et flux

Pour illustrer ces deux variables, on considère le cas d'un système composé de deux sous-systèmes et une grandeur thermodynamique extensive, globalement conservée, prenant les valeurs  $Q_i$  et  $Q_i'$  dans chacun des deux sous-systèmes. L'entropie totale  $S_{tot}$  est la somme des entropies de chacun des sous-systèmes :

$$S_{tot} = S(Q_i) + S'(Q_i')$$

Les valeurs d'équilibre de  $Q_i$  et  $Q_i'$  sont déterminées par le maximum de l'entropie totale



$$\frac{\partial S_{tot}}{\partial Q_i} = \frac{\partial S}{\partial Q_i} - \frac{\partial S'}{\partial Q_i} = \Psi_i - \Psi_i' = 0$$

Donc si la quantité  $\theta_i = \Psi_i - \Psi_i'$  est nulle, le système est à l'équilibre. Sinon, un processus irréversible prend place et ramène le système à l'état d'équilibre. La quantité  $\theta_i$  agit ainsi comme une force généralisée ramène le processus vers l'équilibre. Les forces généralisées sont également appelées affinités.

Lorsque l'affinité n'est pas nulle, on a un échange de particules entre les deux sous-systèmes, sous forme d'un flux de particules. Ce flux correspond à la réponse du système à la force appliquée par la vitesse de variation de la grandeur extensive  $Q_i$  :

$$J_i = \frac{\partial Q_i}{\partial t} \quad \text{EQ 3.1}$$

La relation entre les flux et les affinités caractérise les changements survenant au cours des processus irréversibles.

### 3.1.1.2. Affinités et flux dans un milieu continu avec l'hypothèse de l'équilibre local

Le concept fondamental de la CIT est basé sur une production d'entropie positive au cours d'un processus irréversible. Cette production apparait dans l'équation de bilan d'entropie générale suivante :

$$\frac{\partial(S)}{\partial t} + \text{div}(J_s) = \sigma_s \quad \text{EQ 3.2}$$

Avec  $\sigma_s \geq 0$

Avec  $J_s$  et  $\sigma_s$  sont respectivement le flux local d'entropie et la source locale d'entropie.

Pour identifier les affinités et les flux, il est nécessaire de disposer d'une expression explicite de la source d'entropie. Dans ce qui va suivre nous allons essayer de mettre le point sur ces deux grandeurs en étudiant le cas particulier d'un milieu continu dans lequel seuls le flux d'énergie et les flux des particules sont mis en jeux.

### 3.1.1.3. Affinité et flux dans un milieu continu

La source d'entropie dans un milieu continu peut être due à différents types de processus irréversibles, de caractères tensoriels différents. Les réactions chimiques sont des processus scalaires, le transport de chaleur et le transport de matière sont des processus vectoriels, tandis que le transport visqueux est un processus tensoriel d'ordre 2. La structure bilinéaire de la source d'entropie est toutefois générale.

Néanmoins on peut envisager le cas où les termes ont la forme de la somme du produit des flux thermodynamiques  $J_i$  (flux de chaleur, de diffusion ...) et des forces généralisées conjuguées (gradient de température, gradient de potentiel chimique ...). Cette écriture est valable lorsque les écarts à l'équilibre sont faibles :

$$\sigma_s = \sum_i J_i \theta_i \quad \text{EQ 3.3}$$

L'un des points essentiels en CIT, est l'existence des lois linéaires reliant les flux et les forces généralisées. Ceci permet d'écrire :

$$J_i(r,t) = \sum_j L_{ij} \theta_j(r,t) \quad \text{EQ 3.4}$$

L'équation 3.4 est appelée équation phénomologique et les quantités  $L_{ij}$  sont appelées coefficients cinétiques. Ce sont des fonctions des paramètres intensifs  $\theta_i$  tels que la température ou la pression.

Elles ne dépendent pas des contraintes maintenant le système hors de l'équilibre, telles que les gradients de température ou de pression. La matrice des coefficients cinétiques  $L$  d'éléments  $L_{ij}$  caractérise la réponse linéaire du système.

#### 3.1.1.4. Relations de Réciprocité d'Onsager

D'après [L. Onsager, 1931], ils existent des relations de symétrie entre les coefficients cinétiques, appelées relations de réciprocité, dans tous les systèmes thermodynamiques dans lesquels les phénomènes de transport et de relaxation sont décrits par des lois linéaires. Les relations de réciprocité d'Onsager permettent en pratique de réduire le nombre d'expériences nécessaires pour mesurer les coefficients de transport. Ces relations concernent les éléments non diagonaux de la matrice  $L$ , c'est-à-dire les coefficients cinétiques qui décrivent des couplages. Elles proviennent fondamentalement de la réversibilité des équations microscopiques du mouvement. On a donc

$$L_{ij} = L_{ji} \quad \text{EQ 3.5}$$

Après avoir décrit l'école de Prigogine dans la première partie de ce chapitre, la deuxième partie sera dédiée à l'étude de l'école de Cahn Hilliard.

## 3.2. Thermodynamique d'équilibre et cinétique des processus de séparation de phases

Les principales bases de la thermodynamique d'équilibre des systèmes concentrés non uniformes sont proposées dans les travaux de Cahn et Hilliard [Cahn et Hilliard, 1958]. Dans ces travaux les auteurs ont donné l'écriture de l'énergie libre pour un système hétérogène,

qu'ils avaient utilisé ensuite pour décrire la dynamique de la séparation de phases pour un système fermé instable en se basant sur les concepts donnés par Gibbs.

D'après le traitement de Gibbs sur la stabilité des phases [Gibbs, 1906], une condition nécessaire pour la stabilité ou la métastabilité des phases est décrite par la dérivée seconde de l'énergie libre de Gibbs  $\partial^2 G / \partial^2 \phi_i$ , qui doit être positive. Si cette condition n'est pas vérifiée la solution sera instable vis-à-vis des perturbations. Dans ce cas on peut distinguer deux types de fluctuations infinitésimales :

Des fluctuations de faible amplitude et de large période, c'est l'exemple d'une petite fluctuation de composition réparti sur un grand volume. Si le système est instable vis-à-vis de ces perturbations, il y aura séparation de phases. Dans ce cas le mécanisme de séparation de phase est appelé décomposition spinodale.

Le deuxième type de fluctuations considérées par Gibbs concerne les fluctuations de grande amplitude et de faible période comme dans le cas de gouttelettes infinitésimales avec des propriétés proches de la phase stable [Cahn, 1961]. Dans ce cas le mécanisme de séparation de phases est la nucléation.

Bien que ces mécanismes de séparation soient tout les deux compatibles avec le traitement de Gibbs, ils font partie de deux écoles différentes Cahn [Cahn, 1959]. Néanmoins Cahn [Cahn, 1959] a montré que le mécanisme de nucléation s'approche de celui de la décomposition spinodale au voisinage de la spinodale et il peut être décrit avec le même formalisme.

Avant d'exposer le formalisme établi par Cahn et Hilliard pour décrire la dynamique de la séparation de phases on propose d'expliquer d'abord le concept de la spinodale [Cahn 1968], afin de faciliter la compréhension de ce formalisme.

### 3.2.1. Le concept de la spinodale

À l'intérieur de la spinodale le système est instable, une petite fluctuation peut provoquer la démixtion, car elle fait diminuer immédiatement l'énergie libre du système. On dit alors qu'il y a décomposition spinodale.

Pour expliquer le concept de la spinodale et pourquoi elle indique la limite de la métastabilité, Cahn [Cahn 1968] a considéré un système binaire dont l'énergie libre molaire est fonction de la composition et a essayé de comparer l'énergie libre d'une mole d'un fluide homogène de composition  $\phi_0$  avec celle d'une mole d'un fluide dont la composition moyenne est  $\phi_0$  mais séparé en deux régions de composition différente. Pour obtenir l'énergie libre  $G$  dans le 2<sup>ème</sup> cas, Cahn, [Cahn 1968] a utilisé la méthode graphique de Gibbs qui consiste à lier les points de la courbe d'énergie libre qui présentent les deux phases des deux compositions du système homogène  $\phi_1^1$  et  $\phi_1^2$  par une ligne droite (figure 3.1). La valeur de  $G$  au point d'intersection de cette ligne avec la composition moyenne indique l'énergie libre molaire du mélange (en négligeant tous les termes d'énergie de surface). Si on examine la courbe (a) on voit que la phase homogène de composition  $\phi_0$  est instable. Une faible perturbation de

composition autour de  $\phi_0$  provoque une perte d'énergie (on est dans le cas  $\partial^2 G / \partial \phi_i^2 < 0$ ). Ainsi de telles séparations peuvent se produire spontanément et sont irréversibles. Cette séparation devrait se faire spontanément comme l'indique les lignes progressives de la figure (3.1) jusqu'à l'obtention de l'énergie libre la plus basse pour  $\phi_0$ , ce qui correspond au mélange biphasique donné par la tangente commune. Cette tendance spontanée de déviation de l'homogénéité peut s'exprimer par un flux de diffusion dans le même sens que le gradient de concentration; donc un coefficient de diffusion négatif. Cette caractéristique de  $G$  à  $\phi_0$  est due à la courbure de l'énergie libre qui est négative à ce point  $\partial^2 G / \partial \phi_i^2 < 0$ . La partie négative de la courbe de l'énergie est limitée par les points d'inflexion qui définissent la spinodale.

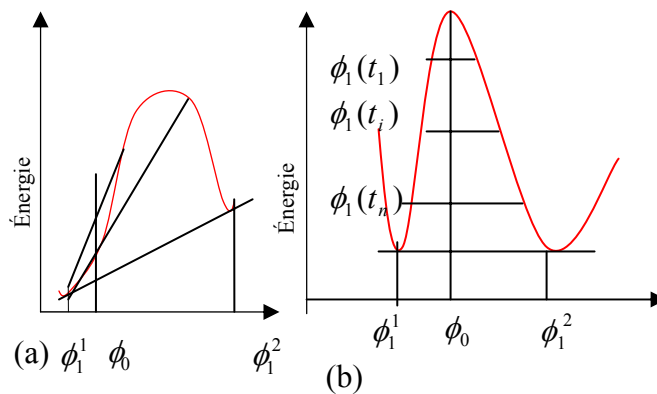


Figure 3. 1: courbes d'énergie libre qui illustrent la séparation de phase dans le cas d'un système métastable (courbe a) et dans le cas d'un système instable (courbe b)

Pour la courbe (b) la fraction volumique  $\phi_0$  présente une phase métastable. De faibles fluctuations de la fraction volumique augmentent l'énergie libre du système, mais si ces fluctuations sont assez larges pour dépasser la barrière énergétique, ils peuvent provoquer la diminution de l'énergie libre. L'équilibre qui correspond à l'énergie libre la plus basse est aussi donné par la tangente commune. Pour atteindre cet état d'équilibre par un processus continu, il faut passer par des concentrations suffisamment éloignées de  $\phi_0$  afin de diminuer l'énergie libre du système. Or ces grandes variations de concentrations donnent des valeurs d'énergie libre qui n'appartiennent pas au diagramme de l'énergie, ces valeurs sont dues à la contribution de l'énergie interfaciale. L'étude de ce terme montre qu'il a une contribution positive, et que dans les régions de faible période, il domine. Donc pour une phase métastable, toutes les petites variations ont tendance à augmenter l'énergie libre. Pour atteindre l'équilibre dans ce cas le système doit devenir instable pour atteindre ensuite spontanément un nouvel équilibre, c'est la théorie de la nucléation.

Dans le cas d'une solution métastable la contribution de l'énergie interfaciale est très importante, ce qui n'est pas le cas pour les solutions instables. En effet pour un système instable l'énergie diminue sous l'effet des fluctuations infinitésimales de composition. Cette diminution d'énergie permet pour de grandes fluctuations de diminuer continument. Dans ce cas le système peut évoluer selon une échelle spatiale assez grande telle que la contribution de l'énergie interfaciale soit négligeable (Il y a aucun besoin de commencer la décomposition sur une petite échelle, en outre la thermodynamique exige de dépasser une certaine taille minimum pour que la décomposition soit continue et spontanée) [Cahn, 1968].

En conclusion on peut dire que le mécanisme de la séparation des phases dépend largement de la position dans le diagramme de phase. Si on est à l'intérieur de la spinodale (cas de la décomposition spinodale), toute fluctuation de composition a tendance à s'amplifier, puisque le gradient de concentration ainsi produit engendre un flux de même sens qui donc l'accroît. La diffusion se fait donc des régions de faible concentration aux régions concentrées. Ce processus est aussi connu sous le nom de « up-hill diffusion » diffusion ascendante. C'est un cas classique de l'interdiffusion.

La question qui se pose ici est pourquoi dans la décomposition spinodale, on a une inversion dans la direction de la diffusion ? L'idée courante est que la diffusion est une évolution spontanée vers l'uniformité des concentrations qui tend à amener le système à l'équilibre thermodynamique. Ceci est vrai, mais en général la quantité fondamentale qui doit être uniforme à l'équilibre n'est pas la concentration, mais le potentiel chimique. La matière doit diffuser à partir des régions dont le potentiel chimique est élevé vers celles dont le potentiel chimique est plus faible. Or le potentiel chimique est lié à la dérivée première de l'énergie libre par rapport à la concentration ; ceci signifie que si la dérivée seconde de l'énergie libre par rapport à la concentration est positive, les régions concentrées ont un potentiel chimique élevé et la diffusion est donc dans la direction normale, elle est descendante. Mais à l'intérieur de la région spinodale la dérivée seconde de l'énergie libre est négative, le gradient de potentiel chimique est de signe opposé au gradient de concentration. La diffusion se fait des régions de faibles concentrations vers les régions concentrées; diffusion ascendante.

### 3.2.2. Modèle cinétique de la décomposition spinodale

Dans leur article intitulé « énergie libre d'un système hétérogène », J.W.Cahn et J.E.Hilliard [Cahn, 1958] ont donné un modèle théorique de la décomposition spinodale en raisonnant sur l'énergie libre  $g$  du système. Ce modèle permet de décrire la cinétique de séparation de phases dans le cas d'un système fermé instable.

Dans cet article, les auteurs ont établi l'énergie libre d'un système hétérogène en introduisant la contribution de la variation de la concentration à l'énergie libre. Ils ont aussi calculé l'énergie libre à l'interface des deux phases et déterminé le profil de la concentration et l'épaisseur de cette interface.

Dans ce paragraphe, on reprend les grandes lignes de cet article, qui présente la base de la quantification de la décomposition spinodale.

### 3.2.3. Énergie libre d'un système hétérogène

Pour une solution hétérogène l'énergie libre du système par unité de volume est obtenue en faisant un développement en série de Taylor autour de l'énergie libre par unité de volume d'un système homogène  $g$ . Dans le cas d'un cristal amorphe ou un milieu isotopique, ce développement s'écrit

$$g(\phi_1, \nabla \phi_1, \nabla^2 \phi_1, \dots) = g_0(\phi_1) + k_1 \nabla^2 \phi_1 + k_2 (\nabla \phi_1)^2 + \dots \quad \text{EQ 3. 6}$$

Avec  $k_1 = \left. \frac{\partial g}{\partial (\nabla^2 \phi)} \right|_0$   $k_2 = \left. \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 g}{\partial (\nabla \phi)^2} \right|_0$

En intégrant cette équation sur tout le volume  $V_i$  de la solution, on trouve l'énergie libre totale  $G_v$  de ce volume :

$$G_v = \int_{V_i} \{g_0(\phi_1) + k_1 \nabla^2 \phi_1 + k_2 (\nabla \phi_1)^2\} dV \quad \text{EQ 3.7}$$

En appliquant le théorème de la divergence on peut écrire

$$\int_{V_i} (k_1 \nabla^2 \phi_1) dV = - \int_{V_i} (dk_1 / d\phi_1) (\nabla \phi_1)^2 dV + \int_S (k_1 \nabla \phi_1 \cdot n) dS \quad \text{EQ 3.8}$$

Dans le présent raisonnement on ne s'intéresse pas à l'effet de la surface extérieure. En effet à l'intérieur de la spinodale le système est stable vis-à-vis des fluctuations qui forment de petites gouttelettes mais instable vis-à-vis des fluctuations qui sont très larges spatialement. Lors de telles fluctuations, la tension de surface est très faible par rapport à la contribution de l'énergie volumique [Cahn 1961], donc on peut choisir les bornes d'intégration de façon à annuler le terme  $k_1 \nabla \phi_1 \cdot n$  aux bornes.

Dans ce cas l'intégrale de la surface disparaît. Et on peut donc utiliser l'équation 3.8 pour éliminer le terme  $\nabla^2 \phi$  de l'équation 3.7, on trouve

$$G_v = \int_{V_i} \{g_0(\phi_1) + K (\nabla \phi_1)^2\} dV \quad \text{EQ 3.9}$$

Avec  $K = -dk_1 / d\phi_1 + k_2$

Avec  $g_0(\phi_1)$  l'énergie libre d'une solution homogène de fraction volumique  $\phi_1$ .

L'équation 3.9 montre que pour une première approximation, l'énergie libre d'un petit volume  $dV$  d'une solution hétérogène peut s'écrire comme la somme de deux contributions : une est l'énergie libre que ce volume devait avoir si la solution était homogène, et l'autre est le gradient d'énergie qui est fonction de la composition locale.

### 3.2.5. Modèle cinétique de la séparation de phases par décomposition spinodale

La théorie cinétique de la décomposition spinodale consiste à dériver et à résoudre l'équation de bilan couplé à l'expression d'un flux de diffusion [Cahn, 1968]. Une équation de diffusion relie un gradient de composition à un flux spontané de la matière. Comme ce flux est spontané, il doit permettre de diminuer l'énergie libre du système. Cette condition impose certaines contraintes thermodynamiques sur le flux et sur l'équation qui lie le flux au gradient de concentration [Cahn, 1968].

L'effet de la thermodynamique sur la diffusion peut être introduit en écrivant le flux d'interdiffusion  $\tilde{J}$  entre deux espèces (1) et (2) en fonction du gradient de la différence des potentiels chimiques [Neumann, 2000]

$$\tilde{J} = J_2 = -J_1 = D\phi_1 \nabla(\mu_1) \quad \text{EQ 3. 10}$$

$D$  est le coefficient de diffusion (liée à l'interdiffusion) et  $J_2$  et  $J_1$  sont les flux d'interdiffusion des deux espèces.

Pour un système homogène le potentiel chimique s'écrit d'après Neumann [Neumann, 2000]

$$\mu_1 = g + \left( \frac{\partial g}{\partial \phi_1} \right)_{T,P,\phi_2} (1 - \phi_1) \quad \text{EQ 3. 11}$$

En introduisant cette équation 3.11 dans l'équation de bilan  $\frac{\partial \phi_1}{\partial t} + \nabla J_1 = 0$  on obtient

$$\frac{\partial \phi_1}{\partial t} = \nabla(D\phi_1(1 - \phi_1) \frac{d^2 g}{d\phi_1^2} \nabla \phi_1)$$

Cette dérivation de l'équation de diffusion est valable pour de faibles gradients de concentration, dans ce cas chaque molécule se trouve dans un environnement semblable à celui que devrait avoir une solution homogène de la même composition. Cependant si les gradients de concentration sont assez grands pour que la concentration moyenne change sensiblement dans le domaine d'interaction d'un atome, l'atome se retrouve dans un environnement hétérogène, donc son potentiel chimique change [Cahn, 1968]. Dans ce cas le potentiel chimique s'écrira en fonction de l'énergie libre d'une solution hétérogène [Cahn, 1958].

Pour un système hétérogène le potentiel chimique s'écrit

$$\mu_1 = g - \frac{K}{2} (\nabla \phi_1)^2 + (1 - \phi_1) \left( \frac{dg}{d\phi_1} - K \nabla^2 \phi_1 \right) \quad \text{EQ 3. 12}$$

En remplaçant l'équation 3. 12 dans l'équation 3. 10 on trouve :

$$-J_1 = D\phi_1 \nabla \left( g - \frac{K}{2} (\nabla \phi_1)^2 + (1 - \phi_1) \left( \frac{dg}{d\phi_1} - K \nabla^2 \phi_1 \right) \right) \quad \text{EQ 3. 13}$$

En introduisant cette expression du flux dans le bilan du composé 1

$$\frac{\partial \phi_1}{\partial t} = \nabla(D\phi_1 \nabla(g - \frac{K}{2}(\nabla \phi_1)^2 + (1 - \phi_1)(\frac{dg}{d\phi_1} - K\nabla^2 \phi_1))) \quad \text{EQ 3. 14}$$

## Conclusion

Dans ce chapitre on a présenté les deux principales écoles de la thermodynamique hors équilibre : l'école de Prigogine et l'école de Cahn Hilliard.

L'école de Prigogine est divisée en trois principaux courants : la thermodynamique irréversible classique, la thermodynamique irréversible étendue et la thermodynamique rationnelle.

En thermodynamique irréversible classique, les processus irréversibles sont décrits par deux types d'équations, les relations phénoménologiques et les équations de bilan. Chaque processus irréversible est caractérisé par une production d'entropie positive qui représente le produit d'un flux irréversible par la force thermodynamique conjuguée. En première approximation, ces flux sont des fonctions linéaires des forces comme dans les lois de diffusion qui seront décrit dans le chapitre suivant.

L'application de la thermodynamique irréversible classique est limitée par l'hypothèse de l'équilibre local. Son extension à des processus très loin de l'équilibre est l'objet de la thermodynamique irréversible étendue (EIT).

L'idée de base de la Thermodynamique Etendue est de considérer les flux thermodynamiques, comme des variables d'état, au même titre que les variables classiques. La thermodynamique Etendue est particulièrement bien adaptée à l'étude des phénomènes à hautes fréquences, comme la propagation des ultrasons, et des systèmes de petites dimensions comme les nano-particules.

La 2<sup>ème</sup> école présentée dans ce chapitre est l'école de Cahn Hilliard pour l'équilibre des systèmes concentrés non uniformes.

Le principe de la théorie de Cahn-Hilliard consiste à écrire et à résoudre une équation de diffusion. Dans ce cas le potentiel chimique est écrit en fonction de l'énergie libre d'un système hétérogène développée par Cahn et Hilliard [Cahn, 1958].

L'énergie libre d'un système hétérogène est écrite en introduisant la contribution de la variation de la concentration à l'énergie libre [Cahn, 1958].

La théorie de Cahn Hilliard est principalement utilisée pour modéliser la séparation des phases pour des systèmes fermés fortement hors équilibre.

Dans les deux cas on doit définir un système d'équations liant les flux et les potentiels chimiques. En principe ces équations décrivent des lois de diffusion. Dans le cas de Cahn-



Hilliard on utilise une équation de diffusion non linéaire liant les flux aux potentiels chimiques calculés en fonction de l'énergie libre d'un système hétérogène, tandis que dans le cas de la thermodynamique des systèmes irréversible, on définit des lois de diffusion.

Étant donné l'importance de ce dernier point et la diversité des lois de diffusion, on va détailler ce point dans le chapitre suivant.

# **CHAPITRE 4**

## **DIFFUSION ET BILAN DE MATIERE : THEORIE**

<b><u>INTRODUCTION</u></b> .....	<b>57</b>
<b><u>4.1. APPROCHE DE FICK</u></b> .....	<b>57</b>
<u>4.1.1. LOI DE FICK</u> .....	57
<u>4.1.2. DIFFUSION FICKIENNE DANS LES POLYMERES</u> .....	59
<u>4.1.3. DIFFUSION NON-FICKIENNE DANS LES POLYMERES</u> .....	59
<u>4.1.5. LIMITES D'APPLICATION DE LA LOI DE FICK</u> .....	60
<b><u>4.2. APPROCHE DE STEFAN-MAXWELL</u></b> .....	<b>60</b>
<u>4.2.1. DIFFUSION DANS UN SYSTEME BINAIRE</u> .....	61
<u>4.2.2. GENERALISATION DE L'APPROCHE DE STEFAN-MAXWELL POUR UN MELANGE MULTICONSTITUANTS</u> ...	62
<u>4.2.3. APPLICATION DE LA FORMULATION DE STEFAN-MAXWELL AUX MACROMOLECULES</u> .....	64
<u>4.2.4. EXTENSION DE LA THEORIE DE STEFAN-MAXWELL</u> .....	66
<b><u>CONCLUSION</u></b> .....	<b>69</b>

## Introduction

La diffusion moléculaire est un phénomène naturel qui conduit à l'homogénéisation des concentrations dans un système fermé donné. Elle est donc le processus responsable du mouvement de la matière d'un point à un autre de l'espace du même système [Crank, 1975]. Lorsque la diffusion est régie uniquement par le mouvement d'une espèce sous le seul effet de l'agitation thermique (mouvement brownien), elle est appelée autodiffusion [Brown, 1828], [Massaro, 1999]. La diffusion peut aussi avoir lieu sous l'effet d'une force, par exemple une force chimique, ou encore sous l'effet d'un gradient de température et/ou de concentration ; dans ce cas ce mouvement se superpose et se combine à l'autodiffusion. Pour un fluide en mouvement, le transfert de matière se fait aussi par convection.

La diffusion est très rapide pour les gaz ( $0,16 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$ ), elle est plus lente pour les liquides ( $8,33 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$ ) et les solides ( $1,66 \cdot 10^{-9} \text{ m/s}$ ) [Cussler, 1997].

Dans le cas des polymères la diffusion dépend largement de la température, la pression, la taille du soluté et de la viscosité [Masaro, 1999].

D'un point de vue phénoménologique, la diffusion est un processus irréversible, qui peut être abordé de deux façons :

- ✓ d'une manière assez formelle, à la façon de nombreuses lois d'écoulement en physique,
- ✓ d'une manière beaucoup mieux fondée physiquement grâce à la thermodynamique des processus irréversibles qui justifie des expressions posées naturellement suivant la démarche adoptée.

L'objectif de ce chapitre est de rappeler les différentes lois de diffusion, et en particulier les lois de diffusion pour des solutions de polymères qui font l'objet de notre étude.

Nous allons d'abord rappeler la loi de Fick, qui fut le premier modèle mathématique de la diffusion, et nous préciserons les limitations de la loi de Fick.

Ensuite, nous allons présenter la loi de Stefan-Maxwell pour les systèmes multiconstituants et son extension par Fornasiero [Fornasiero, 2005] à des solutions de polymères.

## 4.1. Approche de Fick

### 4.1.1. Loi de Fick

Le premier traitement mathématique de la diffusion a été établi par Fick [Fick, 1855] pour modéliser le transport de matière par diffusion. Il s'agit de lois empiriques, qui ont reçu une démonstration théorique par Albert Einstein avec ses travaux sur le mouvement brownien.

La forme des lois élémentaires de transfert peut se schématiser de la manière suivante :

$$\{\text{Densité de flux}\} = \{\text{Coefficient}\} \{\text{Force motrice conjuguée}\}$$

Pour un système binaire dont les constituants sont 1 et 2, on définit un coefficient de diffusion par le rapport d'un flux au gradient de concentration correspondant.

$$J_1 = -D_{12} \text{grad } c_1 \quad \text{EQ 4.1}$$

Cette équation est la première loi de Fick sur la diffusion, elle spécifie que l'espèce A diffuse (mouvement relatif au mélange) dans la direction où la fraction molaire de A décroît.

Pour tenir compte du transport convectif s'il a lieu, on définit un flux qui prend en compte à la fois le flux diffusif et le flux convectif. Ce flux s'écrit :

$$N_1 = c_1 u + J_1 \quad \text{EQ 4.2}$$

Cette équation montre que le flux  $N_1$  relatif aux coordonnées du référentiel correspondant au système est la résultante de deux quantités vectorielles :

- ✓ La composante vectorielle  $c_1 u$  qui correspond au flux molaire de A du au mouvement du fluide dans son ensemble ou mouvement convectif.
- ✓ La composante vectorielle  $-D_{12} \text{grad } c_1$  qui correspond à la diffusion superposée à l'écoulement dans son ensemble.

Avec

$c_1$  : concentration de 1 ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ).

$D_{12}$  : coefficient de diffusion de 1 dans 2 ( $\text{m}^2/\text{s}$ ).

$u$  : vitesse moyenne du mélange binaire 1 et 2 ( $\text{m}/\text{s}$ ).

$N_1$  : flux rapporté à un repère fixe dans l'espace, qui intègre le transport par le mouvement d'ensemble du fluide et la diffusion moléculaire proprement dite ( $\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ )

$J_1$  : flux dû à la diffusion moléculaire ; il est rapporté à un repère local, lié à l'écoulement moyen. Ce repère est animé d'une vitesse égale à la vitesse molaire moyenne  $u$  des constituants par rapport à un repère fixe ( $\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ ).

En appliquant la loi de la conservation des espèces (la variation de la quantité d'espèces dans un volume est égal au bilan des flux entrant et sortant), on obtient l'expression générale du bilan d'une espèce  $i$ :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \text{div} N_i = 0 \quad \text{EQ 4.3}$$

L'équation 4.1 est le point de départ de nombreux modèles de diffusion dans les systèmes polymériques [Massaro, 1999].

L'étude expérimentale de la diffusion du solvant dans les polymères a permis d'observer plusieurs comportements. En effet la diffusion des solvants est liée aux propriétés physiques des polymères et des interactions entre le polymère et le solvant [Massaro, 1999]. Alfrey et al [Alfrey et al., 1966] ont alors proposé de classer la diffusion en deux catégories selon le taux de diffusion de solvant et selon le taux de relaxation du polymère :

- ✓ Diffusion Cas II [Alfrey, 1966],
- ✓ Diffusion anormale [Haga, 1982].

#### 4.1.2. Diffusion Fickienne dans les polymères

La diffusion Fickienne est souvent observée quand la température est au-dessus de la température de transition vitreuse du polymère ( $T_g$ ). Le polymère est à l'état caoutchouteux dans lequel les chaînes de polymère sont molles et flexibles. Elles ont alors une grande mobilité et facilitent la pénétration du solvant [Qin, 1993]. La diffusion fickienne est caractérisée par un taux de diffusion du solvant nommé  $R_{diff}$  inférieur au taux de relaxation du polymère nommé  $R_{relax}$ . Dans ce cas, la concentration du solvant diminue exponentiellement (de la région gonflée jusqu'au cœur de polymère) et suit une loi proportionnelle à la racine carrée du temps :

$$M_t = kt^{1/2} \quad \text{EQ 4.4}$$

Avec

$k$  : Constante ( $kg/m^2/s^2$ ).

$t$  : Temps (s).

$M_t$  : Quantité de solvant absorbée par unité de surface du polymère à  $t$  ( $kg/m^2$ ).

#### 4.1.3. Diffusion non-Fickienne dans les polymères

La diffusion non-fickienne est souvent observée quand la température est inférieure à  $T_g$  : c'est à dire dans le cas des polymères vitreux. Dans ce cas les chaînes de polymères ne sont pas suffisamment mobiles pour permettre au solvant de diffuser dans le polymère [Grinsted, 1992]. Les polymères vitreux ne sont pas à l'équilibre thermodynamique mais ils tendent lentement vers cet équilibre [Rehage et Borchard, 1973].

Il existe deux types basiques de diffusion non-fickienne: Diffusion Cas II [Alfrey, 1965] et diffusion anormale [Haga, 1982]. La différence entre ces deux types de diffusion est due au taux de diffusion du solvant [Massaro 1999]. Pour le cas II de diffusion, le taux de diffusion du solvant est plus rapide que le processus de relaxation du polymère ( $R_{diff} \gg R_{relax}$ ), tandis que dans le cas de la diffusion anormale le taux de diffusion du solvant et celui de relaxation du polymère sont du même ordre de grandeur ( $R_{diff} \sim R_{relax}$ ), [Alfrey, 1966].

En général le cas II de diffusion est observé quand le solvant a une grande activité [Weisenberger, 1990]. Les caractéristiques de cette diffusion sont :

- 1) une diminution rapide de la concentration du solvant dans la région gonflée ce qui mène à un front de diffusion du solvant raide (entre la région gonflée et le cœur intérieur de polymère).
- 2) La concentration du solvant est constante dans la région gonflée derrière le front de diffusion du solvant.
- 3) Le front de diffusion du solvant est raide, et avance avec une vitesse constante, selon une loi proportionnelle au temps :

$$M_t = kt \quad \text{EQ 4.5}$$

- 4) Il y a un temps d'induction pour l'établissement du profil de concentration Fickienne qui précède le front de diffusion du solvant à l'intérieur du polymère vitreux [Thomas, 1980].

La diffusion Fickienne et celle du cas II sont considérées comme des cas limites des processus de transport. La diffusion anormale lie ces deux cas, elle est caractérisée par cette équation [Massaro, 1999] :

$$M_t = kt^n \quad \frac{1}{2} < n < 1 \quad \text{EQ 4.6}$$

#### 4.1.5. Limites d'Application de la Loi de Fick

Malgré ses nombreuses applications, l'utilisation de la loi de Fick reste limitée aux cas suivants :

- ✓ Un mélange binaire (dans ce cas la loi de Fick est exacte).
- ✓ Diffusion d'un soluté peu concentré dans un mélange.
- ✓ Absence d'un champ de force électrostatique ou centrifuge.

Pour un système multiconstituant dans un milieu concentré, le transfert de matière, qui dépend largement des interactions entre les molécules, ne peut pas être décrit par la loi de Fick qui montre dans ces cas des limitations de la représentation qualitative et quantitative du transfert de matière. La description du transfert de matière multi constituants dans des milieux concentrés se fait généralement par le biais des équations de Stefan Maxwell [Krishna, 1996]. Celles-ci sont basées sur un bilan de forces qui interviennent entre les molécules. [Krishna, 1996].

Notre choix s'est porté sur le modèle de Stefan-Maxwell pour décrire le transfert de matière multiconstituant.

## 4.2. Approche de Stefan-Maxwell

Pour compenser les défaillances de la loi de Fick, Clerk Maxwell et Josef Stefan [Krishna, 1996] ont développé une nouvelle approche, basée sur l'écriture du bilan des forces intermoléculaires. Cette approche a donné lieu au modèle de Stefan-Maxwell qui considère le gradient du potentiel chimique comme la force motrice de la diffusion.

### 4.2.1. Diffusion dans un Système Binaire

Dans le cas d'un système binaire {1, 2} (figure 4.1), une force est appliquée a chacun des deux espèces pour créer un mouvement entre les molécules, cette force est balancée par les frottements entre les espèces

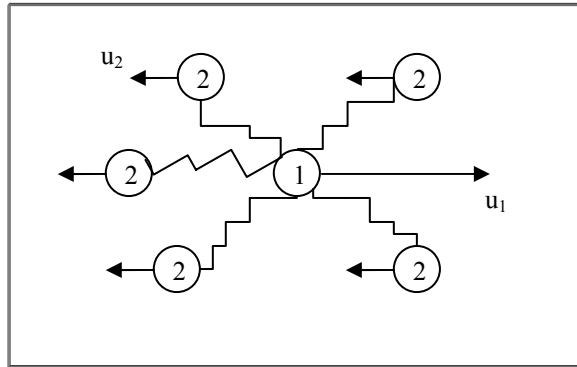


Figure 4. 1 : Le mouvement relatif entre l'espèce 1 et 2

Dans ce cas le bilan de force s'écrit :

**Force qui agit par mole de l'espèce 1 = Forces de friction entre les deux espèces 1 et 2.**

Ce bilan de force peut être traduit mathématiquement par l'équation 4.7 en supposant que la seule motrice est due au gradient de potentiel chimique et la pression est constante

$$-\frac{x_1}{RT} \nabla_{T,P} \mu_1 = \frac{x_1 N_1 - x_1 N_2}{D_{12} c_t} \tag{EQ 4.7}$$

$c_t$  : est la concentration totale ( $mol/m^3$ )

$D_{12}$  : est la diffusivité de Stefan Maxwell ( $m^2/s$ )

L'équation 4.7 est l'équation de Stefan- Maxwell. Pour un mélange non idéal, on doit introduire les coefficients d'activité des constituants  $\gamma_i$  dans ce cas le membre de gauche de l'équation 4.7 s'écrit

$$-\frac{x_1}{RT} \nabla_{T,P} \mu_1 = -(1 + x_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1}) \nabla x_1 = -\Gamma \nabla x_1 \tag{EQ 4.8}$$

Avec  $\Gamma$ , le facteur de correction thermodynamique qui traduit le comportement non idéal du mélange.

Si le transfert de matière n'a lieu que par diffusion, en introduisant la contrainte du bilan matière global ( $x_2 = 1 - x_1$ ), l'équation 4.8 devient :



$$J_1 = -C_1 \mathcal{D}_{12} \Gamma \nabla x_1 \quad \text{EQ 4.9}$$

Avec  $J_1$  le flux diffusif du constituant 1.

La comparaison de l'équation 4.9 avec la loi de Fick pour un système binaire donne:

$$D_{12} = \mathcal{D}_{12} \Gamma \quad \text{EQ 4.10}$$

On retrouve la loi de Fick pour un binaire à partir du modèle de Stefan-Maxwell.

### 4.2.2. Généralisation de l'approche de Stefan-Maxwell pour un mélange multiconstituants

La théorie développée pour un système binaire peut être généralisée facilement dans le cas d'un mélange multiconstituants.

En effet la force motrice de diffusion d'une espèce est compensée à l'équilibre par les frictions entre cette espèce et chacune des autres espèces du mélange.

Ce principe se traduit mathématiquement par l'équation suivante :

$$-x_i \nabla_{T,P} \mu_i = RT \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{Nc} \frac{x_i x_j (u_i - u_j)}{\mathcal{D}_{ij}}, \quad i = 1, 2, \dots, Nc \quad \text{EQ 4.11}$$

En introduisant la concentration totale  $c_t$  on peut écrire

$$-c_i \nabla_{T,P} \mu_i = RT \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{Nc} \frac{c_i c_j (u_i - u_j)}{c_t \mathcal{D}_{ij}}, \quad i = 1, 2, \dots, Nc \quad \text{EQ 4.12}$$

La résistance au frottement donnée ici par le produit de la différence des vitesses des deux espèces en collision et le coefficient de frottement  $k_{ij}$ , est proportionnelle à la fréquence de collision binaire. Pour des molécules de la même taille le nombre de collisions binaires  $i-j$  par unité de volume est proportionnel au produit des concentrations molaires [Newman et al. 1991].

$$k_{ij} = RT \frac{c_i c_j}{c_t \mathcal{D}_{ij}} \quad \text{EQ 4.13}$$

La relation 4.12 donne une expression du gradient du potentiel du constituant  $i$  en fonction des vitesses. En introduisant la relation du flux  $N_i = c_i u_i$  on peut écrire:

$$-c_i \nabla_{T,P} \mu_i = RT \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{Nc} \frac{(N_i c_j - N_j c_i)}{c_t \mathcal{D}_{ij}}, \quad i = 1, 2, \dots, Nc \quad \text{EQ 4.14}$$

La résolution de ce système d'équations combiné aux bilans de matière permet de trouver les profils de concentrations.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -div(N_i), \quad i = 1, 2, \dots, Nc \quad \text{EQ 4. 15}$$

En effet l'équation 4.14, donne le gradient de la concentration en fonction du flux pour chaque constituant  $i$ , sachant que le potentiel chimique est aussi fonction de la fraction molaire, et par conséquent en fonction de la fraction molaire.

Dans le cas d'une solution non idéale on a

$$\frac{x_i}{RT} \nabla_{T,P} \mu_i = \sum_{j=1}^{Nc-1} \Gamma_{ij} \nabla x_j, \Gamma_{ij} = \delta_{ij} + x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j}, \quad i = 1, 2, \dots, Nc - 1 \quad \text{EQ 4. 16}$$

Et si le transfert de matière n'a lieu que par diffusion, i.e.  $N = J$  le système prend la forme matricielle suivante

$$-C_t [\Gamma] [\nabla x] = [B] [J] \quad \text{EQ 4. 17}$$

Ou

$$(J) = C_t [B]^{-1} [\Gamma] [\nabla x] \quad \text{EQ 4. 18}$$

Avec

$(J)$  : Le vecteur des  $(Nc-1)$  flux de diffusion.

$[B]$  : matrice de diffusivité de Maxwell-Stefan

$[\Gamma]$  : matrice traduisant le comportement thermodynamique du système.

$$B_{ii} = \frac{x_i}{D_{ij}} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{Nc} \frac{x_k}{D_{ik}}, B_{ij(i \neq j)} = -x_i \left( \frac{1}{D_{ij}} - \frac{1}{D_{iNc}} \right) \quad i, j = 1, 2, \dots, Nc - 1 \quad \text{EQ 4. 19}$$

Par analogie avec le cas binaire, on peut définir une matrice de diffusivité de Fick  $[D]$ . En utilisant la notation vectorielle  $(Nc-1) \times (Nc-1)$  on peut écrire

$$[D] = [B]^{-1} [\Gamma] \quad \text{EQ 4. 20}$$

Le grand avantage de la formulation de Stefan-Maxwell reste sa capacité à décrire à la fois les comportements thermodynamique et mécanique des mélanges. L'effet thermodynamique est représenté par la matrice  $[\Gamma]$  tandis que l'effet des forces de traînée est représenté par la matrice  $[B]$ .

**Remarque**

D'après les relations de réciprocity d'Onsager [L. Onsager, 1931], on peut réduire le nombre d'expériences nécessaires pour mesurer les coefficients de transport. Ces relations concernent les éléments non diagonaux de la matrice  $D$ .

En effet pour un système de  $Nc$  constituants il y a  $Nc(Nc-1)$  coefficients de diffusion à déterminer, or d'après la relation de réciprocity d'Onsager on a

$$D_{ij} = D_{ji} \tag{EQ 4. 21}$$

Cette relation nous permet donc de réduire le nombre de coefficient de diffusion à  $Nc(Nc-1)/2$

**4.2.3. Application de la Formulation de Stefan-Maxwell aux Macromolécules**

La formulation de Stefan-Maxwell décrit parfaitement le transfert de matière multiconstituant pour un mélange simple [Krishna ,1996].

Ces équations ont été aussi utilisées pour décrire le transfert de matière à travers une membrane polymérique [Heintz, 1994] [Hoch, 2003]. Cependant l'application de l'équation de Stefan-Maxwell à un système membrane-solvant présente un problème : le poids moléculaire de la membrane est inconnu et par conséquent la concentration molaire de cette membrane reste indéfinie [Fornasiero 2005].

Dans [Hoch ,2003] les auteurs ont défini le flux pour un système {membrane-eau} isotherme et isobare en supposant que la concentration molaire  $c_2$  de la membrane est négligeable devant celle de l'eau  $c_1$  ( $c_2 \ll c_1$ ):

$$-\frac{d\phi_1}{dx} = \left( \frac{1}{M_2 D_{12}} \right) \frac{(v_1^0)^2 \rho_2^0 \phi_2}{\phi_1 \left[ 1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln \phi_1} \right]} N_1 \tag{EQ 4. 22}$$

Avec

- $\phi_1$  : Fraction volumique de l'eau (-).
- $\phi_2$  : Fraction volumique du polymère (-).
- $M_2$  : Masse molaire du polymère (g/mol).
- $v_1^0$  : volume molaire de l'eau pure (cm<sup>3</sup>/mol).
- $N_1$  : flux molaire de l'eau à travers la membrane (mol/m<sup>2</sup>/s)
- $\rho_1^0$  : Masse volumique de l'eau pure (kg/m<sup>3</sup>).
- $\rho_2^0$  : Masse volumique du polymère pure (kg/m<sup>3</sup>).
- $\gamma_1$  : Coefficient d'activité du à la non idéalité du mélange polymère/eau (-).
- $D_{12}$  : Coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane polymérique (m<sup>2</sup>/s).

Dans l'équation 4.22 on trouve l'expression du flux pondérée par le produit du poids moléculaire du polymère et le coefficient de diffusion,  $D_{12}M_2$ . La détermination de  $D_{12}$  indépendamment de  $M_2$  à partir de données expérimentales est donc impossible.

Pour éviter ce problème Bausa et Marquardt [Bausa et Marquardt ,2003] et Paul [Paul ,2004] ont converti la fraction molaire en fraction massique et ont défini une nouvelle diffusivité de Stefan-Maxwell

$$\mathcal{D}'_{ij} = \mathcal{D}_{ij} M_j \sum_k \frac{w_k}{M_k} \quad \text{EQ 4. 23}$$

$M_j$  : Poids moléculaire de l'espèce  $j$  (g/mol).  
 $w_k$  : Fraction massique de  $k$  (-)  
 $m_k$  : Masse du composé  $k$  (g).

Malheureusement cette nouvelle diffusivité n'est pas symétrique et contient encore le poids moléculaire de la membrane qui est inconnu.

De la même manière Heintz et Stefan [Heintz et Stefan ,1994] ont proposé une nouvelle écriture de la formule de Stefan-Maxwell dans le cas d'un système isotherme et isobare :

$$-\frac{1}{RT} \nabla_{T,P} \mu_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{Nc} \frac{\phi_j (u_i - u_j)}{\mathcal{D}_{ij}}, \quad i = 1, 2, \dots, Nc \quad \text{EQ 4. 24}$$

$u_i$  : est la vitesse moyenne de l'espèce  $i$  (m/s).

Où la diffusivité  $\mathcal{D}_{ij}$  est supposée symétrique [Izak, 2003]. Dans cette équation Heintz et Stefan supposent que dans le cas des molécules de tailles très différentes [Heintz et Stefan ,1994], la fraction volumique définit mieux les frottements entre les molécules que la fraction molaire. Cette formulation a été par la suite adoptée par plusieurs auteurs [Cunha, 2002], [Ni, 2001], [Gross, 2000].

Malheureusement cette formule est incompatible avec l'équation de Gibbs-Duhem et la relation d'Onsager *i.e.* En multipliant les deux cotés de l'équation 4.24 par  $c_i$  et en calculant la somme par rapport à tous les constituants, le terme de gauche est nul (relation de Gibbs-Duhem) tandis que celui de droite est non nul si les valeurs de  $\mathcal{D}_{ij}$  sont supposées symétriques.

D'autre part, de récents travaux montrent que les auteurs suivants [Zielinski 1999,2001], [Alsoy 1999,2003], [Price, 2003], [Romdhane, 2001], [Yamamura, 2003] ont utilisé des équations de diffusion dérivées de la théorie des liquides monoatomiques [Bearman 1958,1961]. Dans ce cas, l'expression mathématique obtenue est identique à l'équation de Stefan-Maxwell où la diffusivité de Stefan-maxwell est remplacée par  $\zeta_{ij}$  qui représente le facteur de friction de Bearman et Kirkwood.

$$\text{Avec } \mathcal{D}_{ij} = \frac{k_B T}{c_i N_A \xi_{ij}} \quad \text{EQ 4. 25}$$

$N_A$  : Nombre d'Avogadro ( $mol^{-1}$ )

$k_B$  : Constante de Boltzmann ( $J/K$ )

$\xi_{ij}$  : Coefficient de friction de Bearman et Kirkwood (-)

Différentes hypothèses sur la relation entre les différentes  $\zeta_{ij}$  [Yamamura, 2003] ont permis de calculer la diffusivité de Stefan-Maxwell en fonction du coefficient d'autodiffusion et ont permis ainsi d'éliminer le poids moléculaire de la membrane des équations de diffusion.

Cette approche est très recommandée car elle permet de réduire le nombre de diffusivité pour un système de  $N_c$  constituants de  $N_c(N_c-1)/2$  à  $N_c$ . Les coefficients d'autodiffusion peuvent être calculés en utilisant la théorie de Vrentas et Duda [Vrentas 1977, 1984, 1985]. En revanche ces hypothèses ne sont pas justifiées.

D'autres auteurs ont proposé de choisir le segment qui représente un bout de la macromolécule (arbitrairement définis) comme la grandeur de mesure de la concentration des macromolécules dans l'équation de Stefan-Maxwell [Schaetzel 1997], [Vrentas 1985].

Pour finir, dans la littérature dédiée à l'électrochimie, les équations de Stefan-Maxwell sont utilisées pour modéliser le transport à travers une membrane. Le poids moléculaire de la membrane est choisi arbitrairement, souvent choisi égal au poids de la membrane par équivalents [Meyers 2002]. Les équivalents sont la séquence des segments des macromolécules qui correspond à la séquence des groupes chargés dans la membrane.

Après avoir décrit les différentes approches trouvées dans la littérature, nous allons décrire l'approche qui nous semble la plus pertinente puisque la formulation qui découle de cette approche est basée sur la thermodynamique et donc permet de vérifier la relation de Gibbs Duhem. Cette approche est une extension de la théorie de Stefan-Maxwell aux molécules de volumes molaires différents.

#### 4.2.4. Extension de la Théorie de Stefan-Maxwell

Pour généraliser l'approche de Stefan-Maxwell à des solutions moléculaires de tailles très différentes, Fornasiero et al. [Fornasiero et al., 2005] propose une nouvelle approche où tous les segments de la macromolécule peuvent avoir des collisions avec les autres molécules ou d'autres segments de tailles équivalentes.

En effet pour tenir compte des volumes, éventuellement différents, occupés par les molécules, Fornasiero et al. [Fornasiero et al., 2005] adapte la formulation de Stefan Maxwell en supposant que les molécules entrent en collision seulement par volume équivalent.

L'approche de Fornasiero a les mêmes bases physiques que celle de Heintz et Stefan [Heintz et Stefan, 1994]. Néanmoins cette nouvelle approche est en accord avec la relation de Gibbs-Duhem et celle d'Onsager.

Appliquée à un système membrane-solvant les équations de Stefan-Maxwell n'exigent pas la connaissance du poids moléculaire de la membrane. Les espèces macromoléculaires sont considérées comme des composants du mélange qui interagissent avec les autres espèces par les forces de frottement et des forces physico-chimiques conventionnelles.

Une solution macromoléculaire composée d'un soluté de grand poids moléculaire (polymère ou protéine) dispersé dans un solvant de petit poids moléculaire est étudiée (Figure 4.2). Dans ce cas la collision entre la molécule de solvant et le soluté implique seulement une petite partie de la grande molécule. Cette partie a la même taille que celle du solvant. La grande molécule peut être alors modélisée comme une connexion de segments [Ferri et al., 1980]. Par commodité le segment est défini comme la partie de la chaîne du polymère qui entre en collision avec la molécule du solvant (Figure 4.2). On suppose que tous les segments de la grande molécule ont des propriétés de friction identiques.

Par définition, on pose que le segment de la grande molécule a la même taille que celle de la molécule de solvant.

En outre pour des solutions de polymères linéaires et dont les interactions hydrodynamiques sont négligeables, tous les segments de polymères sont accessibles à des collisions avec les molécules de solvant ce qui n'est pas le cas pour des polymères globulaires ou dendritiques.

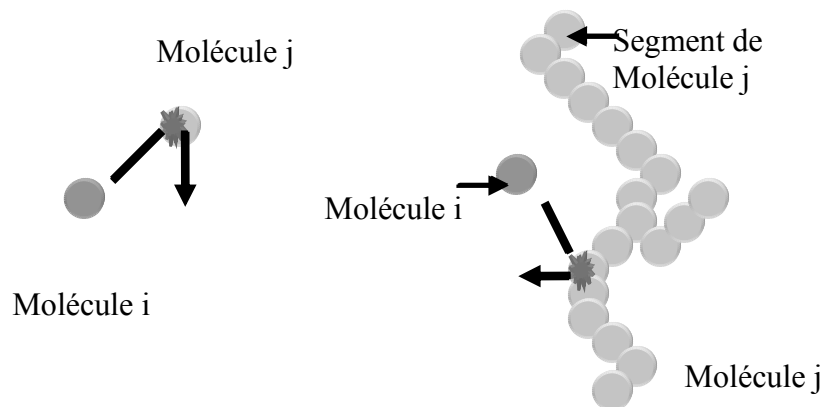


Figure 4. 2 : Collisions entre (a) des molécules de même taille et (b) des molécules de tailles différentes. Dans le cas (b) seulement une petite partie de la grande molécule j entre en collision avec la petite molécule i

Dans le cas où les polymères sont linéaires, le produit des concentrations molaires des segments décrit la probabilité de collision de ces espèces [Fornasiero et al, 2005]. Par conséquent on définit le facteur de frottement  $k_{ij}$  par segments :

$$k_{ij} = RT \frac{c_i^0 c_j^0}{c_T^0 \bar{D}_{ij}^0} \tag{EQ 4. 26}$$

Avec

- $c_i^0$  : Concentration molaire en segment de l'espèce  $i$  ( $mol/m^3$ ).
- $c_j^0$  : Concentration molaire en segment de l'espèce  $j$  ( $mol/m^3$ ).

$c_i^0$  : Concentration molaire totale en segment ( $mol/m^3$ ).  
 $\mathcal{D}_{ij}^0$  : Diffusivité de Stefan-Maxwell ( $m^2/s$ ).

En remplaçant l'équation 4.13 par l'équation 4.26, l'équation 4.14 devient

$$-c_i \nabla_{T,P} \mu_i = RT \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{Nc} \frac{c_i^0 c_j^0}{c_T^0 \mathcal{D}_{ij}^0} (u_j - u_i), \quad i = 1, 2, \dots, Nc \quad \text{EQ 4. 27}$$

Par définition, on peut écrire :

$$\phi_i^0 = \phi_i, c_i^0 = c_i n_i^0 \quad \text{EQ 4. 28}$$

Où l'indice 0 fait référence au segment de référence et  $n_i^0$  est le nombre de segments par molécule de l'espèce  $i$ .

D'autre part l'équation 4.27 peut être écrite en fonction des fractions volumiques. Avec

$$c_i^0 = \frac{\phi_i}{v_i^0} \quad \text{EQ 4. 29}$$

Avec

$v_i^0$  : Volume molaire du  $i$  énième segment ( $cm^3/mol$ ).

Tous les segments de référence peuvent être supposés être de la même taille et ceci indépendamment de l'espèce  $i$ .

Le volume molaire  $v^0$  est choisi comme étant le volume molaire du solvant pur ou celui du composé de plus petite taille.

Ce choix est identique à celui fait pour la taille du réseau dans la théorie de Flory-Huggins [Flory et al.1953]. On peut donc écrire :

$$v_i^0 = v^0 \quad \text{EQ 4. 30}$$

Le modèle de Stefan Maxwell s'écrit dans ce nouveau formalisme

$$-c_i \nabla_{T,P} \mu_i = RT \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{Nc} \frac{v}{\mathcal{D}_{ij}^0} \left( \frac{\phi_i}{v^0} N_j^0 - \frac{\phi_j}{v^0} N_i^0 \right), \quad i = 1, 2, \dots, Nc \quad \text{EQ 4. 31}$$

Avec  $N_i^0 = c_i^0 u_i \quad \text{EQ 4. 32}$

L'équation 4.31 est en parfaite adéquation avec la relation de Gibbs-Duhem et celle d'Onsager. En tenant compte des contraintes décrites précédemment, l'équation 4.31 devient

$$-c_i \nabla_{T,P} \mu_i = RT \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{Nc} \frac{v}{D_{ij}^0} \left( \frac{\phi_i}{v^0} N_j^0 - \frac{\phi_j}{v^0} N_i^0 \right) \quad i = 1, 2, \dots, Nc - 1$$

Avec ces contraintes

$$\sum_{j=1}^{Nc} \phi_j = 1$$

$$\sum_{j=1}^{Nc} N_j = 0$$

## Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les principales lois phénomologiques de diffusion. Nous avons en particulier mis l'accent sur la diffusion des polymères qui font l'objet de notre étude. Ce chapitre complète notre étude bibliographique concernant l'étude des différents aspects de la modélisation des processus hors équilibre et nous donne les outils nécessaires pour entamer la modélisation de notre procédé.

Les chapitres qui suivent s'intéressent aux applications pratiques des aspects théoriques étudiés dans les quatre chapitres précédents.

Ainsi le chapitre 5 présente une étude expérimentale de la méthode de nanoencapsulation par émulsion diffusion présentée au chapitre 1.

Le chapitre 6 est une application de la thermodynamique d'équilibre étudiée au chapitre 2.

Le chapitre 7 présente un modèle de transfert de matière en se basant sur les concepts présentés dans ce chapitre.

Le chapitre 8 est une contribution à l'élaboration d'un modèle complet qui traite la thermodynamique hors équilibre présentée au chapitre 3.





## **CHAPITRE 5**

# **PRESENTATION DE LA METHODE D'EMULSION - DIFFUSION**

<b><u>INTRODUCTION</u></b> .....	<b>73</b>
<b><u>5.1. PROCES DE FABRICATION DES NANOCAPSULES PAR EMULSION DIFFUSION</u></b>	<b>73</b>
5.1.1. <u>MATERIEL</u> .....	73
<u>Composition</u> .....	74
5.1.2. <u>METHODE DE FABRICATION</u> .....	74
<b><u>5.2. MECANISME DE FORMATION DES NANOCAPSULES</u></b> .....	<b>77</b>
5.2.1. <u>MECANISME PROPOSE PAR QUINTANAR ET AL., 1997</u> .....	77
5.2.2. <u>MECANISME BASE SUR LA REDUCTION DE LA TAILLE DE L'EMULSION</u> .....	78
<b><u>5.3. ETUDE EXPERIMENTALE DU MECANISME BASE SUR LA REDUCTION DE LA TAILLE</u></b> .....	<b>80</b>
5.3.1. <u>MISE EN ŒUVRE DE LA DIFFUSION DU SOLVANT ET DE LA FORMATION DE LA MEMBRANE DE POLYMERE</u>	80
5.3.2. <u>EVOLUTION DE LA TAILLE DES NANOCAPSULES LORS DE LA DILUTION</u> .....	81
5.3.3. <u>SEPARATION DE PHASES LORS DE LA DIFFUSION DU SOLVANT</u> .....	84
<b><u>CONCLUSION</u></b> .....	<b>89</b>

## Introduction

La méthodologie que nous avons adoptée pour comprendre et représenter la formation des nanocapsules par émulsion-diffusion est une méthodologie qui est basée essentiellement sur une approche théorique s'appuyant sur la modélisation des différents processus intervenant lors de cette formation, soutenue par une approche expérimentale de la formation des nanocapsules.

L'objectif de ce chapitre est d'illustrer par des expériences le mécanisme de la formation des nanocapsules afin d'appuyer la modélisation sur des bases solides.

La première section de ce chapitre est une présentation générale de la méthode d'émulsion-diffusion : principe, matériels, méthode et mécanisme.

La section suivante constitue une étude expérimentale des différents processus susceptible d'intervenir lors de la formation des nanocapsules.

### 5.1. Procédés de fabrication des nanocapsules par émulsion diffusion

L'émulsion-diffusion est une méthode brevetée par [Quintanar et al., 1997], cette technique simple et rapide permet d'obtenir une gamme très large de taille de nanocapsules (entre 200 nm et 5000 nm).

En outre cette méthode présente un grand intérêt dans le domaine pharmaceutique car elle fait intervenir des solvants relativement peu toxiques comme l'acétate d'éthyle, ce qui fait d'elle l'une des méthodes les plus utilisées au niveau industriel. D'où l'intérêt de bien comprendre le mécanisme de formation des nanocapsules par cette méthode afin d'optimiser, de modéliser et de contrôler le procédé de fabrication.

#### 5.1.1. Matériel

Le polymère utilisé pour la formation des nanocapsules est un polyester dont la solubilité est indépendante du pH, la polyεcaprolactone (PCL, Aldrich, USA), sa masse moléculaire de (PCL) est de 80000 D. L'huile est le Labrafac hydrophile WL 1219, triglycérides en C8-C10 d'acides caprylique et caprique (Gattefossé, France). Le solvant est l'acétate d'éthyle (Laurylab, France). Le stabilisant est l'alcool polyvinylique (Mowiol® 40-88, 88 % hydrolysé, de masse moléculaire de 127000 D, Aldrich, USA). De l'eau distillée est utilisée pour la saturation et pour la dilution.

## Composition

La composition de base des suspensions diluées de nanocapsules [Quintanar et al., 1997] est :

### ✓ Phase organique

Polymère PCL	0,2 g
Huile Labrafac	0,5 g
Solvant organique saturé Acétate d'éthyle	18 g (20 ml)

### ✓ Phase aqueuse

Eau saturée	40 g (40 ml)
Stabilisant PVA	2 g

### ✓ Quantité d'eau utilisée pour la dilution

Eau distillée	200 g (200 ml)
---------------	----------------

**Tableau 5.1 : Concentration des composés de l'émulsion**

Composés	Concentration en Phase Organique (g/l)	Concentration dans l'Emulsion (g/l)
polymère PCL	10	3,33
huile miglyol 812	25	8,33
stabilisant PVA	50 (en phase aqueuse)	33,33

Composition massique :

PHASE ORGANIQUE (% massique) :

Masse totale : 18,7 g

$w_{\text{polymère}} = 1 \%$

$w_{\text{huile}} = 2,7 \%$

$w_{\text{acétate d'éthyle}} = 96,3 \%$

PHASE AQUEUSE (% massique) :

masse totale : 42 g

$w_{\text{eau}} = 95,2 \%$

$w_{\text{PVA}} = 4,8 \%$

## 5.1.2 Méthode de fabrication

La méthode d'émulsion-diffusion se réalise en quatre étapes (Figure 5.1). La première étape permet la saturation mutuelle de l'eau et du solvant. La deuxième étape correspond à la préparation d'une émulsion de type huile/eau à partir des deux phases saturées. La troisième étape est la dilution de l'émulsion. Enfin, les nanocapsules sont purifiées et concentrées par évaporation sous pression réduite.

- ✓ **Saturation des phases :** les solvants utilisés sont l'acétate d'éthyle et l'eau. Ces deux solvants ont la propriété d'être partiellement miscibles, ce qui permettra d'obtenir une émulsion lors du mélange des deux phases.

La proportion solvant/eau choisie pour la saturation mutuelle des deux phases est de 1/2 afin d'obtenir davantage d'eau saturée que de solvant saturé.

L'eau distillée et le solvant sont mélangés dans une ampoule à décanter pendant quelques minutes par agitation manuelle puis laissés au repos une nuit pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Enfin, on récupère séparément chaque phase saturée, la phase aqueuse étant de densité plus élevée que la phase organique (contenant l'acétate d'éthyle).

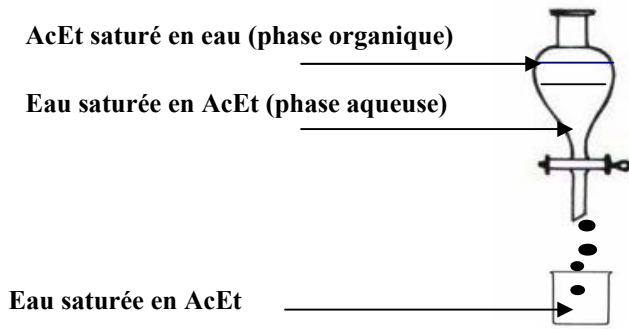
- ✓ **Emulsification :** une émulsion huile/eau est préparée en mélangeant la phase organique constituée de l'huile, du polymère et du solvant organique saturé en eau à la phase aqueuse saturée en solvant contenant un stabilisant (PVA).

La dissolution du polymère PCL (0,2 g de polymère) dans l'acétate d'éthyle (20 ml) est réalisée avec un montage sous reflux dans un ballon chauffé par un bain marie à 50°C pendant 20 minutes.

La dissolution du PVA en phase aqueuse se fait à 50°C dans un bécher recouvert d'aluminium placé dans un bain marie sous agitation magnétique pendant quelques minutes.

L'émulsification est réalisée grâce à un ultraturrax T25 IKA à la vitesse de 8000 tours/minutes pendant 10 minutes dans un bécher en verre de 100 ml de volume et recouvert d'aluminium.

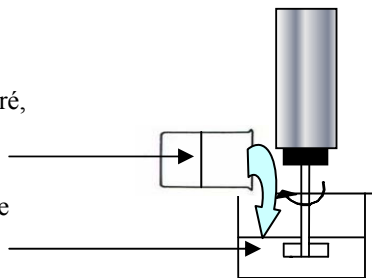
- ✓ **Dilution :** l'émulsion est ensuite diluée en ajoutant rapidement (en moins de 20 secondes) de l'eau distillée, ce qui conduit à la formation des nanocapsules. Cette étape de dilution doit être réalisée avec une quantité importante (200 ml) d'eau distillée afin de faciliter la diffusion du solvant et d'obtenir des nanocapsules de petite taille.
- ✓ **Concentration :** la suspension des NC est purifiée et concentrée par évaporation sous pression réduite ( $P= 50$  mbars,  $T= 40^\circ\text{C}$ ) avec un rotavapor de type Büchi (Rotavapor R-144, Suisse).  
Les suspensions sont concentrées d'un facteur 5 ou 10 par rapport au volume total de suspension diluée.



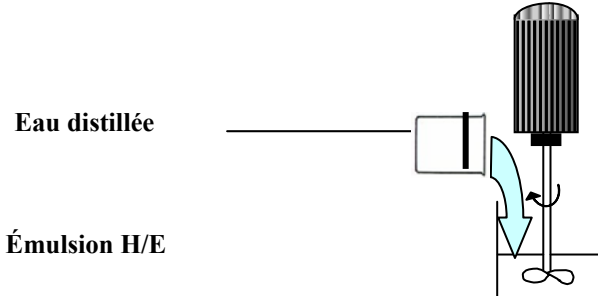
**A. SATURATION DES DEUX PHASES**

**Phase organique**  
(PCL, huile, AcEt saturé, principe actif)

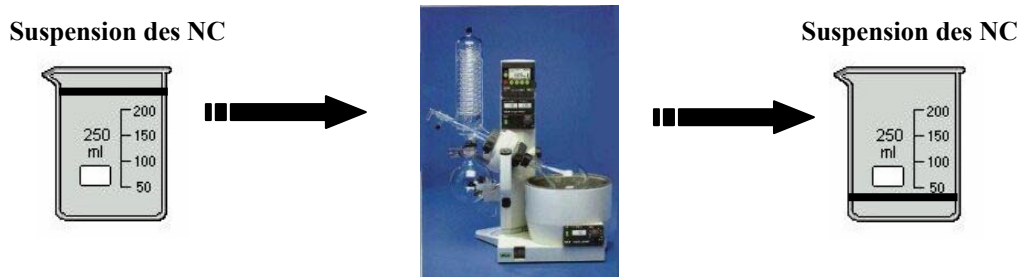
**Phase aqueuse**  
(tensioactif, eau saturée en Acet)



**B. EMULSIFICATION**



**C. DILUTION**



**D. EVAPORATION**

Figure 5. 1: dispositif expérimental de la méthode d'émulsion-diffusion

## 5.2. Mécanisme de formation des nanocapsules

La méthode d'émulsion-diffusion de solvant est basée sur la diffusion du solvant provoquée par la dilution de la phase aqueuse. Pendant cette diffusion, les gouttes diminuent de taille pour former des nanocapsules avec un cœur huileux entouré d'une membrane de polymère.

Pour expliquer la formation des nanocapsules, deux mécanismes sont proposés. Un premier mécanisme qui suppose la subdivision d'une goutte d'émulsion en plusieurs nanocapsules [Quintanar et al., 1997]. Un deuxième mécanisme qui explique l'apparition des particules de plus petite taille par la réduction de taille d'une goutte d'émulsion pour donner une nanocapsule.

L'objectif de ce paragraphe est d'explicitier ces deux mécanismes.

### 5.2.1. Mécanisme proposé par Quintanar et al., 1997

Selon Quintanar et al. [Quintanar et al., 1997], le mécanisme de formation des nanocapsules par émulsion-diffusion de solvant correspond à une "subdivision" des gouttes d'émulsion huile-eau en un plus grand nombre de nanocapsules de diamètre réduit. Chaque goutte d'émulsion donne naissance à plusieurs nanocapsules. C'est la conséquence d'événements interfaciaux survenant au cours de la diffusion, appelé l'effet Marangoni [Scriven et Sterling, 1960].

Ces phénomènes sont dus à des effets de convection provoqués par les turbulences interfaciales et une instabilité mécanique. Mais il y a également des instabilités chimiques liées au transport du solvant. Ces instabilités chimiques sont proches des phénomènes observés lors de l'émulsification spontanée dans les systèmes ternaires avec transfert de matière. Elles correspondent au mécanisme de diffusion et échouement. En effet lors de la diffusion du solvant, de l'huile est transportée vers la phase aqueuse, à l'interface des deux phases, le solvant continue à diffuser dans l'eau et l'huile échoue, ce qui forme des gouttes fines d'émulsion huile/eau [Rashevsky, 1928]

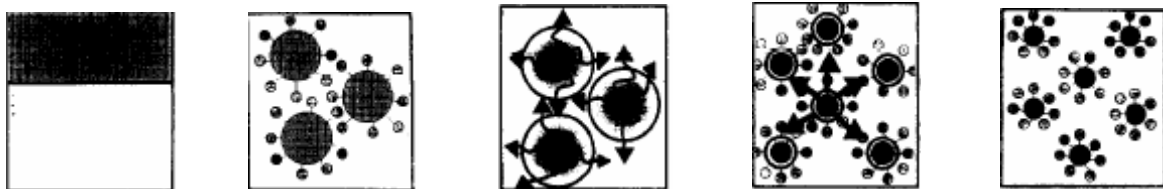


Figure 5. 2: mécanisme de la formation des nanocapsule par la méthode d'émulsion diffusion

La diffusion du solvant à travers les gouttes d'émulsion entraîne des molécules de polymère vers la phase aqueuse, formant ainsi des régions de sursaturation à partir desquelles de nouvelles gouttes ou agrégats de polymère appelés "protonanoparticules" sont formés.



La stabilisation de ces «protonanoparticules» est assurée par la présence de tensioactif présent à l'interface liquide/liquide pendant la diffusion de solvant, empêchant leur coalescence. Les nanocapsules se «solidifient après diffusion totale du solvant.

Afin de vérifier leur théorie sur le mécanisme de formation, Quintanar et al [Quintanar et al., 1997] ont réalisé différentes expériences. Ils ont suivi la turbidité du milieu lors de la dilution en fonction de la concentration en polymère (0,5 à 7,5 %).

D'après les résultats de turbidimétrie, il y a accroissement de la turbidité pendant la sursaturation pour toutes les concentrations de polymère testées, jusqu'à une limite supérieure indiquant l'étape finale de formation des nanocapsules. La diminution de turbidité qui suit s'explique par la solidification des particules.

D'autre part, pour comprendre le rôle des turbulences interfaciales, Quintanar et al. [Quintanar et al., 1997], ont étudié l'influence de la viscosité et de la vitesse de dilution. La réduction de taille est toujours la même, elle augmente seulement de 100 nm entre la plus faible (0,5 %) et la plus forte concentration (7,5 %). Ils ont de plus ajouté un sel dans le milieu de dilution, ce qui a entraîné la suppression des turbulences interfaciales mais il n'y a pas eu de différence de taille des nanocapsules dans le milieu de dilution.

Le solvant utilisé dans cette expérience est le propylène carbonate (PC). Avec ce solvant (PC), l'eau forme une émulsion spontanée. En changeant le propylène carbonate par de l'acétone, et en présence de sel dans le milieu externe, la taille des nanocapsules est plus élevée et la polydispersité est plus grande [Quintanar et al., 1997]. Ce résultat explique que la turbulence interfaciale n'est pas la seule explication du mécanisme de la formation des nanocapsules par la méthode d'émulsion-diffusion.

Dans ce cas il faut trouver une autre explication pour la formation des nanocapsules. Pour ce faire on propose un nouveau mécanisme basé sur la réduction de la taille des gouttes.

### **5.2.2. Mécanisme basé sur la réduction de la taille de l'émulsion**

Le principe de ce mécanisme peut être résumé ainsi : après saturation mutuelle des deux phases, les deux liquides sont en équilibre thermodynamique (pas de diffusion de solvant à ce stade). Ensuite, l'agitation pendant l'émulsification permet la dispersion des gouttes de phase organique dans la phase continue et la formation d'une émulsion. La formation de cette émulsion entraîne une augmentation de l'aire interfaciale et par conséquent l'augmentation de l'énergie libre du système. L'émulsifiant permet donc d'abaisser l'énergie libre interfaciale et de donner une certaine stabilité à la gouttelette en formant à sa surface une couche adsorbée.

Les gouttes de l'émulsion formées sont bien homogènes et ont la même composition que celle de la phase de départ. L'addition d'eau au système déstabilise l'équilibre entre la phase continue et l'émulsion.

Pour compenser ce déséquilibre le solvant diffuse vers l'extérieur. Pendant cette diffusion, on a apparition de plusieurs nanophases à l'intérieur des gouttes (phase riche en polymère, phase riche en huile et phase riche en solvant) ainsi qu'une diminution de la taille des gouttes (due au départ du solvant).

L'apparition des phases est due essentiellement à la miscibilité partielle des constituants du mélange ; solvant, polymère et huile. Le polymère et l'huile sont totalement immiscibles ou peu miscibles entre eux.

Après leur apparition, ces phases qui forment un mélange instable vont diffuser à l'intérieur de la goutte pour former à la fin des nanocapsules ou des nanosphères en fonction de la composition de départ.

Finalement, si la composition et les conditions opératoires sont bien choisies, des nanocapsules sont formées. Leur formation est due principalement au choix de la composition initiale du système (le ratio  $x_{\text{polymère}}/x_{\text{huile}}$ ), de la solubilité du système binaire huile/polymère et à la compétition entre la formation de la phase huile d'une part et la solidification de la phase riche en polymère d'autre part.

Si la cinétique de solidification est trop rapide, la phase riche en polymère devient trop visqueuse avant que la phase huile n'ait eu le temps suffisant pour former un cœur continu et les gouttelettes d'huile sont fixées à l'intérieur de la matrice polymérique, dans ce cas des nanosphères sont formées.

D'autre part, si la cinétique de solidification de la phase riche en polymère est trop lente le polymère n'a pas de stabilité mécanique suffisante pour résister aux tensions mécaniques due à la coalescence des nanophases d'huile. Par conséquent les nanocapsules avec une membrane polymérique sont formées. Ce dernier mécanisme est représenté figure 5.3.

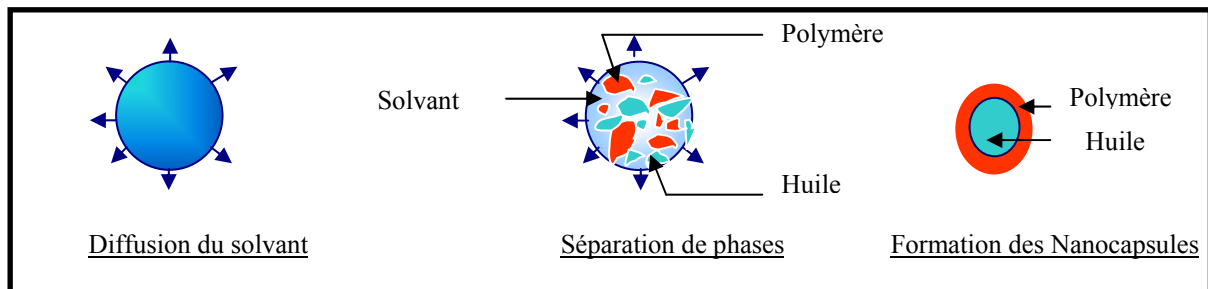


Figure 5. 3: mécanisme de formation des nanocapsules

Il repose sur trois principales idées :

- ✓ la diffusion du solvant vers la phase aqueuse.
- ✓ la diminution de la taille de la nanocapsule.
- ✓ l'apparition des phases.

Dans la partie qui suit, ces trois étapes du mécanisme seront mises en évidence par des expériences.

### 5.3. Etude expérimentale du mécanisme basé sur la réduction de la taille

#### 5.3.1. Mise en œuvre de la diffusion du solvant et de la formation de la membrane de polymère

Guinebretiere [Guinebretiere, 2001] a tenté de mettre en évidence le phénomène de diffusion du solvant en visualisant le phénomène pour mesurer le temps nécessaire à la formation d'un film polymérique.

L'étude consiste à observer les changements survenant après l'ajout d'une phase organique sur une phase aqueuse contenue dans un bécher, le système est faiblement agité. La phase organique constituée d'acétate d'éthyle, d'huile et de polymère est colorée au rouge de cérol pour faciliter l'observation.

Pour suivre la diffusion du solvant dans la phase aqueuse [Guinebretiere, 2001] a utilisé une caméra connectée à un ordinateur. Le solvant et la phase organique ont été placés dans un bécher (figure 5.4).

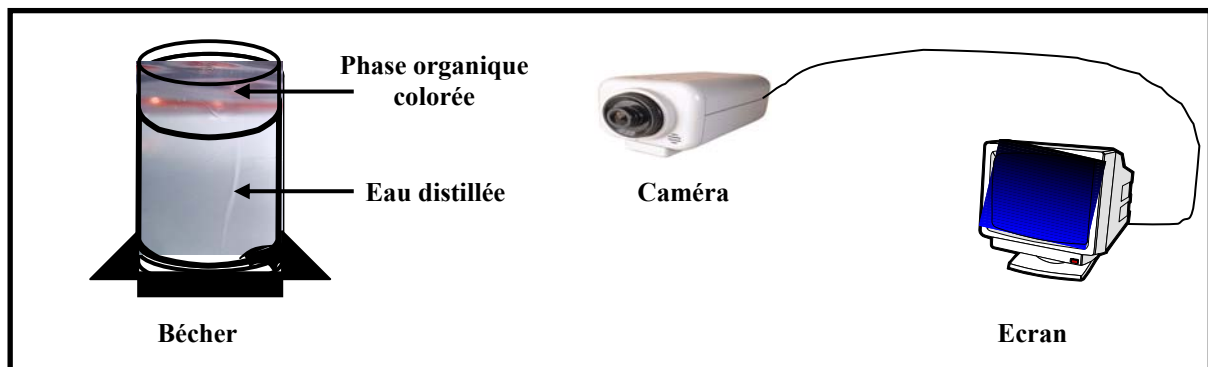


Figure 5. 4: représentation du dispositif d'observation de la diffusion avec caméra connectée à l'ordinateur [Guinebretiere, 2001]

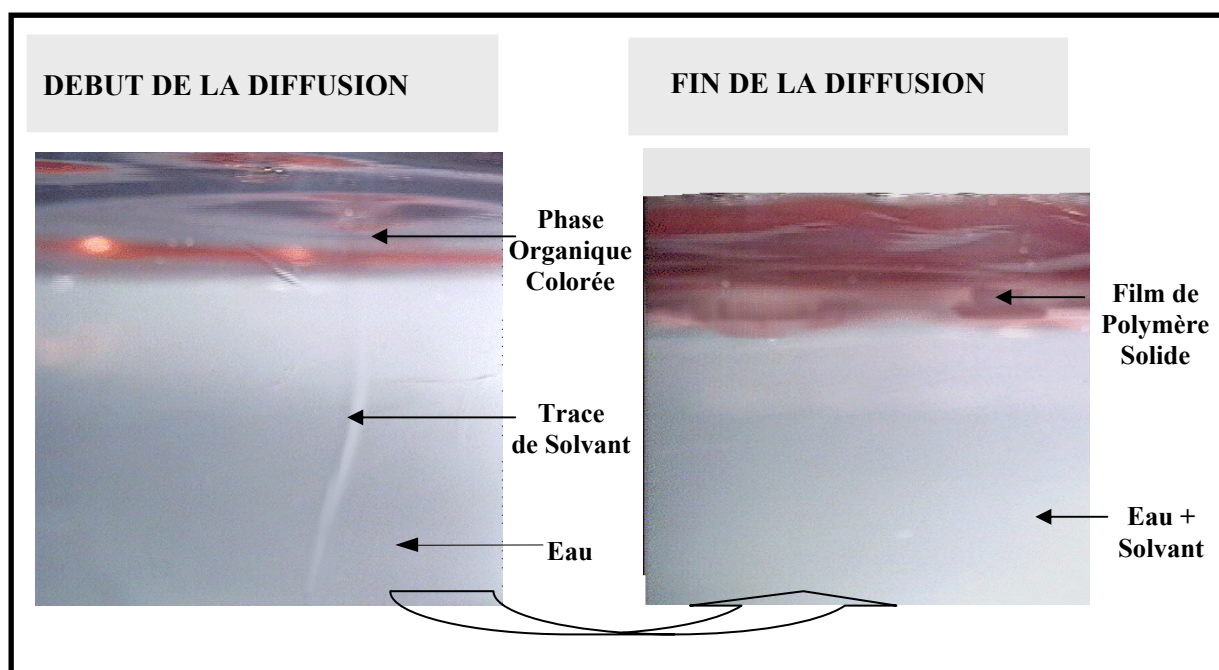


Figure 5. 5: images obtenues par caméra sur la diffusion de solvant d'une phase organique vers l'eau [Guinebretiere, 2001]

Lors du mélange du solvant pur coloré avec de l'eau, Guinebretiere a remarqué des traînées verticales de solvant coloré dans l'eau alors qu'avec de l'huile colorée seule comme phase organique, il n'y'avait pas ces mouvements dans l'eau. L'huile reste en surface car elle n'est pas miscible avec l'eau [Guinebretiere , 2001]. Seul le solvant migrerait dans la phase aqueuse lors de la formation des nanocapsules (figure 5.5). Après diffusion du solvant, il y'a formation d'un film de polymère solide en surface.

Cette expérience a permis de démontrer que seul le solvant diffuse vers la phase aqueuse et a permis aussi de mettre en évidence la formation d'un film de polymère solide à la surface.

La deuxième étape consiste à mettre au point une méthode pour déterminer la cinétique d'évolution de la taille des nanocapsules et mettre en évidence l'effet de la dilution au cours du temps.

### 5.3.2. Evolution de la taille des nanocapsules lors de la dilution

La dilution est une étape déterminante dans la formation des nanocapsules. La réduction de taille des gouttes d'émulsion après dilution est systématique. Cette réduction de taille correspond à la quantité de solvant qui a diffusé vers la phase aqueuse.

L'étude expérimentale de cette dynamique est difficile, car il faut disposer de techniques résolues temporellement pour pouvoir mesurer la dynamique rapidement, avant que le système n'ait évolué significativement. Pour surmonter cette difficulté nous allons ralentir le phénomène de diffusion du solvant en ajoutant progressivement des faibles quantités d'eau.

L'objectif de ce paragraphe sera donc de mettre en évidence la diminution de la taille de la nanocapsule après la diffusion du solvant. Pour ce faire nous allons suivre l'évolution de la taille des nanocapsules en fonction du déplacement de l'équilibre thermodynamique par ajout progressif de l'eau pendant la phase de dilution (se référer au protocole expérimentale de formation des nanocapsules)

En outre la diffusion est un facteur déterminant dans notre procédé, une grande dilution de l'échantillon peut provoquer la dissolution totale des nanocapsules. Par conséquent il sera impossible de visualiser les étapes intermédiaires de la formation des nanocapsules.

D'autre part, la majorité des instruments utilisés pour mesurer les tailles des particules, nécessitent une dilution importante de l'échantillon (Malverne Zetasizer® 3000, Granulométrie laser Coulter LS®). Ces techniques classiques n'étant adaptées à notre procédé, nous avons utilisé un nouvel appareil « le nanotrac de granuloshop ». Cet appareil capable de travailler en milieu concentré utilise une analyse toute nouvelle des spectres d'énergie des décalages Doppler pour produire un spectre complet des tailles de particules sous forme d'une distribution granulométrique en pourcentages volumique, massiques ou en intensités.

**Protocole**

Une émulsion huile-eau est préparée en suivant le protocole opératoire indiqué au paragraphe (5.1.2.1.). Ensuite on mesure l'évolution de la taille sous forme de distribution volumique de la taille en fonction du temps en y plongeant directement la sonde du Nanotrac. (Figure 5.6).

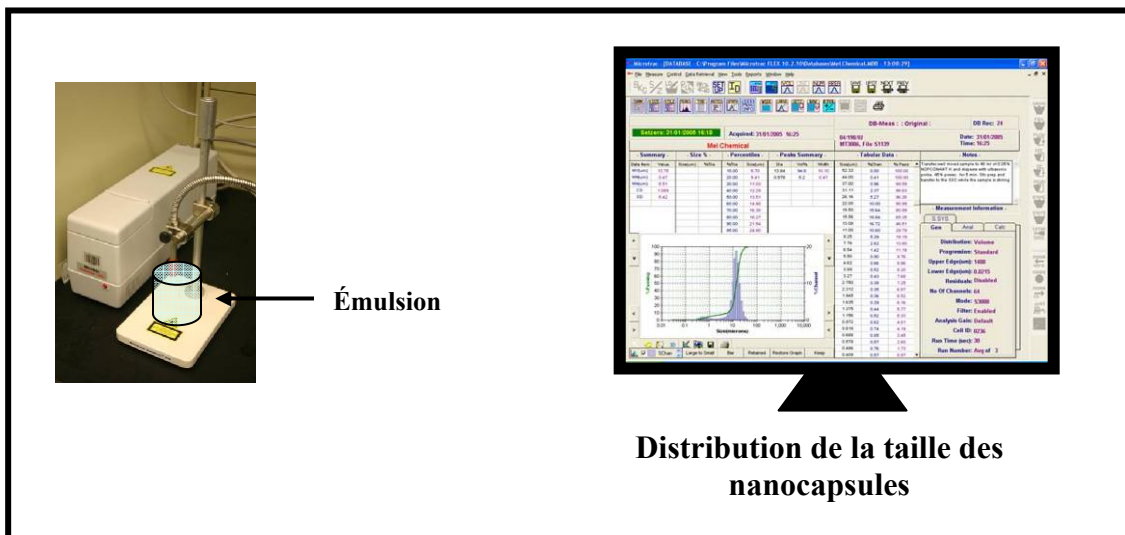


Figure 5. 6: dispositif de mesure de la distribution de la taille des nanocapsules

Les résultats sont illustrés sur la figure 5.7.

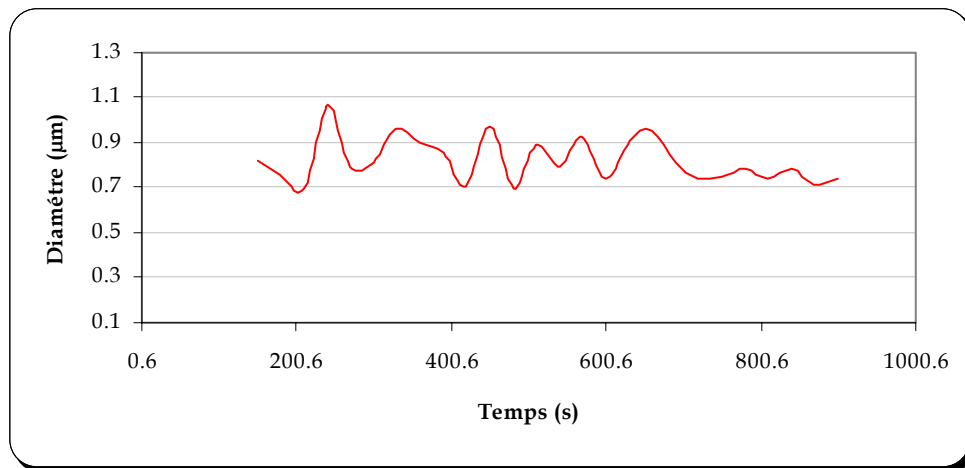


Figure 5. 7 : évolution du diamètre de la nanocapsule en fonction du temps (mesure en continu)

Les résultats obtenus sont instables et présentent des fluctuations. Ces fluctuations sont dues à la méthode de mesure utilisée. En effet les mesures effectuées par le Nanotracc sont basées sur le mouvement brownien des particules, or la diffusion du solvant vers la phase aqueuse peut modifier ce mouvement et perturber la prise des mesures.

Pour contourner ce problème on suppose que le système passe par une infinité d'état d'équilibre et que chacun de ces états correspond à la quantité d'eau ajoutée lors de la dilution. L'objectif est de figer le système à ces différents états d'équilibre et de mesurer la taille correspondante à chaque état.

Des petits volumes d'eau distillée (10 ml chaque fois) sont ajoutés rapidement. Après chaque ajout le diamètre des nanocapsules correspondant est mesuré après agitation de l'émulsion pendant une minute et après stabilisation du système (deux minutes).

La courbe représentée figure 5.8 donne l'évolution du diamètre des nanocapsules en fonction du temps et les instants d'ajout des quantités d'eau

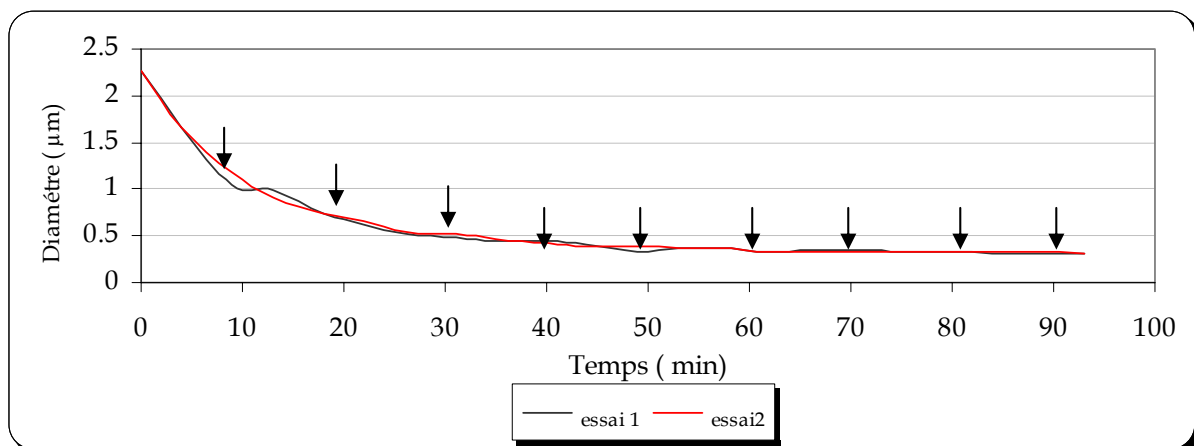


Figure 5. 8: évolution du diamètre de la nanocapsule en fonction du temps

Cette expérience montre que le diamètre de la nanocapsule diminue en fonction de la quantité d'eau ajoutée. De plus les points des deux essais se coïncident. Donc ce résultat est reproductible.

Après avoir mis en œuvre la diminution de la taille des nanocapsules lors de la diffusion du solvant, on propose d'étudier l'influence de l'agitation sur la cinétique du processus via une série d'expériences présentée ci dessous.

La Figure 5.9 montre l'évolution du diamètre de la nanocapsule en fonction du volume d'eau ajouté pour 4 échantillons. Pour les essais 1 et 4 les mesures sont faites sans agitation tandis que pour les essais 2 et 3, on a agité après chaque ajout d'eau.

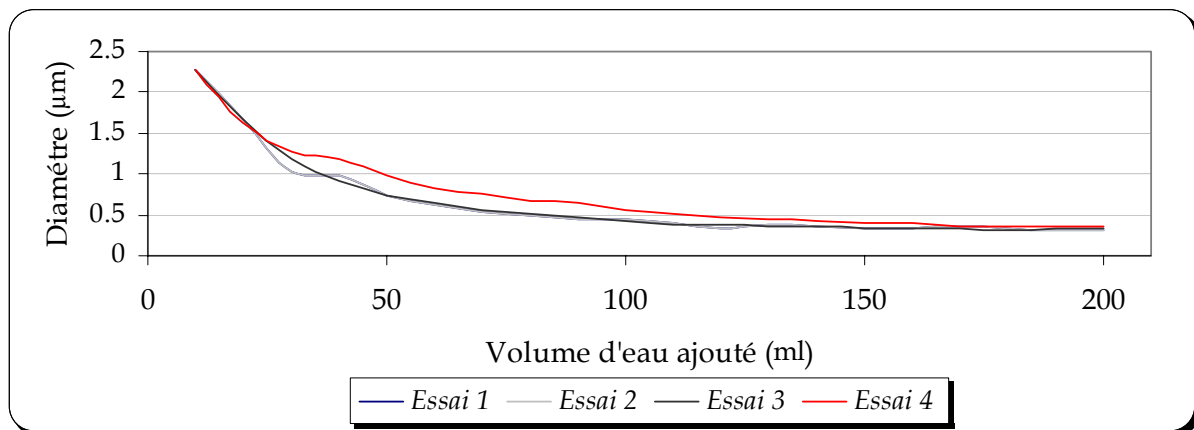


Figure 5. 9: évolution du diamètre de la nanocapsule en fonction du volume d'eau ajouté

Les quatre essais donnent pratiquement le même résultat. On peut conclure que l'agitation n'a pas d'influence sur le transfert du solvant de la phase dispersée vers la phase continue et sur la taille finale des nanocapsules et donc qu'il s'agit bien d'un processus par diffusion.

### 5.3.3. Séparation de phases lors de la diffusion du solvant

L'objectif de ce paragraphe est de mettre en évidence la séparation de phases lors de la diffusion du solvant vers la phase aqueuse afin de comprendre le mécanisme de la formation de la membrane polymérique et sa localisation dans l'espace.

Pour atteindre cet objectif, on propose de prendre des clichés de microscopie électronique à transmission des échantillons préparés après différentes dilutions et figés après cryofracture.

#### Préparation des échantillons

Plusieurs émulsions sont préparées en utilisant le protocole opératoire indiqué au paragraphe (5.1.2.1.). Ces émulsions sont ensuite diluées comme décrit dans le paragraphe 5.3.2 avec différents volumes d'eau (0, 30, 50, 80, 150 et 200 ml d'eau distillée).

Après chaque dilution, l'échantillon est congelé rapidement pour éviter une éventuelle évaporation de l'acétate d'éthyle. Le mode opératoire suivi est détaillé ci après.

### **Cryofracture et visualisation des répliques au microscope électronique en transmission**

La technique de cryofracture comporte 4 étapes essentielles :

- 1 congélation ultra-rapide de l'échantillon afin de le figer dans sa structure initiale
- 2 fracture de l'échantillon à très basse température ( $< 170^{\circ}\text{K}$ ) et sous vide élevé
- 3 répliques immédiates de la surface de fracture par la déposition de vapeur de métaux lourds et renforcement de cette réplique par une couche de carbone
- 4 digestions de la matière organique, lavage et observation de la réplique métallique au microscope électronique.

#### **1 Congélation**

Une microgouttelette ( $2\mu\text{l}$ ) du produit à analyser, ou un échantillon de  $1\text{ mm}^3$ , est déposé dans une coupelle en cuivre semi creuse. Un disque mince en cuivre vient prendre en sandwich la goutte déposée.

L'ensemble des deux coupelles enfermant l'échantillon est alors congelé rapidement dans de l'azote refroidi à  $-210^{\circ}\text{C}$  (azote pâteux), puis transféré dans de l'azote liquide où il peut séjourner avant d'être fracturé.

#### **2 Réalisation de la fracture**

Chaque «sandwich» est introduit dans un porte-objet, préalablement refroidi dans l'azote liquide, puis transféré dans un cryofract FC 150 Reichert.

À l'intérieur du cryofract, le porte-objet est maintenu à  $-150^{\circ}\text{C}$ , sous un vide de  $10^{-8}$  à  $10^{-9}$  Torr. La fracture s'effectue par ouverture du porte-objet qui permet de séparer les deux coupelles.

#### **3 Réplique**

Un système de canons électroniques permet d'obtenir des répliques de chaque fracture, en réalisant un ombrage de platine, d'une épaisseur moyenne de  $20\text{ \AA}$ , sous un angle de  $45^{\circ}$ , suivi par évaporation de carbone sous un angle de  $90^{\circ}$  (épaisseur moyenne de  $100\text{ \AA}$ ).

Avant de sortir les échantillons de l'appareil, une goutte de collodion à 1%, dans l'acétate d'isoamyle, est déposée sur chaque coupelle. Elle permet, après évaporation du solvant, d'augmenter la résistance de la réplique et de faciliter son transport dans les différents bains de nettoyages.

#### **4 Traitement des répliques**

Les répliques sont décollées des coupelles en plongeant ces dernières dans un mélange d'acides qui les attaquent en surface.

Les répliques sont alors rincées dans trois bains d'eau distillée filtrée. L'huile est éliminée de la réplique en le traitant par des bains d'alcool éthylique progressifs.



De la même manière on élimine le polymère, en traitant la réplique dans des bains de dichlorométhane croissants (jusqu'à 80 % en concentration). Les répliques sont rincées à l'eau en procédant par des bains de dichlorométhane et des bains d'éthanol décroissants.

Les répliques sont montées sur une grille de microscopie électronique de 600 meshes. Pour éliminer le collodion, l'ensemble, grille plus réplique, est déposé, pendant 2 jours, dans une boîte de pétri contenant un papier filtre imbibé d'acétate d'isoamyle.

Les répliques sont observées avec un microscope électronique à transmission.

### Photographies des répliques

Les photographies ci-dessous sont prises par le microscope électronique, ces photographies représentent la réplique des différents échantillons préparés à différentes dilutions.

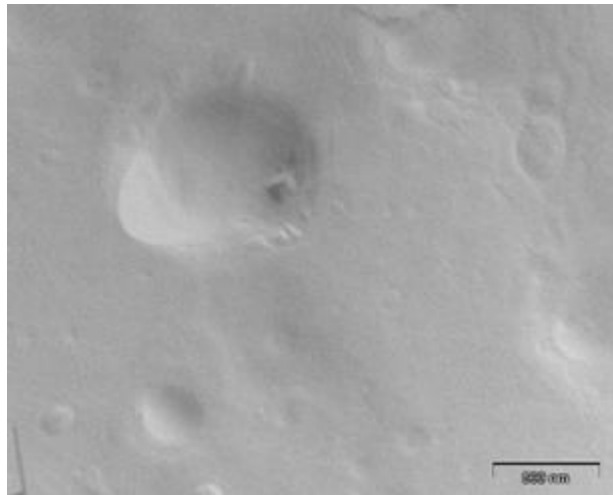
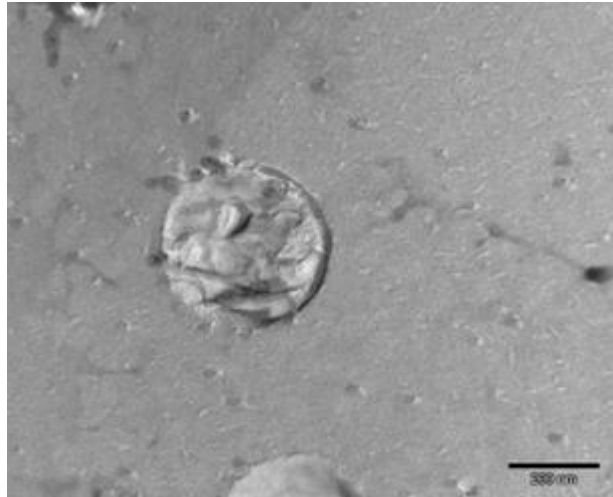


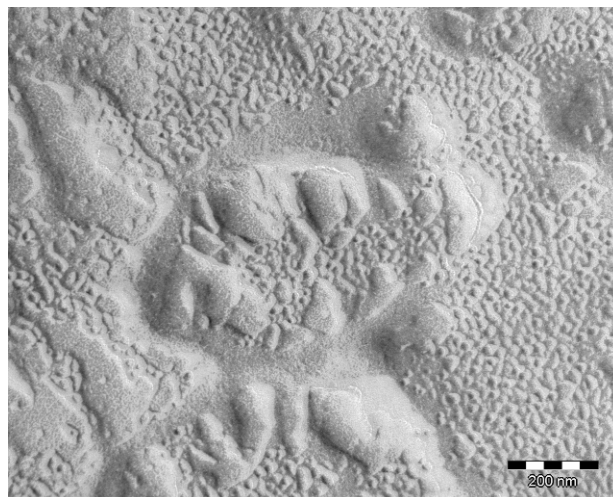
Figure 5. 10 : observation par cryofracture de l'émulsion initiale

Le cliché de la réplique de l'émulsion de départ (Figure 5.10) montre une gouttelette homogène de forme sphérique.



**Figure 5. 11 : observation par cryofracture d'un échantillon dilué avec 30 ml d'eau**

Sur le cliché de la figure 5.11 on peut distinguer un début de séparation de phase à l'intérieur de la goutte. Le système n'est plus homogène.



**Figure 5. 12 : observation par cryofracture d'un échantillon dilué avec 50 ml d'eau**

Les clichés de cryofracture effectués sur un échantillon obtenu après une dilution de 50 ml (Figure 5.12) confirment la coexistence de deux phases : une phase liquide et une phase solide, la phase liquide donne la même empreinte que celle donnée par la phase aqueuse externe

Contrairement à la réplique précédente (figure 5.11), sur cette réplique on peut distinguer clairement les deux phases, la phase liquide est vers le centre tandis que la phase solide est localisée à l'interface, les phases sont mieux séparées mais la séparation complète des phases n'a pas encore eu lieu.

Sur les figures suivantes (figure 5.13, 5.14 et 5.15) on a augmenté le volume d'eau ajouté, pour visualiser la fin du processus de séparation de phases. A 150 ml on distingue déjà la formation de la membrane polymérique à l'interface de la nanocapsule.

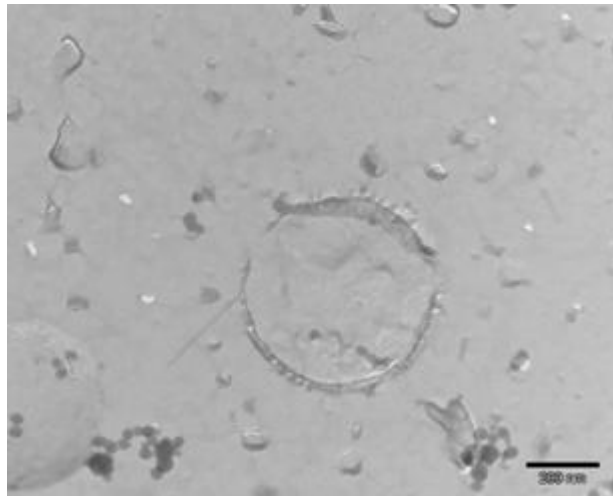


Figure 5. 13 : observation par cryofracture d'un échantillon dilué avec 80 ml d'eau

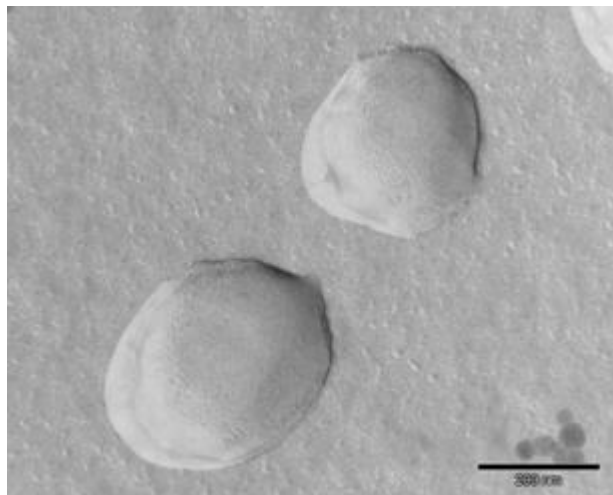


Figure 5. 14 : observation par cryofracture d'un échantillon dilué avec 150 ml d'eau



Figure 5. 15 : observation par cryofracture de l'échantillon final

Cette série de clichés obtenue au microscope électronique à partir de répliques d'échantillons cryofracturés, a permis de mettre en évidence la séparation de phases lors de la diffusion du solvant. Sur cet exemple, la séparation commence au sein de la nanocapsule pour finalement donner une membrane polymérique interfaciale que nous avons également pu localiser.

## **Conclusion**

L'étude et l'analyse du procédé d'encapsulation par émulsion diffusion nous ont permis de mettre en évidence le mécanisme de formation des nanocapsules.

Les expériences menées ont permis d'observer la diffusion du solvant vers la phase externe et la formation finale d'une membrane polymérique, d'étudier la structure interne des nanocapsules pendant la diffusion du solvant, de visualiser la membrane polymérique entourant la phase interne à la fin du processus et d'illustrer la réduction de la taille des nanocapsules en réponse à la diffusion du solvant.

L'objectif du travail qui suit sera de donner un modèle qui permet de reproduire l'ensemble de ces observations expérimentales, à savoir :

- ✓ la séparation de phases ;
- ✓ la diffusion du solvant vers la phase externe ;
- ✓ la réduction de la taille des nanocapsules.



**CHAPITRE 6**

**REPRESENTATION DES APPARITIONS DE  
PHASES**

<b><u>INTRODUCTION</u></b> .....	<b>93</b>
<b><u>6.1. FORMALISME THERMODYNAMIQUE</u></b> .....	<b>94</b>
6.1.1. <u>DESCRIPTION DU MODELE THERMODYNAMIQUE POUR UN SYSTEME TERNAIRE</u> .....	94
6.1.1.1. <u>Modèle de Flory-Huggins</u> .....	94
6.1.1.2. <u>Modèle de Flory-Huggins modifié</u> .....	95
6.1.2. <u>CRITERE D'EQUILIBRE ENTRE PHASES:</u> .....	98
6.1.2.1. <u>Courbe binodale</u> .....	98
6.1.1.2. <u>Courbe spinodale</u> .....	99
6.1.3. <u>APPROCHE THERMODYNAMIQUE POUR LE CALCUL DES EQUILIBRES DE PHASES</u> .....	100
6.1.3.1. <u>FORMULATION DU PROBLEME</u> .....	100
6.1.3.2. <u>Méthode de calcul des équilibre de phases dite du plan tangent</u> .....	102
6.1.3.3 <u>Extension de la méthode du plan tangent</u> .....	105
6.1.3.4. <u>Présentation de la méthode de calcul proposée</u> .....	105
6.1.3.2. <u>Algorithme</u> .....	108
6.1.3.3. <u>Application de la Méthode</u> .....	110
<b><u>6.2. ETUDE EXPERIMENTALE DE L'APPARITION DE PHASES DANS LE SYSTEME HUILE – POLYMERE – SOLVANT.</u></b> .....	<b>112</b>
6.2.1. <u>TEST DE SOLUBILITE DE DIFFERENTS MELANGES BINAIRES</u> .....	112
6.2.2. <u>ETUDE DU SYSTEME TERNAIRE</u> .....	112
6.2.2.1. <u>Protocole opératoire</u> .....	112
6.2.2.2. <u>Analyse des échantillons</u> .....	113
6.2.2.2.1. <u>Etude de la morphologie des phases</u> .....	113
6.2.2.2.2. <u>Détermination de la Composition des Phases Ccoexistantes</u> .....	115
<b><u>6.3. CALCUL DES PARAMETRES D'INTERACTION</u></b> .....	<b>117</b>
6.3.1. <u>CALCUL DU PARAMETRE D'INTERACTION BINAIRE SOLVANT/HUILE ET SOLVANT/ POLYMERE A PARTIR DES PARAMETRES DE SOLUBILITE</u> .....	117
6.3.2. <u>DETERMINATION DU PARAMETRE D'INTERACTION BINAIRE POLYMERE/HUILE A PARTIR DE LA THEORIE DE FLORY-REHNER</u> .....	119
6.3.3 <u>APPLICATION DE LA METHODE DE CALCUL DEVELOPPEE AU SYSTEME ACETATE D'ETHYLE /PCL / LABRAFAC</u> .....	120
<b><u>CONCLUSION</u></b> .....	<b>121</b>

## Introduction

Après avoir mis en évidence expérimentalement les mécanismes mis en jeu lors de la formation de la nanocapsule, nous allons appliquer les concepts mis en place dans les chapitres 1, 2 et 3 pour formaliser ces mécanismes.

La nanocapsule correspond à une phase riche en polymère à l'équilibre avec une phase riche en huile. Cet état d'équilibre provient de l'évolution dynamique d'un autre état d'équilibre initial qui a été perturbé.

Nous proposons dans les deux prochains chapitres (6 et 7), d'appliquer séparément les concepts liés à la séparation de phases (cas d'un système où la dynamique est très rapide) et les concepts liés à la dynamique et aux transferts de matière. Dans ce dernier cas, la séparation de phases est décrite d'un point de vue purement cinétique par la dépendance des coefficients de diffusion aux compositions des constituants.

Pour finir, le dernier chapitre couple ces concepts pour unir la séparation de phases traitée thermodynamiquement, la dynamique et les transferts de matière du système.

Le présent chapitre propose donc une application pratique des concepts de la thermodynamique d'équilibre traités dans le chapitre 2.

Notre objectif dans ce chapitre est d'étudier l'apparition de phases à l'intérieur de la nanocapsule afin de mettre au point une méthode de calcul pouvant être intégrée dans le modèle décrivant la formation de la nanocapsule.

Pour ce faire, nous abordons la question du calcul des disparitions ou apparitions de phases dans un système, en fonction des variations de la composition, puis nous discutons la modélisation des diagrammes de phases à partir des lois de la thermodynamique.

Ensuite nous proposons une nouvelle approche pour calculer l'équilibre de phases. Dans cette méthode, l'algorithme génétique est couplé avec un algorithme de gradient pour calculer les compositions des phases à l'équilibre.

Cette méthode présente un traitement complet d'un cas particulier d'équilibre entre phases : l'équilibre dans un système ternaire à pression et à température constante. Néanmoins les fondements du traitement thermodynamique présenté, ainsi que les méthodes de prévision de propriétés et les stratégies de calcul, sont pourtant généraux et applicables dans d'autres situations.

Enfin, ce chapitre constitue aussi une contribution à la compréhension du mécanisme de formation de la membrane polymérique. Celle-ci est mise en évidence en établissant un diagramme expérimental du ternaire acétate d'éthyle-Labrafac-PCL. Pour les systèmes diphasiques, la répartition de différentes espèces entre les phases a été déterminée. Enfin les paramètres d'interaction binaires Acétate d'éthyles-PCL, Acétate d'éthyles-Labrafac et Labrafac-PCL ont été calculés.



## 6.1. Formalisme thermodynamique

### 6.1.1. Description du modèle thermodynamique pour un système ternaire

Le traitement théorique de l'apparition des phases dans un mélange nécessite le choix d'un modèle thermodynamique approprié pour pouvoir déterminer le potentiel chimique et prévoir les phases qui coexistent à l'équilibre. L'objectif de ce paragraphe sera de présenter les modèles thermodynamiques utilisés pour décrire le comportement thermodynamique des solutions de polymère en proposant une nouvelle formulation du modèle de Flory-Huggins.

#### 6.1.1.1. Modèle de Flory-Huggins

Comme nous l'avons dit au chapitre 2, la théorie de Flory-Huggins est souvent utilisée pour décrire le comportement thermodynamique de système polymère/solvant/non solvant [Flory, 1942]. L'énergie libre de Gibbs de mélange dans un système ternaire peut être formulée par l'équation suivante :

$$\frac{\Delta G_M}{RT} = \sum_{i=1}^3 n_i \ln(\phi_i) + \chi_{12} n_1 \phi_2 + \chi_{13} n_1 \phi_3 + \chi_{23} n_2 \phi_3 \quad \text{EQ 6. 1}$$

Les indices 1, 2,3 représentent respectivement le solvant, le polymère et le non solvant.

Pouchly et al.[Pouchly, 1968] ont suggéré une forme plus générale de l'expression de Flory-Huggins. Dans cette nouvelle forme Pouchly et al. [Pouchly, 1968] ont introduit un paramètre d'interaction ternaire qui ils ont écrit à l'aide des paramètres d'interaction binaires en fonction de la concentration en supposant que l'interaction non solvant/solvant dans une solution ternaire ne dépend que du solvant et du non solvant. Ils ont aussi considéré que les interactions solvant/polymère et non solvant/polymère dépendent plutôt de la concentration en polymère. L'expression résultante pour l'énergie libre de Gibbs du mélange, prend la forme suivante :

$$\frac{\Delta G_M}{RT} = \sum_{i=1}^3 n_i \ln(\phi_i) + \chi_{12}(\phi_2) n_1 \phi_2 + \chi_{13}(u_3) n_1 \phi_3 + \chi_{23}(\phi_2) n_3 \phi_2 + \chi_T(u_3, \phi_2) n_1 \phi_3 \phi_2 \quad \text{EQ 6. 2}$$

Où

- R est la constante des gaz parfait ( $J/mol/K$ );
- T est la température ( $K$ ),
- $n_i$  indique le nombre de moles de l'espèce  $i$  ( $mol$ );
- $\chi_{ij}$  sont des paramètres d'interaction binaire qui dépendent de la fraction volumique des constituants (-),

$\chi_T$  est le paramètre d'interaction ternaire (-).

La fraction de volume pseudo binaire  $u_3$  est définie par

$$u_3 = \frac{\phi_3}{\phi_1 + \phi_3} \quad \text{EQ 6. 3}$$

En appliquant l'Equation 6.2 au système eau/acétate/ acétate de cellulose, la surface de l'énergie libre de Gibbs a la forme donnée dans la figure 6.1

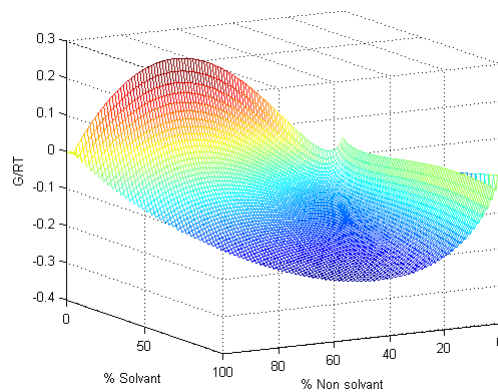


Figure 6. 1 : surface de l'énergie libre de Gibbs pour le système eau-acétate-cellulose-acétate

Sur cette figure comme sur plusieurs figures donnant la surface d'énergie libre de Gibbs à partir de l'équation de Flory Huggins n'est pas possible distinguer les points d'inflexion ni les concavités comme c'est décrit par Gibbs à l'équilibre. Il est donc difficile d'appliquer les conditions d'équilibre décrites par Gibbs.

Pour surmonter ce problème nous proposons de calculer une nouvelle expression de l'entropie pour les solutions de polymères

### 6.1.2.2. Modèle de Flory-Huggins modifié

L'objectif de ce paragraphe est de proposer une nouvelle expression de l'entropie pour les solutions des polymères. Dans cette nouvelle expression, nous proposons de recalculer les possibilités de répartitions des molécules dans le réseau de Flory-Huggins.

Pour illustrer notre calcul nous considérons un système binaire constitué de  $N_{m2}$  molécules de polymère et de  $N_{m1}$  molécules de solvant. Le polymère est composé de  $n_s^2$  segments mobiles d'une taille équivalente à celle d'une molécule de solvant qui est représentée par un seul segment.

Selon Flory et Huggins (se référer au chapitre 2), les possibilités de répartition des molécules dans le réseau sont calculées en plaçant d'abord les molécules de polymères puis celles du solvant. Notre idée est de refaire le calcul en supposant qu'à chaque fois on a la même probabilité pour placer une molécule de solvant que celle pour placer une molécule de polymère. De ce fait nous allons calculer le nombre de possibilité pour placer  $N_{m1} + n_s^2 N_{m2}$

segments de manière qu'une molécule de solvant est constitué d'un seul segment et occupe un seul site et une molécule de polymère est constituée  $n_s^2$  segments et occupe  $n_s^2$  sites. Le mélange occupera donc  $N_{m1} + n_s^2 N_{m2}$  sites. Cette probabilité est calculée en utilisant les bases de la thermodynamique statistique :

$$Pr ob = \frac{(N_{m1} + n_s^2 N_{m2})!}{N_{m1}!(n_s^2 N_{m2})!} \quad \text{EQ 6.4}$$

Notons bien que contrairement à Flory et Huggins nous ne regardons pas le nombre de configurations possibles que peut prendre une chaîne de polymères, mais plutôt le nombre de façons pour qu'un mélange de  $N_{m1} + n_s^2 N_{m2}$  segments soit réalisé.

En outre, le principe d'équiprobabilité, qu'on a adopté, permet d'affecter la même probabilité de tirage au polymère et au solvant. Ce principe garantit une certaine équité entre le comportement des différents constituants du mélange, cependant il ne permet pas de produire à 100% le comportement réel du mélange. L'obtention de tel comportement exige de combiner ce calcul au calcul du nombre de configurations possibles que peut prendre une chaîne de polymères comme c'était décrit par Flory et Huggins.

Pour l'instant nous ne prévoyons pas de développer ce calcul et nous nous contentons du résultat donné par l'équation 6.4. A partir de cette équation, on peut donc calculer l'entropie de mélange

$$\Delta S_M = k_B \ln(Pr ob) \quad \text{EQ 6.5}$$

Avec  $k_B$  la constante de Boltzmann. On remplace *Prob* par sa valeur et en appliquant l'approximation de Stirling

$$\ln(N!) = N \ln N - N \quad \text{EQ 6.6}$$

$$\Delta S_M = (N_{m1} + n_s^2 N_{m2}) \ln((N_{m1} + n_s^2 N_{m2})) - (N_{m1} + n_s^2 N_{m2}) - N_{m1} \ln N_{m1} + N_{m1} - (n_s^2 N_{m2}) \ln(n_s^2 N_{m2}) + n_s^2 N_{m2}$$

$$\frac{\Delta S_M}{k_B} = -(N_{m1} \ln(\frac{N_{m1}}{N_{m1} + n_s^2 N_{m2}}) + n_s^2 N_{m2} \ln(\frac{n_s^2 N_{m2}}{N_{m1} + n_s^2 N_{m2}})) \quad \text{EQ 6.7}$$

D'autre part chaque site correspond à un même volume, les fractions volumiques sont alors égales à  $\phi_1 = \frac{N_{m1}}{N_{m1} + n_s^2 N_{m2}}$  et  $\phi_2 = \frac{n_s^2 N_{m2}}{N_{m1} + n_s^2 N_{m2}}$  et le nombre total de segment est  $(N_{m1} + n_s^2 N_{m2})$

En divisant le tout par  $(N_{m1} + n_s^2 N_{m2})$  on trouve

$$\frac{\Delta S_M}{k_B(N_{m1}+n_s^2N_{m2})} = -(\phi_1 \ln(\phi_1) + \phi_2 \ln(\phi_2)) \quad \text{EQ 6. 8}$$

D'autre part l'enthalpie de mélange est donnée par la formule suivante (chapitre 2)

$$\Delta H_M = \Delta W(p-2)n_s^2N_{m2}\phi_1 = k_B T \chi n_s^2 N_{m2} \phi_1 = k_B T \chi_{12} N_{m1} \phi_2 \quad \text{EQ 6. 9}$$

Dans ce cas on peut écrire

$$\frac{\Delta H_M}{k_B T(N_{m1} + n_s^2 N_{m2})} = \chi_{12} \phi_1 \phi_2 \quad \text{EQ 6. 10}$$

Donc l'énergie libre du mélange s'écrit

$$\frac{\Delta G_M^0}{k_B T(N_{m1} + n_s^2 N_{m2})} = (\phi_1 \ln(\phi_1) + \phi_2 \ln(\phi_2)) + \chi_{12} \phi_1 \phi_2 \quad \text{EQ 6. 11}$$

Et pour un système ternaire on a

$$\frac{\Delta G_M^0}{k_B T(N_{m1} + n_s^2 N_{m2} + n_s^3 N_{m3})} = (\phi_1 \ln(\phi_1) + \phi_2 \ln(\phi_2) + \phi_3 \ln(\phi_3)) + \chi_{12} \phi_1 \phi_2 + \chi_{13} \phi_1 \phi_3 + \chi_{23} \phi_2 \phi_3 \quad \text{EQ 6. 12}$$

Ou bien

$$\frac{g}{k_B T} = (\phi_1 \ln(\phi_1) + \phi_2 \ln(\phi_2) + \phi_3 \ln(\phi_3)) + \chi_{12} \phi_1 \phi_2 + \chi_{13} \phi_1 \phi_3 + \chi_{23} \phi_2 \phi_3$$

$$\text{Avec } g = \frac{\Delta G_M^0}{(N_{m1} + n_s^2 N_{m2} + n_s^3 N_{m3})}$$

$\Delta G_M^0$  est l'énergie libre de Gibbs définie par segment, elle dépend de nombre de moles de chaque espèce par segment  $\Delta G_M^0(T, P, n_1^0, \dots, n_{Nc}^0)$

Dans l'équation 6.12, la séparation des phases est due simplement aux interactions moléculaires ; une molécule de polymère peut occuper un volume plus important que celui occupé par la molécule de solvant néanmoins, ce sont les affinités entre molécules qui peuvent décider de l'existence ou la non-existence d'une séparation de phases. En outre cette énergie est définie par segment et non par molécule.

## 6.1.2. Critère d'équilibre entre phases:

### 6.1.2.1. Courbe binodale

D'un point de vue thermodynamique, l'équilibre entre phases d'un mélange de  $N_c$  constituants se traduit par l'égalité des potentiels chimiques  $\mu_i$  de chaque constituant  $i$  dans chacune des phases.

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^{N_p} \quad \text{EQ 6. 13}$$

Le potentiel chimique  $\mu_i$  de l'espèce  $i$  est défini d'une manière générale par la relation suivante

$$\mu_i = \frac{\partial \Delta G_M}{\partial n_i}$$

On peut aussi définir un potentiel chimique par segment de la manière suivante

$$\mu_i^0 = \frac{\partial \Delta G_M^0}{\partial n_i^0}$$

Avec  $\Delta G_M^0(P, T, n_1^0, n_2^0, \dots, n_{N_c}^0)$  et  $n_i^0$  le nombre de mole de l'espèce  $i$  par segment, il est défini comme suit

$$n_i^0 = n_s^i n_i$$

Supposant que la fonction  $\Delta G_M^0$  est une fonction homogène d'ordre 1 par rapport aux variables  $n_i^0$  et  $V_i = n_i^0 v^0$  avec  $\Delta V^E = 0$  ( $\Delta V^E = 0$  est le volume d'excès) et  $v_m^i = n_s^i v^0$   
 $v^0$  : est le volume molaire de l'espèce de référence ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ).  
 $V_i$  : est le volume de l'espèce  $i$  ( $\text{m}^3$ )

Dans ce cas on peut écrire

$$\Delta G_M^0(P, T, \lambda V_1, \dots, \lambda V_{N_c}) = \lambda (\Delta G_M^0(P, T, V_1, \dots, V_{N_c}))$$

L'application du théorème d'Euler à la fonction d'énergie libre du mélange conduit à :

$$\Delta G_M^0(T, P, V_1, \dots, V_{N_c}) = v^0 \sum_{i=1}^{N_c} V_i \left( \frac{\partial \Delta G_M^0}{\partial V_i} \right)_{T, P, V_{j \neq i}}$$

Dans ce cas le potentiel chimique  $\mu_i^0$  s'écrit

$$\mu_i^0 = v^0 \left( \frac{\partial \Delta G_M^0}{\partial V_i} \right)_{T,P,V_{j \neq i}}$$

Soit  $V_t$  le volume total, la division de  $\Delta G_M$  par  $V_t$  donne

$$\frac{\Delta G_M^0(T, P, V_1, \dots, V_{N_c})}{V_t} = v^0 \frac{\sum_{i=1}^{N_c} V_i \left( \frac{\partial \Delta G_M^0}{\partial V_i} \right)_{T,P,V_{j \neq i}}}{V_t}$$

Avec

$$V_t = \sum_i V_i$$

Comme  $\Delta G_M^0$  est une fonction d'ordre 1 on a

$$\frac{\Delta G_M^0(T, P, V_1, \dots, V_{N_c})}{V_t} = \Delta G_M^0 \left( T, P, \frac{V_1}{V_t}, \dots, \frac{V_{N_c}}{V_t} \right)$$

$$\frac{\Delta G_M^0(T, P, V_1, \dots, V_{N_c})}{V_t} = \Delta G_M^0(T, P, \phi_1, \dots, \phi_{N_c})$$

Le bilan de matière nous permet d'écrire

$$\sum_{i=1}^{N_c} \phi_i = 1 \Rightarrow \Delta G_M^0(T, P, \phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{N_c}) = g(\phi_1, \dots, \phi_{N_c-1})$$

Avec  $g$  une fonction équivalente à  $\Delta G_M$ , mais qui n'est fonction que de  $\phi_1, \dots, \phi_{N_c-1}$

$$g = \frac{\Delta G_M^0}{(N_{m1} + n_s^2 N_{m2} + n_s^3 N_{m3})}$$

Par conséquent on peut écrire

$$\mu_i^0 = v^0 \left( g + \left( \frac{\partial g}{\partial \phi_i} \right)_{T,P,\phi_{j \neq i}} - \sum_{j=1}^{N_c-1} \phi_j \left( \frac{\partial g}{\partial \phi_j} \right)_{T,P,\phi_{j \neq j}} \right) \quad \text{EQ 6. 14}$$

Dans la suite de ce chapitre et pour alléger l'écriture nous allons écrire  $\mu_i$  au lieu de  $\mu_i^0$

### 6.1.1.2. Courbe spinodale

La courbe spinodale représente la limite de stabilité (comme il est décrit au chapitre 2). À l'intérieur de cette courbe toutes les fluctuations de concentration mènent à une instabilité et la séparation de phase se fait spontanément. Pour des systèmes ternaires la spinodale peut être évaluée à partir de la relation suivante [Tompa, 1956]

$$|g| = \begin{vmatrix} g_{22} & g_{23} \\ g_{32} & g_{33} \end{vmatrix} = 0 \quad , \quad g_{22}g_{33} = g_{23}g_{32} \quad \text{EQ 6. 15}$$

Avec  $g_{ij} = \frac{\partial^2 g}{\partial \phi_i \partial \phi_j}$  et  $g$  est l'énergie libre de Gibbs du mélange par unité de volume.

Il est clair que l'équation 6.3 décrivant la courbe spinodale ne dépend que de  $\phi_1$  et  $\phi_2$ . Donc pour calculer la spinodale, on choisit la concentration du solvant  $\phi_1$  comme une variable indépendante qu'on fait varier, et on détermine à chaque fois  $\phi_2$  comme la solution de l'équation non-linéaire  $g_{22}g_{33} - g_{23}g_{32} = 0$ . Cette équation est résolue numériquement. D'autre part la condition de la conservation du bilan global nous donne  $\phi_3$  ( $\phi_3 = 1 - \phi_1 - \phi_2$ ) [Kim, 2000].

### 6.1.3. Approche thermodynamique pour le calcul des équilibres de phases

La résolution d'un problème d'équilibre entre phases dans le cas général passe par le calcul des potentiels chimiques de tous les constituants dans les phases en présence et la minimisation de l'énergie libre de Gibbs sous la contrainte de la conservation du bilan de matière.

Avant donner l'approche et la méthode de calcul utilisée, on va exposer d'abord le problème de l'équilibre du point de vue de la thermodynamique.

#### 6.1.3.1. Formulation du problème

Reprenons l'équation du potentiel chimique obtenu en section 6.1.1.1.

$$\mu_i = \left( g + \left( \frac{\partial g}{\partial \phi_i} \right)_{T,P,\phi_{j \neq i}} - \sum_{j=1}^{Nc-1} \phi_j \left( \frac{\partial g}{\partial \phi_j} \right)_{T,P,\phi_{j \neq j}} \right) \quad \text{EQ 6. 16}$$

De même le potentiel chimique du constituant  $Nc$  s'écrit

$$\mu_{Nc} = \left( g - \sum_{j=1}^{Nc-1} \phi_j \left( \frac{\partial g}{\partial \phi_j} \right)_{T,P,\phi_{j \neq j}} \right) \quad \text{EQ 6. 17}$$

En calculant la différence entre les deux équations on trouve :

$$\mu_i - \mu_{Nc} = \left( \frac{\partial g}{\partial \phi_i} \right)_{T,P,\phi_{j \neq i}} \quad \text{EQ 6. 18}$$

Le deuxième terme de cette équation correspond à la pente de la tangente à la surface de l'énergie libre de Gibbs.

Donc pour  $Np$  phases à l'équilibre on a:

$$(\mu_i - \mu_{Nc})^1 = (\mu_i - \mu_{Nc})^2 = (\mu_i - \mu_{Nc})^3 = \dots = (\mu_i - \mu_{Nc})^{Np} \quad \text{avec } i = 1, \dots, Nc - 1 \quad \text{EQ 6. 19}$$

Ou bien égalité des dérivées premières de  $g$

$$\left( \frac{\partial g}{\partial \phi_i} \right)^1_{T,P,\phi_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial g}{\partial \phi_i} \right)^2_{T,P,\phi_{j \neq i}} = \dots = \left( \frac{\partial g}{\partial \phi_i} \right)^{Np}_{T,P,\phi_{j \neq i}} \quad \text{avec } i = 1, \dots, Nc - 1 \quad k = 1, \dots, Np \quad \text{EQ 6. 20}$$

À l'équilibre, on a  $Np$  contraintes à satisfaire en minimisant l'énergie libre de Gibbs avec  $0 < \phi_i^k < 1$  ;  $k = 1, k = 2 \dots$  ou  $k = Np$ .

Pour satisfaire l'égalité des potentiels chimique donnée par l'équation 6.20 il faut trouver les plans tangents communs aux surfaces décrites par l'énergie libre de Gibbs (Figure 6.2).

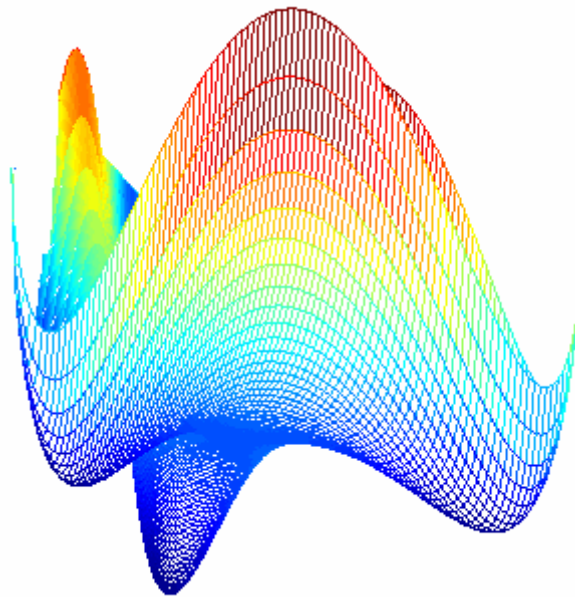


Figure 6. 2 : Exemple d'une surface de l'énergie libre de Gibbs qui présente trois minima globaux et plusieurs minima locaux

Mathématiquement, ce calcul peut être formulé comme un problème de minimisation sous contraintes dont la solution correspond au minimum global de l'énergie libre de Gibbs. Il se traduit par l'équation suivante :



$$\min_{\phi_i} g(\phi_1, \dots, \phi_{N_c-1})$$

Avec  $\sum_{k=1}^{N_p} V_i^k = V_i$  EQ 6. 21

$$\sum_{i=1}^{N_c} V_i = V_t$$

La difficulté rencontrée lors de ce calcul est due à la forme fortement non linéaire de la fonction objectif (la fonction d'énergie) et des différentes contraintes qu'il faut satisfaire lors de ce calcul (bilan de matière, égalité de potentiels chimiques). Cette difficulté est d'autant plus grande qu'on s'approche des frontières critiques des phases.

Pour résoudre un tel problème, il est intéressant de pouvoir disposer de méthodes robustes et sûres permettant de déterminer les points d'équilibres.

L'utilisation des méthodes classiques telles que la méthode du gradient nécessite comme étape préliminaire la localisation des extrema. Celle-ci peut être faite, par exemple, sur un graphique ou par une discrétisation fine de l'espace de recherche. La fonction à optimiser est évaluée en chacun des points de discrétisation. La valeur maximale est alors considérée comme une bonne approximation de l'optimum de la fonction. Cette méthode est brutale et le temps de calcul augmentera exponentiellement en fonction du nombre de variables.

D'où le but de ce travail qui est de développer un outil efficace et fiable pour le calcul des équilibres de phase. Pour ce faire nous proposons une approche originale qui met en application des algorithmes génétiques (AG) pour apporter une solution aux problèmes de minimisation de l'énergie libre de Gibbs. Cette méthode permet d'explorer l'espace de recherche plus efficacement et de réaliser un gain énorme au niveau du temps de calcul.

Le principe des (AG) est de simuler l'évolution d'une population d'individus divers auxquels on applique différents opérateurs (sélection, croisement, mutation ...).

Dans l'approche proposée, les algorithmes génétiques sont couplés avec une méthode d'optimisation locale.

Avant de présenter la méthode de calcul développée, on va discuter d'abord l'approche utilisée pour le calcul des équilibres de phases

### 6.1.3.2. Méthode de calcul des équilibre de phases dite du plan tangent

A pression et à température données, un système est dit stable si et seulement si le plan tangent à la surface de l'énergie libre de Gibbs [Gibbs, 1873] passe entièrement au dessous de cette surface. Ce résultat sera exploité par Baker et al. [Baker, 1981] et Michelsen [Michelsen, 1982] pour établir la méthode du plan tangent (the tangent plane distance function) noté TPDF

#### Signification thermodynamique de TDPF

Pour expliquer la signification thermodynamique du critère de stabilité, on prend le cas d'un mélange de composition  $Z$  qui se sépare en deux phases  $1$  et  $2$  dont les fractions volumiques sont respectivement  $\varepsilon$  et  $(\Phi - \varepsilon)$ .

La séparation de ce mélange en deux phases entraîne une variation d'énergie  $\Delta G$  qui s'écrit de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \Delta G &= G^1 + G^2 - G \\ &= G^1(\varepsilon) + G^2(\Phi - \varepsilon) - G(\Phi) \end{aligned}$$

$G^1$  et  $G^2$  sont respectivement les énergies de mélange des phases  $1$  et  $2$ .

Le développement en série de Taylor de  $\phi$  autour de  $(\Phi - \varepsilon)$  donne :

$$G^2(\Phi - \varepsilon) = G(\Phi) - \varepsilon \sum_{i=1}^{Nc} \phi_i \mu_i(Z)$$

Avec  $\phi_i$  la fraction volumique du constituant  $i$  dans la phase  $1$  et  $Nc$  le nombre de constituants.

Et le développement en série de Taylor de  $G^1(\varepsilon)$  autour de zéro donne :

$$G^1(\varepsilon) = \varepsilon \sum_{i=1}^{Nc} \phi_i \mu_i(\Phi)$$

Donc 
$$\Delta G = \varepsilon \sum_{i=1}^{Nc} \phi_i (\mu_i^1(\Phi) - \mu_i(Z))$$

Du point de vue thermodynamique le mélange d'origine est stable si et seulement si il correspond au minimum de l'énergie de Gibbs. Dans ce cas le système ne pourra plus perdre de l'énergie, autrement dit sa variation d'énergie (lors de son passage d'un état I supposé stable à un autre état II) devrait être positive et  $\varepsilon$  étant strictement positive on devrait avoir :

$$D(\Phi) = \sum_{i=1}^{Nc} \phi_i (\mu_i(\Phi) - \mu_i(Z)) \geq 0 \quad \forall \Phi$$

Où  $D(\Phi)$  est la distance verticale de l'hyperplan tangent en  $z$  à la surface de l'énergie de Gibbs au point de coordonnées  $\Phi$ . La condition de stabilité ( $D(\Phi) \geq 0 \forall \Phi$ ) impose donc le fait que la surface de l'énergie de Gibbs ne soit en aucun point en dessous de l'hyperplan tangent.

### Test de Stabilité

Dans cette méthode, la stabilité des phases est testée en utilisant le critère du plan tangent, ce critère consiste à minimiser la fonction de la distance du plan tangent (équation 6.22). Cette fonction est définie comme la distance verticale entre la surface qui représente l'énergie libre de Gibbs et le plan tangent à cette surface au point de la composition  $Z$  :

$$\min_{\phi_i} D(\Phi) = \sum_{i=1}^{Nc} \phi_i (\mu_i(\Phi) - \mu_i(Z)) \tag{EQ 6. 22}$$

Avec  $\sum_{i=1}^{N_c} \phi_i = 1$  ,  $0 \leq \phi_i \leq 1$

$N_c$  : Nombre des constituants (-).

$\mu_i(Z)$  : Potentiel chimique du constituant  $i$  au point de composition  $Z$ . avec  $Z = (z_1, z_2, z_3)$  et  $z_1, z_2$  et  $z_3$  sont respectivement les fractions volumique des espèces 1, 2 et 3 ( $J/mol$ ).

$\mu_i(\Phi)$  : Le potentiel chimique du constituant  $i$  au point de composition  $\Phi$  , avec  $\Phi = (\phi_1, \phi_2, \phi_3)$  ( $J/mol$ ).

La phase de composition  $Z$  est stable si  $D(\Phi) > 0$  pour tout  $\Phi$  ou encore si le minimum de TDPF est inférieur à 0, la phase est instable et va donc se séparer en plusieurs phases dont il faudra calculer les compositions à l'équilibre. Le calcul de tous les points stationnaires de TPDF donnera une bonne initialisation à l'algorithme choisi [Michelsen, 1982]

Le critère de stabilité établi par Baker et al. [Baker et al. ,1981] et Michelsen [Michelsen, 1982] est robuste et efficace, il présente aussi l'avantage de pouvoir être intégrer comme une étape préliminaire au calcul des équilibres entre phases contrairement au critère de stabilité classique basé sur la convexité locale de l'énergie libre de Gibbs. L'application de ce critère reste limitée à quelques systèmes binaires ou ternaires simples, de plus il ne permet pas d'initialiser les calculs dans le cas d'une instabilité ni de distinguer pour une phase donnée la zone stable de la zone métastable étant donnée qu'elles sont toutes les deux convexes.

Dans le cas d'un binaire, le calcul de la distance  $D_{min}$  revient à calculer la distance verticale entre  $g$  et sa droite tangente en un point donné de coordonnée  $Z$ , figure 6.3 :

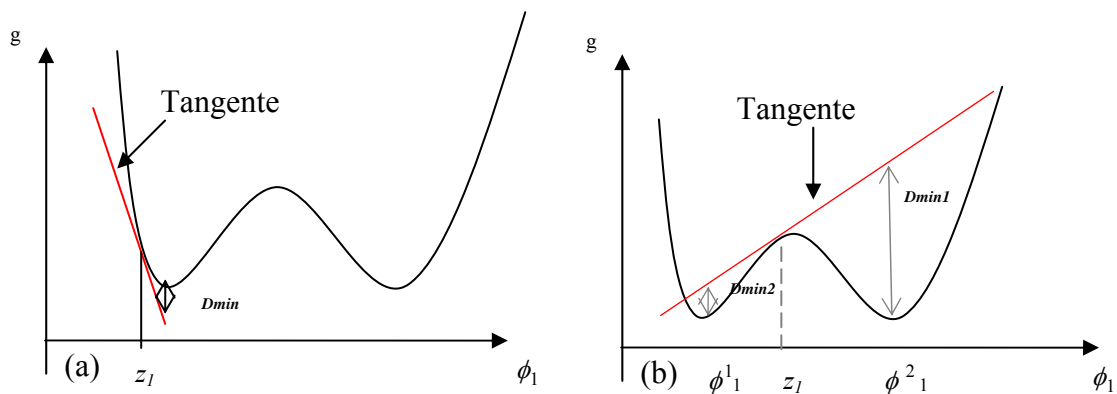


Figure 6.3 : Représentation du plan tangent pour un système binaire stable (a) et un système instable (b)

Sur la figure 6.3 (a) le système est stable, dans ce cas la valeur de  $D_{min}$  est positive.

Pour figure 6.3 (b) le mélange de composition  $Z(z_1, z_2)$  se sépare en deux phases de composition  $\Phi^1(\phi_1^1, \phi_2^1)$  et  $\Phi^2(\phi_1^2, \phi_2^2)$ . La minimisation de  $D(\Phi)$  nous permet de trouver le minimum global de  $D(\Phi)$  qui est dans ce cas  $\phi_1^2$  mais ne permet pas de localiser  $\phi_1^1$ , la composition de l'autre phase à l'équilibre.

En effet pour ce système l'analyse de stabilité permet de localiser la composition globale de l'une des phases qui coexistent à l'équilibre, la deuxième phase est calculée en cherchant une nouvelle configuration mettant en jeu une phase supplémentaire et en initialisant avec la composition connue de la première phase.

Dans ce travail on va essayer d'apporter une nouvelle contribution à la méthode du plan tangent. Dans cette approche on propose l'extension de cette méthode afin de pouvoir détecter la composition des deux phases en même temps.

### 6.1.3.3 Extension de la méthode du plan tangent

Comme on peut le constater sur la figure (6.4), la localisation du minima de  $D(\Phi)$  dépend largement de la position du point  $Z(z_1, z_2)$  sur la surface de l'énergie libre de Gibbs.

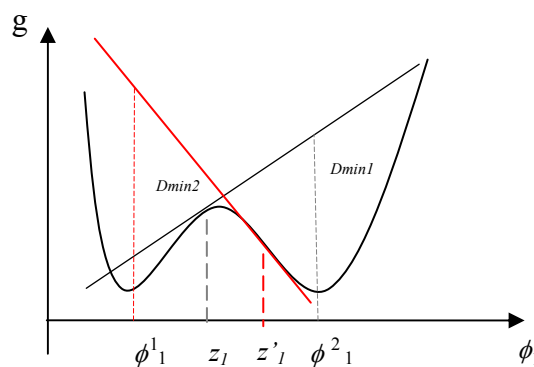


Figure 6. 4 : extension de la méthode du plan tangent

Pour trouver  $\Phi^2(\phi_1^2, \phi_2^2)$  on procède directement par minimisation de  $D(\Phi)$ , le résultat  $\Phi^2(\phi_1^2, \phi_2^2)$  nous donne la composition de l'une des phases. Ensuite on va essayer de changer notre position sur la courbe d'énergie afin de trouver la composition de l'autre phase. La deuxième position  $Z'(z'_1, z'_2)$  (figure 6.4) est calculé comme étant le barycentre du couple  $\{\Phi^2(\phi_1^2, \phi_2^2), Z(z_1, z_2)\}$  selon la relation suivante

$$z_1' = \frac{z_1 + P_1 \phi_1^2}{1 + P_1} \quad \text{et} \quad z_2' = \frac{z_2 + P_2 \phi_2^2}{1 + P_2}$$

Avec  $P(P_1, P_2)$  le poids de  $\Phi^2(\phi_1^2, \phi_2^2)$ . Le choix des valeurs de  $P_1$  et  $P_2$  dépend du sens vers lequel on veut explorer l'espace de recherche, les grandes valeurs de  $P_1$  et  $P_2$  nous permettrons par exemple de se positionner près de  $\Phi^2(\phi_1^2, \phi_2^2)$ .

Après avoir trouvé tout les minima de  $D(\Phi)$ , on utilise une méthode de raffinement local de modèle. Dans cette approche les résultats trouvés sont utilisés comme conditions initiales pour résoudre le système d'équations décrivant l'égalité des potentiels chimiques.

### 6.1.3.4. Présentation de la méthode de calcul proposée

La méthode de calcul proposée peut être résumée en deux étapes :

La première étape consiste à chercher, par algorithme génétique, tous les minima globaux de la fonction d'énergie de Gibbs ( $g$ ), la fonction objectif ici est la somme des valeurs absolues des dérivées premières de ( $g$ ). Le résultat obtenu est automatiquement intégré dans l'algorithme (gradient) de minimisation pour vérifier l'égalité des potentiels chimiques.

Cette étape permet de déterminer la zone à l'intérieur de laquelle trois phases coexistent. En dehors de cette zone le système est diphasique ou monophasique.

Dans la deuxième étape, la stabilité des phases est testée en utilisant le critère du plan tangent, ce critère consiste à minimiser la fonction de la distance du plan tangent (TPDF). Si le minimum de TDPF est supérieur ou égal à 0, le système est stable, et la séparation de phases ne se produit pas. Sinon le calcul de tous les points stationnaires de TPDF donne une initialisation à l'algorithme (gradient) de minimisation pour vérifier l'égalité des potentiels chimiques.

### Etape 1 : recherche des minima globaux (zone triphasique)

Cette étape consiste à déterminer tout les points stationnaires de la fonction d'énergie de Gibbs  $g$ . La recherche de tous ces points revient à résoudre un système de  $Nc-1$  équations à  $Nc-1$  inconnues non linéaire.

En ces points les dérivées partielles de la fonction  $g$  par rapport aux fractions volumiques, à pression et à température constantes, sont nulles. Dans le cas d'un système ternaire on écrit

$$\frac{\partial g}{\partial \phi_i}(\phi_1, \phi_2) = 0 \quad i = 1,2 \quad \text{EQ 6. 23}$$

Ensuite, le calcul de la matrice hessienne (la matrice carrée, notée  $H(g)$ , des dérivées partielles secondes de  $g$ ) permet de déterminer la nature des points stationnaires de la fonction  $g$ , c'est-à-dire des points d'annulation du gradient. Le signe des valeurs propres de cette matrice en ce point détermine sa nature :

- si la matrice est définie positive, le point constitue un minimum ;
- si elle est définie négative, il s'agit d'un maximum.

En dimension deux, le hessien (le déterminant de cette matrice) étant le produit des valeurs propres, son signe suffit à déterminer la nature d'un point stationnaire, pour un minimum il est positif.

$$\det(H(g)) = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 g}{\partial \phi_1^2} & \frac{\partial^2 g}{\partial \phi_1 \partial \phi_2} \\ \frac{\partial^2 g}{\partial \phi_1 \partial \phi_2} & \frac{\partial^2 g}{\partial \phi_2^2} \end{vmatrix} > 0 \quad \text{EQ 6. 24}$$

Pour trouver ces points on propose une technique d'optimisation basée sur l'utilisation successive d'un algorithme génétique (AG); la fonction objectif  $f_l$  dans ce cas est la somme des valeurs absolues de la dérivée première de  $g$ .

$$f_1(\phi_1, \phi_2) = \text{abs}\left(\frac{\partial g}{\partial \phi_1}\right) + \text{abs}\left(\frac{\partial g}{\partial \phi_2}\right) \quad \text{EQ 6. 25}$$

La valeur de cette fonction est toujours positive, donc s'il existe un minimum ( $g$ ) alors il correspond à  $f_1 = 0$ . Or pour que  $f_1$  soit nulle, il suffit que la valeur des deux dérivées de  $g$  soit nulles:

$$\frac{\partial g}{\partial \phi_1} = 0 \quad \text{Et} \quad \frac{\partial g}{\partial \phi_2} = 0 \quad \text{EQ 6. 26}$$

La solution dans ce cas correspond à un extremum de  $g$ . Pour que  $\Phi_0$  la solution de  $f$  soit un minimum,  $H$  doit être définie-positive.

Pour améliorer la fiabilité de cette méthode, il serait nécessaire de parcourir tout l'espace des variables, pour ce faire, on propose de répéter cet algorithme plusieurs fois (une centaine de fois).

Les résultats de l'AG sont proches des vrais minima, cependant il reste à les affiner en vérifiant l'égalité des potentiels chimiques. Ceci est fait en minimisant l'équation 6.28, l'initialisation de cette optimisation se fait à partir des résultats obtenus par l'AG.

La routine de minimisation utilisée pour vérifier l'égalité des potentiels chimiques est la routine (LCONF) (cette routine est disponible dans la Bibliothèque IMSL).

La fonction à minimiser dans ce cas est

$$f_2 = \sum_{i=1}^2 \left[ \text{abs}(\mu_i^1 - \mu_i^2) + \text{abs}(\mu_i^1 - \mu_i^3) \right] \quad \text{EQ 6. 27}$$

Sous les contraintes  $\sum_{i=1}^3 \phi_i^k = 1$  et  $0 \leq \phi_i^k \leq 1 \quad i=1,3 \quad k=1,3$

Le calcul des points stationnaires de  $g$  permet de déterminer la zone à l'intérieur de laquelle toutes les phases coexistent. (Maximum trois dans notre cas). En dehors de cette zone une ou deux phases peuvent exister.

## Etape 2: recherche des minima locaux (Zone diphasique)

Dans cette étape on procède à un test de stabilité basé sur le critère du plan tangent de Gibbs en recherchant le minimum de la distance  $D(\Phi)$  :

$$\min_{\phi_i} D(\Phi) = \sum_{i=1}^3 \phi_i (\mu_i(\Phi) - \mu_i(z)) \quad \text{EQ 6. 28}$$

Pour minimiser  $D$  on propose une méthode d'optimisation reposant sur l'algorithme génétique (AG). L'idée est de déterminer le minimum de  $D(\Phi)$  par (AG). Si ce minimum est supérieur ou égal à 0 le système est dit stable, sinon le système est instable. Dans ce cas on sauvegarde le premier minimum de  $D(\Phi)$  ;  $\Phi_{1\min}$ , puis on calcule  $Z'$  le barycentre de  $\{\Phi_{1\min}, Z\}$ . Le deuxième point stationnaire  $\Phi_{2\min}$  sera donc calculé par la minimisation de

$$D'(\Phi) = \sum_{i=1}^3 \phi_i (\mu_i(\Phi) - \mu_i(Z')) \quad \text{Avec} \quad Z' = \frac{Z + P\Phi_{1\min}}{1 + P} \quad \text{EQ 6. 29}$$

Le calcul des minima de  $D(\Phi)$  nous fournira une bonne initialisation dans le cas d'instabilité ou de métastabilité pour résoudre le système d'équation décrivant l'égalité des potentiels chimiques. En outre le nombre des phases est égal au nombre des points stationnaires de  $D(\Phi)$ .

Les résultats sont intégrés après dans la routine (LCONF) pour minimiser l'équation suivante

$$f_3 = \sum_{i=1}^2 [abs(\mu_i^1 - \mu_i^2)] \quad \text{Avec} \quad \sum_{i=1}^{Nc} \phi_i^{1,2} = 1 \quad 0 \leq \phi_i^{1,2} \leq 1 \quad \text{EQ 6. 30}$$

### 6.1.3.2. Algorithme

L'algorithme de cette méthode peut être résumé comme suit

#### Etape 1 : recherche des minima globaux

Appel de l'algorithme génétique

Minimisation de  $f_1 = abs\left(\frac{\partial g}{\partial \phi_1}\right) + abs\left(\frac{\partial g}{\partial \phi_2}\right)$

Avec  $\sum_{i=1}^3 \phi_i = 1 \quad 0 \leq \phi_i \leq 1$

Si  $\det(H(g)) > 0$  Alors  $\Phi = \Phi_{\min}$

Répéter  $n$  fois.

Retourner  $\Phi_{\min}^1, \Phi_{\min}^2, \Phi_{\min}^3$

Appel de l'algorithme gradient

Initialisation avec  $\Phi_{\min}^1, \Phi_{\min}^2, \Phi_{\min}^3$

Minimisation de  $f_2 = \sum_{i=1}^2 \left[ \sum_{k=1}^2 \text{abs}(\mu_i^k - \mu_i^{k+1}) \right]$

Avec  $\sum_{i=1}^3 \phi_i^k = 1 \quad 0 \leq \phi_i^k \leq 1$

Détermination de l'équation de la zone où toutes les phases coexistent (*Zcoexisting*)

**Etape 2: recherche des minima locaux**

Si  $Z \in (Zcoexisting)$  alors on a séparation en trois phases

Sinon Appel de l'algorithme génétique

Minimisation de  $D(\phi) = \sum_{i=1}^3 \phi_i (\mu_i(\phi) - \mu_i(z))$

Avec  $\sum_{i=1}^3 \phi_i = 1 \quad \text{et} \quad 0 \leq \phi_i \leq 1$

Si  $D_{\min} \geq 0$  alors le système est stable, pas de séparation de phases

Conserver  $Z$

Sinon le système est instable, séparation en deux phases

Retourner  $\Phi_{1\min}$

Calcul de  $Z' = \frac{Z + P\Phi_{1\min}}{1 + P}$  avec P le poids de  $\Phi_{1\min}$

Appel de l'algorithme génétique

Minimisation de  $D'(\Phi) = \sum_{i=1}^3 \phi_i (\mu_i(\Phi) - \mu_i(Z'))$

Retourner  $\Phi_{\min}^2$

Appel de l'algorithme gradient

Initialisation avec  $\Phi_{\min}^1, \Phi_{\min}^2$

Minimisation de  $f_3 = \sum_{i=1}^2 \left[ \text{abs}(\mu_i^1 - \mu_i^2) \right]$

Avec  $\sum_{i=1}^3 \phi_i^{1,2} = 1 \quad 0 \leq \phi_i^{1,2} \leq 1$

Fin si

Fin si.



### 6.1.3.3. Application de la Méthode

Pour tester cette méthode on a pris un exemple mathématique avec une, deux ou trois phases en équilibre.

Pour l'exemple étudié l'énergie libre de Gibbs s'écrit sous la forme suivante

$$\frac{g}{RT} = \phi_1 \ln(\phi_1) + \phi_2 \ln(\phi_2) + \phi_3 \ln(\phi_3) + \chi_{12}\phi_1\phi_2 + \chi_{13}\phi_1\phi_3 + \chi_{23}\phi_2\phi_3$$

Avec  $\chi_{12} = 2.814$   $\chi_{23} = 2.8$   $\chi_{13} = 2.852$

Or on a  $\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 = 1$

On peut donc écrire

$$\frac{g}{RT} = \phi_1 \ln(\phi_1) + \phi_2 \ln(\phi_2) + (1 - \phi_1 - \phi_2) \ln(1 - \phi_1 - \phi_2) + \chi_{12}\phi_1\phi_2 + \chi_{13}\phi_1(1 - \phi_1 - \phi_2) + \chi_{23}\phi_2(1 - \phi_1 - \phi_2)$$

Dans ce cas la fonction d'énergie présente trois minima globaux et plusieurs minima locaux. (Figure. 6.5).

Pour trouver ces minima on utilise la méthode développée dans le paragraphe précédent.

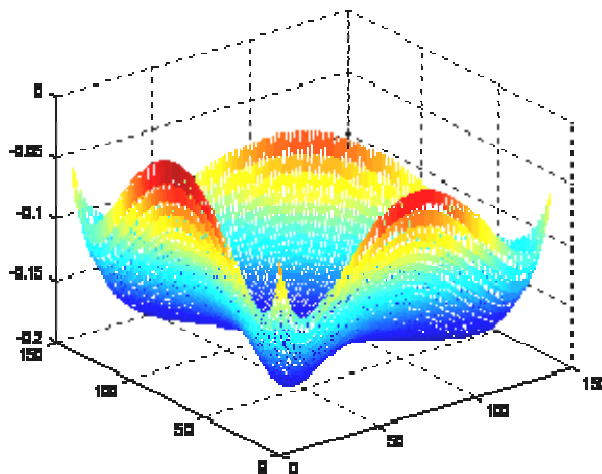


Figure 6. 5: Surface de l'énergie libre de Gibbs du système étudié

Dans un premier temps on détermine les minima globaux de la fonction d'énergie. Le résultat est récapitulé dans le tableau 6.1.

Tableau 6.1 : minima globaux

	Phase 1	Phase 2	Phase 3
$\phi_1$	0.1414	0.7097	0.1182
$\phi_2$	0.1508	0.1255	0.7040
$\phi_3$	0.7078	0.1648	0.1778

Dans ce cas la zone à l'intérieur de laquelle le système se sépare en trois phases sera donnée par le système d'équations suivant :

$$\left. \begin{aligned} \phi_2 + 0.045\phi_1 - 0.16 > 0 \\ \phi_2 + 23.84\phi_1 - 3.52 > 0 \\ \phi_2 + 0.98\phi_1 - 0.81 < 0 \end{aligned} \right\} Z_{coexisting}$$

$Z_{coexisting}$  correspond au triangle donné par la projection de la surface de l'énergie de Gibbs.

Quelques résultats de simulations en dehors de cette zone sont donnés dans le tableau 6.2 :

Tableau 6. 2 : minima locaux

Composition de départ	stabilité	Les compositions des nouvelles phases
1 $\phi_1=0.1$ $\phi_2=0.1$	stable	$\phi_1=0.1$ $\phi_2=0.1$
2 $\phi_1=0.1$ $\phi_2=0.2$	instable	$\phi_1^1=0.087$ $\phi_1^2=0.086$ $\phi_2^1=0.793$ $\phi_2^2=0.108$
3 $\phi_1=0.3$ $\phi_2=0.1$	instable	$\phi_1^1=0.858$ $\phi_1^2=0.085$ $\phi_2^1=0.042$ $\phi_2^2=0.060$
4 $\phi_1=0.1$ $\phi_2=0.8$	stable	$\phi_1=0.1$ $\phi_2=0.8$

Les résultats donnés au tableau 6.2 présente quatre cas de figure : deux cas qui présentent un mélange stable (cas 1 et 4), et deux autres cas (cas 2 et 3) qui présentent un système instable qui se sépare en deux phases de compositions différentes

Cette méthode converge rapidement vers les minima de l'énergie de Gibbs, des minima qui vérifient bien l'égalité des potentiels chimiques et la conservation de la masse totale du système. Tous les tests effectués ont été concluants.

En outre cette méthode peut prévoir la stabilité du système, permettant ainsi d'initier le calcul en cas d'instabilité ou de métastabilité et d'éviter des calculs inutiles dans le cas de stabilité.

Après avoir décrit l'aspect théorique de l'apparition de phases, on va présenter une étude expérimentale de ce phénomène en prenant l'exemple d'un diagramme ternaire {polymère, solvant, non-solvant}.

## 6.2. Etude expérimentale de l'apparition de phases dans le système Huile – Polymère – Solvant.

Pour étudier l'apparition des phases lors de la formation des nanocapsules, il est utile d'établir un diagramme ternaire huile-polymère- solvant.

Ce diagramme a pour but de représenter tous les domaines des phases susceptibles d'apparaître, en fonction des fractions massiques de chacun des constituants.

### 6.2.1. Test de Solubilité de différents mélanges binaires

La polycaprolactone est un polyester fortement cristallin dont la solubilité est limitée dans beaucoup de solvants.

Pour déterminer sa solubilité dans l'acétate d'éthyle et le Labrafac, on a préparé plusieurs mélanges PCL / Labrafac et PCL / Acétate d'éthyle. On a suivi ensuite le comportement de ces mélanges après quelques jours au repos à température constante (20°C), on a observé un changement d'aspect visuel : de transparent à trouble correspondant à l'apparition d'un précipité.

Le polymère PCL est insoluble dans l'huile (le labrafac). Il est soluble à chaud dans l'acétate d'éthyle (jusqu'à 12 % massique après un chauffage à 50°C) mais précipite en refroidissant (la stabilité de la solution est de 2 jours).

Le test de solubilité du système binaire Labrafac/ acétate d'éthyle, a révélé que le Labrafac est soluble en toute proportion dans l'acétate d'éthyle. L'ensemble de ces résultats est résumé dans le tableau 6.3

Tableau 6.3 : solubilité de différents mélanges binaires

Mélange binaire	Solubilité
PCL / Labrafac	Non soluble
PCL / Acétate d'éthyle	Insoluble à froid, soluble à chaud, précipite en refroidissant
Labrafac / Acétate d'éthyle	Miscible

### 6.2.2. Etude du système ternaire

#### 6.2.2.1. Protocole opératoire

Le principe consiste à préparer plusieurs mélanges PCL/ acétate d'éthyle de façon à couvrir tout le domaine des phases, chaque mélange est chauffé ensuite à 50°C, dans un réacteur double enveloppe avec reflux, et sous agitation mécanique, puis, à partir des mélanges binaires (polymère /acétate d'éthyle), on ajoute des quantités croissantes de non solvant (Labrafac).

Après un temps de repos suffisamment long (12 mois) dans une étuve maintenue à 20 °C, ces échantillons sont analysés pour déterminer les proportions exactes de chacune des phases en présence.

### 6.2.2.2. Analyse des échantillons

#### 6.2.2.2.1. Etude de la morphologie des phases

Après l'établissement de l'équilibre thermodynamique, une observation à l'œil nu des différents échantillons, a permis de classer ces échantillons en deux catégories :

- ✓ la première catégorie comprend tous les échantillons qui contiennent plus de 5 % de polymère. ceux qui sont plus concentrés en polymère, présentent une forme plus compacte et plus rigide. Dans ce cas le mélange est homogène sous la forme d'un gel de couleur blanchâtre, lisse et assez rigide.
- ✓ la deuxième catégorie comporte les solutions de faible concentration en polymère, en dessous de 5 %. Elle se caractérise par l'existence de deux phases : une phase gel (Polymère + huile + solvant) qui présente les mêmes caractéristiques que celle de la première catégorie et une phase liquide : huile + solvant (Figure 6.6), la phase claire est emprisonnée à l'intérieur d'un solide transparent de polymère (Figure 6.7 et figure 6.8).

Dans les deux cas on a formation d'un gel, un gel se définit par une association locale de macromolécules conduisant à la formation d'un réseau infini. Il peut être «chimique» ou «physique» selon la nature des interactions existantes entre les constituants du réseau.

L'apparition d'une phase gel peut être expliquée comme suit : le chauffage permet de dissoudre le polymère et de former un mélange homogène. Après refroidissement on a apparition de petites particules de polymère à l'échelle nanométrique. Ces particules s'agrègent ensuite pour former des amas polymériques de faible densité, qui à leur tour s'agrègent. Ces amas restent en suspension. Ils occupent progressivement une fraction volumique de plus en plus importante jusqu'à une valeur proche de l'unité. La viscosité du milieu devient alors importante et le liquide finit par se figer à l'intérieur du réseau polymérique: c'est la gélification. Macroscopiquement, cet assemblage s'achève par l'apparition d'une rigidité et d'une élasticité de type solide, provenant du gel. Le gel obtenu est donc constitué d'un réseau polymérique de PCL emprisonnant le solvant et l'huile.

En effet la gélification a pour effet de diminuer la mobilité du polymère. Ainsi, la séparation de phase peut être bloquée par la gélification. On a donc une compétition entre le mécanisme de gélification et celui de la séparation de phase.

D'autre part l'étude de la solubilité des mélanges binaires PCL/acétate d'éthyle et PCL/Labrafac a montré que les deux mélanges sont totalement immiscibles, donc l'apparition d'une phase gel peut être expliquée par une cinétique de gélification plus rapide que celle de la séparation de phase. Dans ce cas on peut considérer la phase gel comme une phase à l'équilibre et étudier l'équilibre entre la phase gel et la phase liquide.

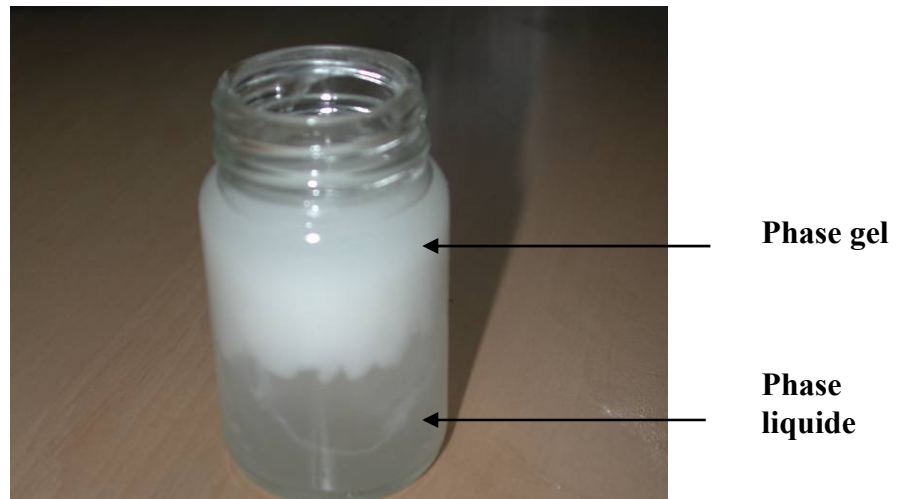


Figure 6. 6 : échantillon représentant deux phases : une phase gel et une phase liquide

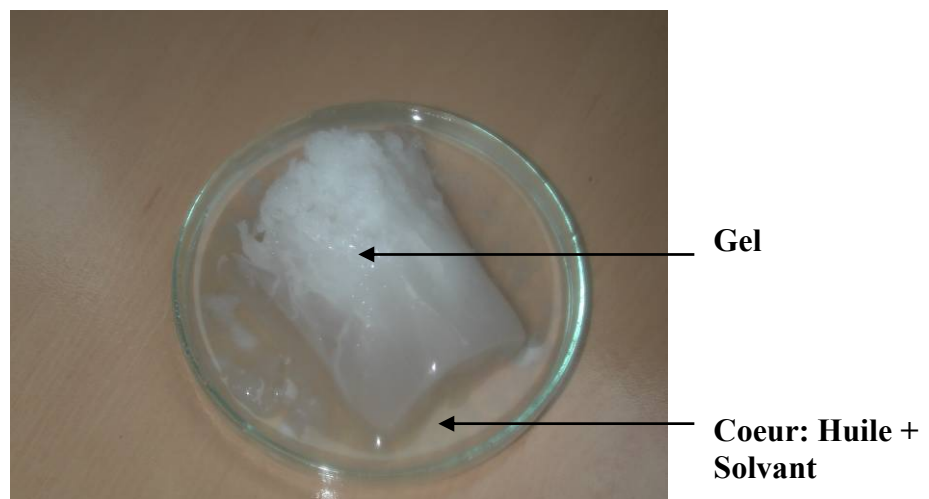


Figure 6. 7 : Image prise après cassure de la membrane polymérique

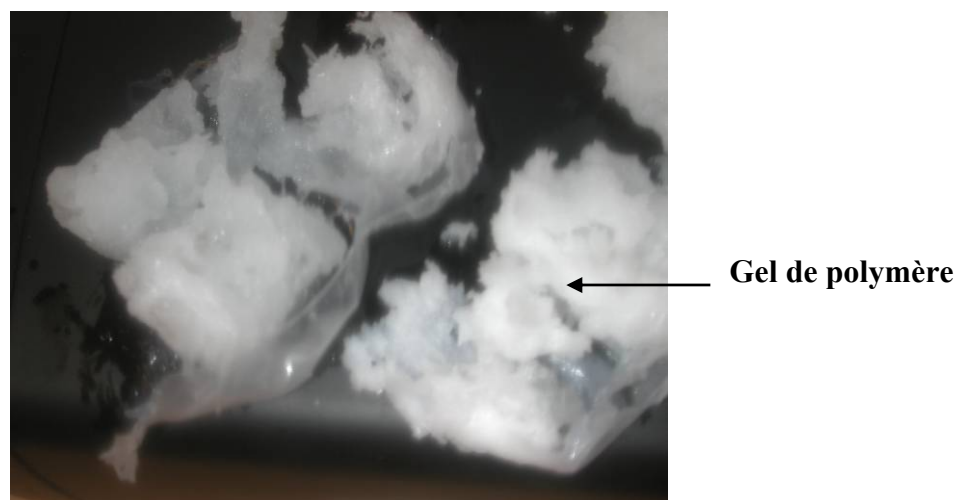


Figure 6. 8: Image de la membrane polymérique

Ces expériences ont permis de mettre en évidence la formation de la membrane polymérique autour de l'huile et du solvant. Dans notre cas cette formation est due à la gélification du polymère(PCL) qui forme une membrane autour de l'huile et du solvant.

#### 6.2.2.2.2. Détermination de la Composition des Phases Coëxistantes

Dans ce paragraphe on propose de déterminer les proportions exactes des phases coëxistantes dans le cas où le système est diphasique.

Soit un échantillon dont les teneurs en solvant, polymère et huile sont respectivement  $P_s, P_p, P_h$ . Pour analyser cet échantillon, on procède par centrifugation pour bien séparer les deux phases, ce qui permet de récupérer une phase claire contenant le solvant et l'huile de poids  $P_1$  (phase 1) et une phase gel contenant le solvant, l'huile et le polymère de poids  $P_2$  (phase 2). Ensuite on pèse les deux phases et on les met dans une étuve à 50 °C pendant une semaine pour évaporer le solvant. Après évaporation totale du solvant, on pèse à nouveau les deux phases, pour déterminer les poids  $P'_1$  et  $P'_2$  des deux phases après l'évaporation.

##### Teneur en solvant

La détermination des poids des deux phases avant et après l'évaporation permet de calculer la teneur en solvant des deux phases.

$$P_s^1 = P_1 - P'_1$$

$$P_s^2 = P_2 - P'_2$$

Avec  $P_s^1$  et  $P_s^2$  sont respectivement le poids de polymère dans les phases 1 et 2.

##### Teneur en huile

La phase claire est composée initialement de deux constituants le solvant et l'huile, après évaporation du solvant, il ne reste que de l'huile, par conséquent le poids de l'huile dans la phase claire est égale au poids de la phase claire après évaporation.

$$P_h^1 = P'_1$$

La teneur en huile de la phase gel est calculée à partir de la relation suivante

$$P_h^2 = P_2 - P'_1$$

Avec  $P_h$  est la quantité de l'huile dans le mélange

##### Teneur en polymère

La totalité du polymère existe dans la phase gel, on peut donc écrire

$$P_p^2 = P_p$$

$$P_p^1 = 0$$

L'analyse des phases a montré que les compositions des deux phases en huile et en solvant sont très proches, ce qui confirme l'hypothèse de l'apparition d'une phase gel constitué du polymère gonflé avec la phase liquide.

Les points trouvés sont reportés sur le diagramme ternaire (Figure 6.9)

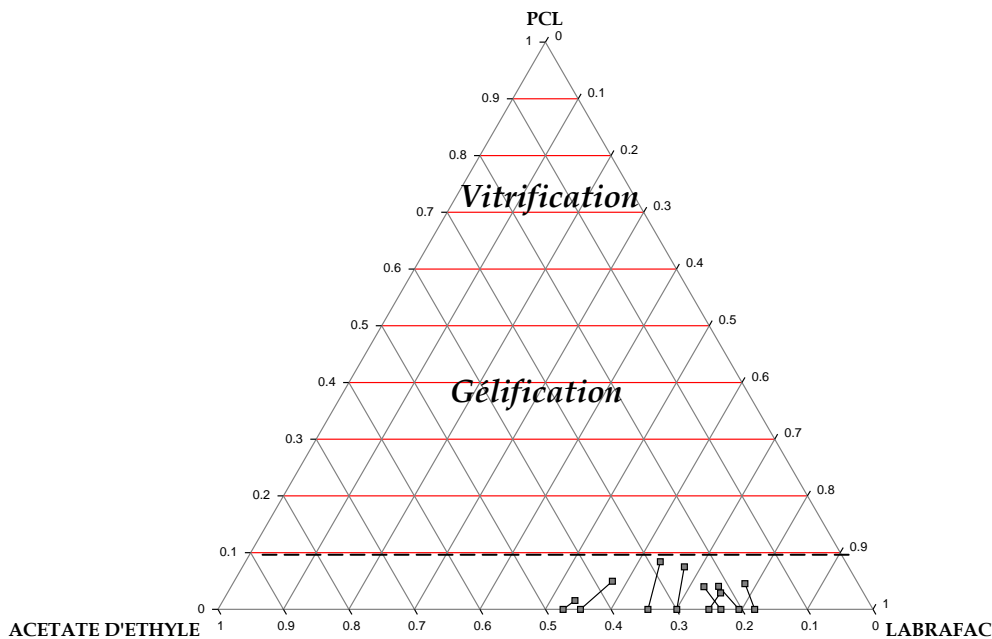


Figure 6. 9 : diagramme ternaire PCL/acétate d'éthyle/Labrafac

### Analyse du diagramme ternaire : étude de la gélification

L'établissement de ce diagramme ternaire a permis de mettre en évidence le comportement du mélange ternaire PCL/Labrafac/Acétate d'éthyle. Ce mélange constitue un système instable qui se sépare souvent en deux phases une phase liquide et une phase gel, en outre l'évaporation du solvant de la phase gel a permis de mettre en évidence la formation du gel autour du mélange huile-solvant.

Ce diagramme de phase est composé d'une région homogène solide et une région représentant un trou de démixtion liquide/gel et une région représentant le polymère solide

D'autre part à des faibles concentrations en polymère (moins de 1%) le système forme un liquide de faible viscosité, cette viscosité évolue rapidement quand on augmente la concentration de polymère, et atteint des valeurs très élevées. Dans ce cas on peut considérer le système comme un solide.

La solidification des solutions polymériques est fréquemment appelée gélation. Toutefois cette appellation reste ambiguë étant donné que la définition de gélation, est appliquée aussi aux cas où on a formation de verres (à des concentrations de polymères élevées). De plus il est difficile de distinguer la gélification de la vitrification. En outre, le

terme gel lui-même est mal défini. Un gel physique peut être défini comme une association de macromolécules entre elles conduisant à la formation d'un réseau de polymère avec le solvant emprisonné à l'intérieur du réseau. La structure d'un tel gel peut avoir un caractère provisoire, parce que les liaisons physiques mutuelles peuvent se réorganiser sous l'effet d'une tension appliquée [Van de Witte et al, 1996].

Les divers types d'interactions intermoléculaires peuvent, en principe, donner naissance à un réseau polymérique interconnecté. La formation d'un gel peut être due aux microcristallites, aux interactions ioniques, aux ponts d'hydrogène, aux interactions dipolaires, aux interactions hydrophobiques et au rapprochement du solvant [Guenet, 1992] [Miles, 1988] [Tanaka, 1992]. Si le nombre d'interactions est suffisamment élevé et que leurs durées de vie est suffisamment longues, et si les interactions sont suffisamment fortes, on peut considérer la solution polymérique comme un gel. Finalement, il faut noter que la cristallisation des polymères en solution est fréquemment considérée comme une transition gel.

### 6.3. Calcul des paramètres d'interaction

Dans ce calcul, on suppose que les paramètres d'interaction sont constants et le paramètre d'interaction ternaire est égal à zéro

#### 6.3.1. Calcul du paramètre d'interaction binaire solvant/huile et solvant/ polymère à partir des paramètres de solubilité

Les paramètres d'interaction binaire Solvant/Huile et Solvant/Polymère sont calculés à partir des paramètres de solubilité de Hansen. La relation entre ces paramètres d'interaction et les paramètres de solubilité est la relation suivante :

$$\chi_{ij} = \frac{v_m^i}{RT} (\delta_i - \delta_j)^2$$

Avec

$v_m^i$  : le volume molaire de l'espèce  $i$  (le solvant) ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ).

$R$  : la constante des Gaz parfait ( $\text{J}/\text{mol}/\text{K}$ ).

$T$  : la température ( $\text{K}$ ).

$\delta_i$  : Paramètre de solubilité du solvant ( $\text{Joule}/\text{cm}^3$ )<sup>1/2</sup>.

$\delta_j$  : Paramètre de solubilité de l'huile ou du polymère ( $\text{Joule}/\text{cm}^3$ )<sup>1/2</sup>.

Le calcul des paramètres de solubilité est basé sur la théorie des solutions régulières établie initialement par Hildebrand pour les liquides non polaires.

Ce concept a été étendu ensuite aux divers systèmes comme les systèmes polaires, polymère-solvant et polymère-polymère. Hansen [Hansen, 1967] a étendu l'écriture du paramètre de Hildebrand en paramètre de solubilité tridimensionnel pour des systèmes avec



des liaisons polaires et hydrogènes. Selon ce concept, le paramètre de solubilité total ( $\delta$ ) s'écrit en fonction de trois différents types de paramètres de solubilité liés aux interactions intermoléculaires

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$$

Où  $\delta_d$ ,  $\delta_p$  et  $\delta_h$  sont respectivement les paramètres de solubilité partiels des liaisons de dispersion, polaire et d'hydrogène. Pour les liquides, la valeur de  $\delta_d$  est obtenue à partir de la méthode homomorphe [Barton, 1975].  $\delta_h$  est calculé directement à partir de  $\sqrt{5000N / v_m^i}$  avec  $N$  le nombre de groupement alcool,  $v_m^i$  est le volume molaire de l'espèce  $i$  et le nombre 5000 est l'approximation de la valeur de l'énergie de la liaison H...O, 5000 cal/mol [Hansen et Skaarup, 1967].  $\delta_p$  est liée à l'énergie de cohésion d'un liquide en termes de permittivité relative, l'indice de réfraction et le moment de dipolaire [Hansen et Skaarup, 1967].

$\delta$  peut être estimé expérimentalement par divers méthodes comme la chromatographie gazeuse inverse [Choi et al., 1996; Zhao et Choi, 2001; Price et Shillcock, 2002], la mesure calorimétrique des enthalpies de dissolution [Rey-Mermet et al., 1991], la méthode de solubilité [Martin et al., 1980; Rey-Mermet et al., 1991],[Tantishaiyakul, 2006]

Le paramètre de solubilité de l'acétate d'éthyle utilisé est donné par [Tantishaiyakul, 2006], celui de l'huile est celui donné par [us Patent, 2000] et celui du polymère est donné par [Saraç et al, 2002].

$$\delta_1 = 18.13 \text{ (Joule/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_2 = 9.34 \text{ (Joule/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_3 = 17.93 \text{ (Joule/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

Le paramètre d'interaction binaire acétate d'éthyle/huile est  $\chi_{13} = 0.016$

Le paramètre d'interaction binaire acétate d'éthyle/PCL est  $\chi_{12} = 3.11$

Les paramètres d'interaction calculés sont en parfaite adéquation avec les expériences menées sur la solubilité des systèmes binaires acétate d'éthyle/ polymère et acétate d'éthyle/huile, le premier système est totalement immiscible à 20°C, ceci se traduit aussi par un paramètre d'interaction très élevé, la valeur du paramètre calculé est de 3,11. Pour le 2<sup>ème</sup> système, l'expérience a montré que l'acétate d'éthyle et huile sont miscibles à toute proportion; la valeur du paramètre d'interaction calculée est de 0.016, c'est une valeur très faible qui signifie un mélange homogène et stable. En effet il a été démontré que les substances avec une différence de solubilité inférieure à 7.0 (Joule/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> sont totalement miscible [Greenhalgh et al.1999]. Pour l'acétate d'éthyle et le Labrafac on a trouvé  $\Delta\delta = 0.2$  (Joule/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>.

### 6.3.2. Détermination du paramètre d'interaction binaire polymère/huile à partir de la théorie de Flory-Rehner

Le paramètre d'interaction polymère/huile est généralement obtenu en mesurant le gonflement du polymère en présence du non solvant. À température et à pression constantes, il existe un seul équilibre de gonflement de la matrice du polymère, cette technique permet de trouver un paramètre d'interaction constant.

Le paramètre d'interaction polymère/huile peut être calculé en utilisant la théorie de Flory-Rehner .

$$\chi_{23} = -\frac{\ln(1-\phi_2) + \phi_2}{\phi_2^2} \quad \text{EQ 6. 31}$$

Avec

$\phi_2$  la fraction volumique du polymère obtenue à partir de l'expérience de l'équilibre de gonflement (equilibrium swelling)

#### Expérience de l'équilibre de gonflement

Pour déterminer  $\phi_2$ , on prépare un mélange polymère solvant, ensuite on évapore le solvant du mélange pour former un film de polymère. Le film formé est plongé dans un bain d'huile pendant trois jours à température constante. La détermination de la masse du film avant et après immersion permet de déterminer la quantité d'huile absorbée par le film de polymère.

Cette expérience a permis de calculer la fraction volumique  $\phi_2$ . La valeur trouvée est  $\phi_2 = 0.98$

En utilisant cette valeur dans l'équation 6.32 on trouve

$$\chi_{23} = 3.05$$

Le paramètre d'interaction binaire Labrafac/PCL est élevé, ce qui est cohérent avec le fait que le mélange Labrafac/PCL est totalement immiscible.

La surface d'énergie de Gibbs du système étudié est reportée sur la figure 6.10, cette figure présente deux phases : une phase riche en huile et en solvant et une deuxième phase riche en polymère. Ce modèle est en parfaite adéquation avec les résultats obtenus expérimentalement.

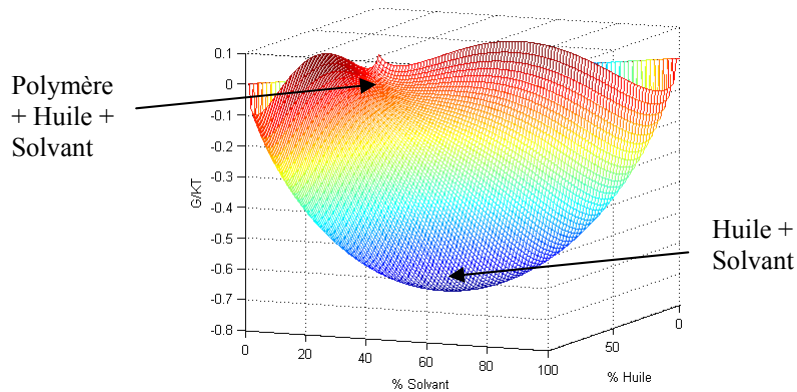


Figure 6. 10 : surface de l'énergie libre de Gibbs du système Acétate d'éthyle-Labrafac-PCL

### Étude de l'influence des paramètres d'interaction sur la démixtion du système

D'après le traitement de Flory-Huggins sur les solutions de polymère, la taille et l'emplacement de la zone de démixtion dépendent des volumes molaires des constituants, des paramètres d'interactions polymère-solvant, polymère-nonsolvant et le paramètre d'interaction solvant-nonsolvant [Tompa, 1965]. L'influence de ces variables sur les diagrammes de phase a été largement discutée par Tompa [Tompa, 1965], Altena [Altena, 1982] et Tsay [Yilmaz, 1982]. L'effet de la polydispersité du polymère sur ces diagrammes de phase a été discuté par Koningsveld [Koningsveld, 1972] et Kamide [Kamide, 1984]. L'influence des paramètres peut être récapitulée comme suit :

- ✓ le paramètre d'interaction polymère-non solvant ( $\chi_{23}$ ) détermine, en grande partie, la surface de la zone de démixtion du liquide/liquide. Un paramètre d'interaction polymère/non solvant élevé implique que le point d'intersection du trou de démixtion avec le polymère est localisé à des concentrations élevées de polymère.
- ✓ les polymères et les solvants avec des faibles affinités mutuelles ( $\chi_{12}$  élevé) augmentent l'ampleur de la zone de démixtion, particulièrement à des faibles valeurs de  $\chi_{23}$ . Une faible compatibilité de mélanges solvants-non solvant ( $\chi_{13}$  élevé) aboutit à des grandes différences entre les proportions du solvant / non solvant dans les phases à l'équilibre.

Les solvants et les non solvants avec une affinité mutuelle élevée ( $\chi_{13}$  faible) augmentent sensiblement l'ampleur de la zone de démixtion

### 6.3.3 Application de la méthode de calcul développée au système Acétate d'éthyle /PCL / Labrafac

Dans ce paragraphe nous allons appliquer la méthode de calcul développée au système étudié. L'objectif de cette étude est de vérifier notre modèle en comparant les résultats donnés par le modèle avec ceux obtenus expérimentalement.

Tableau 6.4. : Calcul des compositions des phases à l'équilibre

Composition globale de départ		stabilité	Les compositions des nouvelles phases	
1	$\phi_1=0.5$ $\phi_3=0.2$	instable	$\phi_1^1=0.0395$ $\phi_3^1=0.0268$	$\phi_1^2=0.6968$ $\phi_3^2=0.2601$
2	$\phi_1=0.6$ $\phi_3=0.1$	instable	$\phi_1^1=0.0536$ $\phi_3^1=0.0537$	$\phi_1^2=0.8167$ $\phi_3^2=0.1316$
3	$\phi_1=0.5$ $\phi_3=0.3$	instable	$\phi_1^1=0.3772$ $\phi_3^1=0.2987$	$\phi_1^2=0.5645$ $\phi_3^2=0.3005$
4	$\phi_1=0.7$ $\phi_3=0.2$	instable	$\phi_1^1=0.0461$ $\phi_3^1=0.7839$	$\phi_1^2=0.0233$ $\phi_3^2=0.1648$

Le calcul des compositions des phases à l'équilibre dans le système Acétate d'éthyle /PCL / Labrafac, donne dans la plupart des cas (cas 1, 2,3 et 4) deux phases : une phase très riche en polymère et une phase riche en solvant et non solvant selon la composition de départ. Ces résultats sont proches des résultats expérimentaux. Par conséquent on peut dire que les résultats donnés par modèle est en bon accord avec les résultats expérimentaux.

La méthode développée permet donc de bien décrire le comportement thermodynamique de notre système en fonction de la composition de départ.

## Conclusion

Dans ce chapitre on a présenté un nouveau modèle thermodynamique : ce modèle est construit sur la base de la théorie de Flory-Huggins et de la thermodynamique statistique.

En outre nous avons développé une nouvelle approche numérique pour modéliser l'équilibre des phases. Dans cette méthode, l'algorithme génétique est couplé avec un algorithme de gradient pour calculer les compositions des phases à l'équilibre. Les résultats obtenus par cette méthode étaient tous satisfaisants.

Dans la 2<sup>ème</sup> partie de ce chapitre, on a procédé à l'étude expérimentale du système acétate d'éthyle-Labrafac-PCL afin de mettre en évidence le comportement réel de ce système.

Cette étude a permis de visualiser la formation de la membrane polymérique en réponse à une séparation de phases, un résultat expérimental qui confirme nos hypothèses de départ.

De plus, on a pu déterminer les paramètres d'interactions binaires Acétate d'éthyle-PCL, Acétate d'éthyles-Labrafac et Labrafac-PCL.

Enfin on peut dire que la méthode de calcul développée dans ce chapitre décrit bien le comportement thermodynamique de notre système et peut être intégrée dans le modèle complet décrivant la formation de la nanocapsule.

## **CHAPITRE 7**

# **REPRESENTATION DE LA FORMATION DES NANOPARTICULES PAR UN PROCESSUS PUREMENT DIFFUSIF**

<b><u>INTRODUCTION</u></b> .....	<b>125</b>
<b><u>7.1. MODELISATION</u></b> .....	<b>125</b>
<u>7.1.2. A L'INTERIEUR DE LA NANOCAPSULE</u> .....	127
<u>7.1.2.1 Bilan de matière</u> .....	127
<u>7.1.2.2. Changement de repère</u> .....	128
<u>7.1.2.3. Modèle de diffusion</u> .....	129
<u>7.1.2. A L'EXTERIEUR DE LA NANOCAPSULE</u> .....	131
<u>7.1.3. LA VITESSE DE LA VARIATION DU RAYON DE LA NANOCAPSULE</u> .....	133
<u>7.1.4. CONDITIONS AUX LIMITES</u> .....	134
<b><u>7.2. METHODES DE REDUCTION DES SYSTEMES EDP</u></b> .....	<b>136</b>
<u>7.2.1. METHODES DE RESOLUTION NUMERIQUE</u> .....	136
<u>7.2.1.1. Les méthodes d'approximation d'équation</u> .....	137
<u>7.2.1.2. Les Méthodes d'approximation de solution</u> .....	137
<u>7.2.1.3 Méthodes des volumes finis</u> .....	138
<u>7.2.1.3.1. Application de la méthode des volumes finis</u> .....	138
<u>7.2.1.4. Méthode des collocations orthogonale</u> .....	142
<u>7.2.1.4.1. Application de la méthode des collocations orthogonales</u> .....	143
<u>7.2.1.5. Simulation et comparaison</u> .....	143
<b><u>DISCUSSION</u></b> .....	<b>151</b>
<b><u>7.3 APPLICATION A LA FORMATION DES NANOCAPSULES</u></b> .....	<b>152</b>
<u>7.3.1 PARAMETRES CINETIQUES</u> .....	152
<u>7.3.1.2 Estimation des coefficients de diffusion</u> .....	152
<u>7.3.1.2 Estimation du coefficient de transfert de matière</u> .....	153
<u>7.3.2 PRESENTATION DES PROPRIETES PHYSIQUES DU SYSTEME ETUDIE</u> .....	153
<u>7.3.3 PARAMETRES THERMODYNAMIQUES</u> .....	154
<u>7.3.4 PRISE EN COMPTE DE LA SEPARATION DE PHASE PAR LE BIAIS DU COEFFICIENT DE DIFFUSION</u> .....	154
<b><u>CONCLUSION</u></b> .....	<b>164</b>

## Introduction

Le transfert de matière multiconstituant dans des systèmes solvant-polymère est d'une grande importance dans beaucoup de processus industriels notamment dans les procédés concernant la fabrication des membrane polymériques [Pinnau, 1991][ Kesting, 1985].

Dans plusieurs de ces procédés la diffusion du polymère peut provoquer une séparation de phases. L'importance industrielle de ce processus a mené au développement de nombreux modèles [B.F. Barton, 1999][C.S. Tsay, 1990][ S.S. Shojaie, 1994][ H. Matsuyama,1999]. Ces modèles ont conduit à des modèles de transfert de masse couplé à la séparation de phases pour pouvoir prévoir et contrôler la morphologie et la structure finale de la membrane naissante.

Dans ce chapitre, on propose un modèle de transfert de masse pour un système ouvert avec une frontière mobile. Le processus modélisé dans notre cas est la formation des nanocapsules par la méthode d'émulsion-diffusion. La séparation de phases est représentée par un mécanisme purement cinétique, dans ce mécanisme nous supposons que l'apparition de la membrane polymérique est due à l'accumulation du polymère à l'interface de la nanocapsule.

Le modèle proposé est basé sur l'extension de la théorie de Stefan-Maxwell aux macromolécules qui tient compte de :

- la différence des tailles entre les molécules via la notion du volume molaire ;
- la représentation de la frontière mobile à cause de l'extraction du solvant de l'émulsion ;
- la diffusion du solvant vers le milieu extérieur ;
- l'apparition de la phase polymérique par le biais des coefficients de diffusion qui dépendent de la fraction volumique du polymère ;

Une étude numérique est préalablement proposée, afin de choisir la méthode de discrétisation la plus adaptée à notre système. Pour ce faire, le modèle est résolu par la méthode de collocation orthogonale et par la méthode des volumes finis. Ces deux méthodes sont comparées, seule la méthode des volumes finis est retenue.

### 7.1. Modélisation

Pour modéliser ce processus nous considérons le cas d'une seule gouttelette de taille moyenne. Cette gouttelette est soudainement plongée dans un milieu infiniment dilué. Nous supposons aussi qu'à l'extérieur de la gouttelette la concentration du solvant est nulle à cause de la dilution et de l'agitation. Nous représentons ce système comme deux sphères concentriques (Figure 7.1). La grande sphère représente la phase aqueuse (environnement) et la petite sphère représente la gouttelette

La petite sphère (la nanocapsule) est un système multiconstituant composé d'huile, d'eau, de solvant et de polymère et la grande sphère qui représente l'environnement de la gouttelette contient de l'eau et du solvant. Ces deux systèmes sont connectés par l'intermédiaire des conditions aux limites.



Finalement on suppose que la force motrice du transfert de masse à l'extérieur de la gouttelette est proportionnelle à la vitesse de dissolution de la gouttelette et nous faisons les hypothèses suivantes :

- ✓ La nanocapsule est de forme sphérique ;
- ✓ On a deux systèmes ; un système qui représente l'intérieur de la nanocapsule (huile, eau-acétate d'éthyle, polymère) et un autre système qui décrit l'extérieur de la nanocapsule (acétate d'éthyle et eau) ;
- ✓ dans une première approximation on va considérer l'eau et l'acétate comme une seule espèce ;
- ✓ La diffusion est radiale (se fait selon  $r$ , le rayon de la goutte) ;
- ✓ L'énergie libre du système est décrite par le modèle de Flory-Huggins ;
- ✓ Le système est isotherme ;
- ✓ la séparation de phases est représentée par un processus de diffusion ;

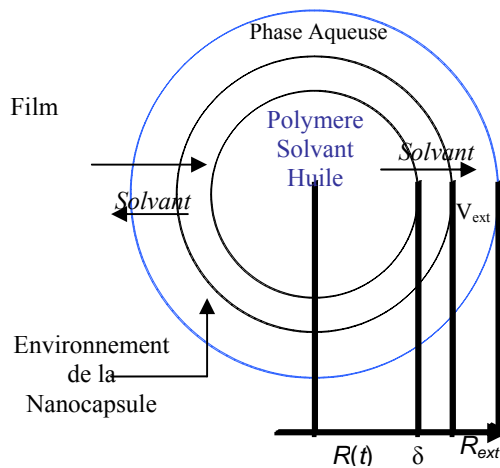


Figure 7. 1: description schématique du modèle

Le modèle proposé est basé sur les hypothèses décrites ci-dessus ainsi que sur la loi de diffusion de Stephan-Maxwell appliquée aux macromolécules.

### Représentation de la séparation de phases

Dans ce chapitre la séparation de phases lors de la formation des nanocapsules est représentée par un mécanisme purement cinétique. Dans ce mécanisme nous supposons que la cinétique de diffusion du polymère conduit à l'accumulation du polymère. Quand cette accumulation dépasse une certaine concentration, le polymère se solidifie et conserve son état de non équilibre qui correspond à une certaine morphologie. Dans ce cas on dit que le système est figé.

Étant donné la complexité du phénomène étudié nous allons scinder notre étude en deux parties :

- ✓ la première partie sera consacré la représentation d'un modèle fiable qui décrit le transfert de matière multiconstituant dans un système dont la frontière est mobile.
- ✓ dans la deuxième partie nous allons introduire la représentation de la séparation de phases par le biais du coefficient de diffusion du polymère.

## 7.1.2. A l'intérieur de la nanocapsule

### 7.1.2.1 Bilan de matière

Considérons une sphère de surface  $S$  (Figure.7.2), et le petit volume limité par les surfaces  $S(r)$  et  $S(r+dr)$  à travers lesquels les flux de matière du constituant  $i$  dirigés de gauche à droite valent respectivement  $N_i(r)$  et  $N_i(r+dr)$

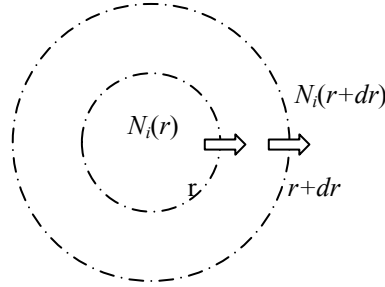


Figure 7. 2 : calcul du bilan de matière

La quantité de matière du constituant  $i$  accumulée pendant le temps  $dt$  dans le volume limité par les surfaces  $S(r)$  et  $S(r+dr)$  vaut :

$$N_i(r)S(r) - N_i(r + dr)S(r + dr) = \frac{\partial c_i}{\partial t} 4\pi r^2 dr \quad \text{EQ 7. 1}$$

Avec  $S(r)$  et  $S(r+dr)$  données par les relations suivantes

$$S(r) = 4\pi r^2$$

$$S(r + dr) = 4\pi (r + dr)^2 \approx 4\pi(2r + 2dr) + 0(dr)^2$$

$$N_i(r)S(r) - N_i(r + dr)S(r + dr) = -4\pi \frac{\partial(r^2 N_i(r))}{\partial r} dr \quad \text{EQ 7. 2}$$

En divisant par le volume, on obtient le modèle dynamique:

$$-\frac{\partial(r^2 N_i(r))}{r^2 \partial r} = \frac{\partial c_i(r, t)}{\partial t} \quad \text{EQ 7. 3}$$

Avec  $c_i$  la concentration du constituant  $i$  ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ).

Cette équation aux dérivées partielles (EDP) est donc obtenue pour chacun des constituants.

Si on définit  $c_i^0$  la concentration molaire en segment telle que  $c_i^0 = c_i n_s^i = \frac{\phi_i}{v^0}$

Avec

$n_s^i$  : le nombre de segment de l'espèce  $i$  (-).

$\phi_i$  : la fraction volumique de l'espèce  $i$  (-).

$v^0$  : le volume molaire d'un segment ( $cm^3/mol$ ).

On peut définir l'équation dynamique par rapport aux fractions volumiques de chaque constituant

$$\frac{\partial \phi_i(r,t)}{v^0 n_s^i \partial t} = - \frac{1}{r^2} \frac{\partial (r^2 N_i(r))}{\partial r} \quad \text{EQ 7.4}$$

En outre on introduit une nouvelle variable  $N_i^0$  définie comme le flux molaire de segments telle que  $N_i^0 = n_s^i N_i$ . (Pour alléger l'écriture nous écrirons flux molaire pour flux molaire par segment).

Dans ce cas le modèle dynamique devient

$$\frac{\partial \phi_i(r,t)}{v^0 \partial t} = - \frac{1}{r^2} \frac{\partial (r^2 N_i^0(r))}{\partial r} \quad \text{EQ 7.5}$$

Cette équation donne l'évolution de la fraction volumique de chaque espèce à l'intérieur du volume fixe limité par les surfaces  $S(r)$  et  $S(r+dr)$ . Supposons maintenant qu'on a un volume mobile dont les bornes dépendent du temps, (un point de coordonnée  $r = r(t)$  va bouger avec la vitesse  $dr(t)/dt$ ). Dans ce cas il faut récrire l'équation 7.5 dans un système de coordonnées mobiles. Pour ce faire on va faire un changement de repère.

Le changement de repère est justifié par au moins deux points:

- ✓ le mouvement s'avère plus simple dans le repère mobile, lui-même animé d'un mouvement par rapport au repère fixe. Le problème est alors scindé en deux parties, ce qui rend son analyse plus simple ;
- ✓ nous ne maîtrisons pas l'écriture des bilans de matière dans le cas d'un système de coordonnées mobiles. Il faut donc de se ramener a un système de coordonnées fixes.

### 7.1.2.2. Changement de repère

L'idée est de résoudre l'équation de bilan dans un repère mobile lié à la sphère (repère Lagrangien) plutôt que le repère fixe (repère Eulérien), dans ce cas un point a une coordonnée mobile  $r(t)$  dans le repère fixe et une coordonnée fixe  $\xi$  dans le repère mobile.

Avec  $\xi = \frac{r(t)}{R(t)}$ ,  $\xi$  est la nouvelle coordonnée qui fixe l'étendu du système au domaine  $0 \leq \xi \leq 1$  et  $R(t)$  représente le rayon variable de la nanocapsule.

Notre objectif est d'exprimer les variables du système dans le repère fixe, en fonction de leurs homologues dans le repère mobile. Pour ce faire on doit définir une relation réversible entre la coordonnée mobile  $r(t)$  et la coordonnée fixe notée  $\xi$  à chaque instant  $t$ .

Dans ce cas on peut définir une nouvelle variable  $\tilde{\phi}(\xi, t)$  équivalente à  $\phi(r, t)$  et qui est définie comme la fraction volumique dans le nouveau repère :

$$\phi(r(t), t) = \phi(\xi R(t), t) = \tilde{\phi}(\xi, t) \quad \text{EQ 7.6}$$

En dérivant l'équation 7.6 par rapport au temps, on obtient

$$\frac{\partial \tilde{\phi}(\xi, t)}{\partial t} = \frac{\partial \phi(r, t)}{\partial t} + \frac{dr}{dt} \frac{\partial \phi(r, t)}{\partial r} \quad \text{EQ 7.7}$$

$$\frac{\partial \tilde{\phi}(\xi, t)}{\partial t} = \frac{\partial \phi(r, t)}{\partial t} + \frac{\xi dR(t)}{dt} \frac{\partial \tilde{\phi}(\xi, t)}{R(t) \partial \xi} \quad \text{EQ 7.8}$$

Par conséquent

$$\frac{\partial \phi(r, t)}{\partial t} = \frac{\partial \tilde{\phi}(\xi, t)}{\partial t} - \xi \frac{dR(t)}{dt} \frac{\partial \tilde{\phi}(\xi, t)}{R(t) \partial \xi} \quad \text{EQ 7.9}$$

Cette équation fait intervenir un terme convectif supplémentaire  $dR(t)/dt$  qui traduit le mouvement de l'interface. Donc pour déterminer  $\partial \phi(r, t) / \partial t$  dans le repère mobile une équation supplémentaire donnant l'évolution de l'interface est indispensable.

L'équation de bilan devient :

$$\frac{\partial \tilde{\phi}_i(\xi, t)}{\partial t} - \frac{\xi(r)}{R(t)} \frac{dR(t)}{dt} \frac{\partial \tilde{\phi}_i(\xi, t)}{\partial \xi} = - \frac{v^0}{\xi^2} \frac{\partial (\xi(r)^2 \tilde{N}_i^0(\xi, t))}{R(t) \partial \xi} \quad \text{EQ 7.10}$$

Avec la contrainte

$$\sum_{i=1}^{N_c} \tilde{\phi}_i = 1$$

L'écriture de cette équation pour tous les constituants donne un système d'équation aux dérivées partielles avec une interface mobile. Dans la littérature, ce type de problème est connu sous le nom de problème de Stefan [Crank, 1984].

En outre ces équations dépendent de la variation spatiale du flux molaire de chaque constituant  $i$ , d'où la nécessité d'avoir d'un modèle de diffusion qui donne le flux molaire en fonction des fractions volumiques.

### 7.1.2.3. Modèle de diffusion

Comme on l'a expliqué précédemment, le modèle de diffusion choisi est celui développé récemment par Fornasiero et al. [Fornasiero, 2005]. Ce modèle décrit parfaitement la diffusion dans le cas d'une solution de polymère. Ce modèle sera développé dans le repère mobile.

$$-c_i \nabla_{T,P} \mu_i = RT \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{Nc} \frac{1}{D_{ij}^0} (\tilde{\phi}_i \tilde{N}_j^0 - \tilde{\phi}_j \tilde{N}_i^0), \quad i = 1, 2, \dots, Nc \quad \text{EQ 7. 11}$$

$Nc$  est le nombre de constituants (-).

Avec les contraintes associées

$$\sum_{i=1}^{Nc} \tilde{\phi}_i = 1$$

$$\sum_{i=1}^{Nc} \tilde{N}_i^0 = 0$$

La contrainte sur les flux molaires par segment signifie que chaque espèce qui diffuse est remplacé par une autre espèce de même taille ou bien qui a le même nombre de segments

$$\sum_{i=1}^{Nc} \tilde{N}_i^0 = \sum_{i=1}^{Nc} n_s^i N_i = 0$$

Le modèle de diffusion permet d'exprimer les flux en fonction des potentiels chimiques, mais il ne donne pas la relation directe entre les flux et les fractions volumiques. Cette relation est donnée par le modèle thermodynamique. Le modèle que nous avons choisi est celui de Flory-Huggins.

$$\frac{g}{RT} v_m^1 = \left( \sum_{i=1}^{Nc} \frac{\tilde{\phi}_i}{n_s^i} \ln \tilde{\phi}_i + \sum_{i=1, i \neq j}^{Nc} \chi_{ij} \frac{\tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j}{n_s^i} \right) \quad \text{EQ 7. 12}$$

$v_m^i$  le volume molaire du constituant  $i$  avec  $v_m^i = v^0 n_s^i (cm^3/mol)$

Le potentiel chimique de chaque constituant est donné par la relation suivante

$$\frac{\mu_i}{v^0} = \left( g + (1 - \tilde{\phi}_i) \left( \frac{\partial g}{\partial \tilde{\phi}_i} \right)_{T,P,\phi_{j \neq i}} - \sum_{j=1, j \neq i}^{Nc-1} \tilde{\phi}_j \left( \frac{\partial g}{\partial \tilde{\phi}_j} \right)_{T,P,\phi_{j \neq \phi_i}} \right) \quad \text{EQ 7. 13}$$

En outre les gradients de potentiels chimiques sont contraints par la relation de Gibbs-Duhem selon laquelle seulement  $(Nc - 1)$  des gradients potentiels chimiques sont indépendants :

$$\sum_{i=1}^{Nc} n_i \nabla \mu_i = \sum_{i=1}^{Nc} \frac{\tilde{\phi}_i}{n_s^i} \nabla \mu_i = 0 \quad \text{EQ 7. 14}$$

Les relations donnant les flux en fonction des gradients de potentiels chimiques sont des relations non linéaires. Pour avoir les flux on est amené à écrire l'équation de Stefan-Maxwell sous forme matricielle et à l'inverser numériquement. Cette matrice  $(Nc, Nc)$  est singulière car

la somme de chaque colonne est égale à zéro et par conséquent elle n'est pas inversible. Cette singularité peut être contournée en utilisant les contraintes suivantes :

$$\sum_{i=1}^{Nc} \tilde{N}_i^0 = 0 \quad \text{EQ 7. 15}$$

$$\sum_{i=1}^{Nc} \frac{\tilde{\phi}_i}{n_s^i} \Delta \mu_i = 0 \quad \text{EQ 7. 16}$$

Ces contraintes permettent de réduire la dimension de la matrice à  $Nc-1$ .

Dans ce cas on peut écrire :

$$\varpi = B \tilde{N}^0 \quad \text{EQ 7. 17}$$

Avec

$$B_{ii} = - \sum_{j=1, j \neq i}^{Nc-1} \frac{\tilde{\phi}_j}{D_{ij}^0} - \frac{1 - \sum_{j=1, j \neq i}^{Nc-1} \tilde{\phi}_j}{D_{iNc}^0} \quad B_{ij} = \tilde{\phi}_i \left( \frac{1}{D_{ij}^0} - \frac{1}{D_{iNc}^0} \right) \quad \text{EQ 7. 18}$$

$$\varpi_i = \frac{c_i}{RT} \frac{\partial \mu_i}{\partial r} \quad \text{EQ 7. 19}$$

$$i = 1, Nc - 1 \quad \text{et} \quad j = 1, Nc - 1$$

$\tilde{N}^0$  est la matrice des flux de dimension  $(Nc-1, Nc-1)$

Les flux sont calculés par inversion de la matrice  $B$

$$\tilde{N}^0 = B^{-1} \varpi \quad \text{EQ 7. 20}$$

### 7.1.2. A l'Extérieur de la nanocapsule

Le transfert de matière à l'interface de la sphère est décrit par le modèle du film. Dans ce modèle, la résistance au transfert de masse est localisée dans un film à l'interface entre les deux phases et le transfert est assimilé à un transfert diffusif dans une couche interfaciale de faible épaisseur. La direction du transfert de matière est perpendiculaire à l'interface d'échange.

$$\frac{dn_i}{dt} = K_i (c_i^* - c_i^{ext}) S \quad \text{EQ 7. 21}$$

Avec

- $n_i$  : la quantité de matière de l'espèce  $i$  ( $mol$ ).
- $c_i^*$  : la concentration molaire de l'espèce  $i$  dans la phase externe à l'équilibre avec l'interface de la nanocapsule ( $mol/m^3$ ).
- $c_i^{ext}$  : la concentration molaire de l'espèce  $i$  à l'extérieur ( $mol/m^3$ ).
- $K_i$  : coefficient de transfert de matière ( $m/s$ ).

À l'extérieur de la nanocapsule, seul le solvant diffuse; les flux des autres constituants sont supposés nuls. Par conséquent la vitesse de variation du nombre de mole du solvant s'écrit

$$\frac{dn_1^{ext}}{dt} = K_1(c_1^* - c_1^{ext})S \quad \text{EQ 7.22}$$

$n_1^{ext}$  le nombre de mole du solvant dans la phases aqueuse.

D'autre part on a

$$\frac{dn_1^{ext}}{dt} = \frac{dc_1 V_{ext}}{dt} = V_{ext} \frac{dc_1^{ext}}{dt} + c_1^{ext} \frac{dV_{ext}}{dt} \quad \text{EQ 7.23}$$

Avec  $V_{ext}$  le volume de la phase aqueuse. Il est donné par la relation suivante :

$$V_{ext} = \frac{4\pi}{3}(R_{ext}^3 - R(t)^3) \quad \text{EQ 7.24}$$

Où  $R_{ext}$  est le rayon de la sphère qui représente l'environnement de la nanocapsule et  $R(t)$  est le rayon de la nanocapsule.

On suppose que le rayon de nanocapsule se déplace avec la vitesse  $dR(t)/dt$ . Dans ce cas la dérivée du volume par rapport au temps s'écrit comme suit :

$$\frac{dV_{ext}}{dt} = 4\pi(-R(t)^2) \frac{dR(t)}{dt} \quad \text{EQ 7.25}$$

En remplaçant  $dV_{ext}/dt$  et  $V_{ext}$  par expressions dans les équations 7.24 et 7.25 et après réarrangement on trouve la vitesse de variation de la concentration du solvant dans la phase aqueuse :

$$\frac{dc_1^{ext}}{dt} - \frac{3c_1^{ext} R(t)^2}{(R_{ext}^3 - R(t)^3)} \left( \frac{dR(t)}{dt} - K_1 \right) - \frac{3K_1 c_1^* R(t)^2}{(R_{ext}^3 - R(t)^3)} = 0 \quad \text{EQ 7. 26}$$

### 7.1.3. La vitesse de la variation du rayon de la nanocapsule

L'objectif de ce paragraphe est de mettre en œuvre le mécanisme de corrélation entre le mouvement du rayon et le transfert de masse à l'interface de la nanocapsule.

À cause de la diffusion du solvant vers la phase externe, le rayon de la nanocapsule se déplace avec la vitesse,  $dR(t)/dt$ . À l'interface de la nanocapsule, seul le solvant diffuse. Par conséquent le taux de variation du nombre de moles de la nanocapsule correspond au nombre de mole de solvant qui a diffusé vers la phase externe.

Le taux de variation du nombre de moles de la nanocapsule peut être calculé par l'équation suivante

$$\frac{dn_t}{dt} = \frac{dn_1}{dt} \quad \text{EQ 7. 27}$$

Où  $n_t$  et  $n_1$  : sont respectivement le nombre de mole total et le nombre de mole du solvant dans le volume  $V_t$  et  $\frac{dn_1}{dt}$  est défini par l'équation 7.21.

La valeur  $n_i$  du nombre de mole de chaque composé peut être calculée par l'équation suivante

$$n_i = \frac{\overline{\phi}_i \Big|_{V_t} V_t}{n_s^i v_i^0} \quad \text{EQ 7. 28}$$

$\overline{\phi}_i \Big|_{V_t}$  : la valeur moyenne de la fraction volumique de l'espèce  $i$  sur le volume  $V_t$  (-)

D'autre part on a  $v_i^0 = v^0$

En utilisant la définition du nombre de mole total on peut écrire

$$n_t = \frac{V_t}{v^0} \sum_{i=1}^{Nc} \frac{\overline{\phi}_i \Big|_{V_t}}{n_s^i} \quad \text{EQ 7. 29}$$

Avec cette définition la dérivée de  $n_t$  par rapport au temps s'écrit



$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{4\pi R(t)^3}{3v^0} \sum_{i=1}^{Nc} \frac{d\bar{\phi}_i|_{V_i}}{n_s^i dt} + \frac{4\pi R(t)^2 dR(t)}{v^0 dt} \sum_{i=1}^{Nc} \frac{\bar{\phi}_i|_{V_i}}{n_s^i} \quad \text{EQ 7.30}$$

D'autre part à l'interface de la nanocapsule, la variation du nombre de mole du solvant à l'intérieur de la nanocapsule est supposé égale à l'opposé de sa variation dans la phase externe. Par conséquent on peut écrire :

$$\frac{dn_i}{dt} = -\frac{dn_1^{ext}}{dt} = -K_1(c_1^* - c_1^{ext})S \quad \text{EQ 7.31}$$

Par conséquent

$$-K_1(c_1^* - c_1^{ext})S = \frac{4\pi R(t)^3}{3v^0} \sum_{i=1}^{Nc} \frac{d\bar{\phi}_i|_{V_i}}{n_s^i dt} + \frac{4\pi R^2(t)dR(t)}{v^0 dt} \sum_{i=1}^{Nc} \frac{\bar{\phi}_i|_{V_i}}{n_s^i} \quad \text{EQ 7.32}$$

Finalement la vitesse de variation du rayon est

$$\frac{R(t)}{3v^0} \sum_{i=1}^{Nc} \frac{d\bar{\phi}_i|_{V_i}}{n_s^i dt} + \frac{dR(t)}{v^0 dt} \sum_{i=1}^{Nc} \frac{\bar{\phi}_i|_{V_i}}{n_s^i} + K_1(c_1^* - c_1^{ext}) = 0 \quad \text{EQ 7.33}$$

#### 7.1.4. Conditions aux limites

Ce modèle sera résolu sous les conditions aux limites suivantes

$$\text{À } r = 0 \quad N_i^0 = 0 \quad i = 1,2,3 \quad \text{EQ 7.34}$$

À l'interface la continuité du flux est imposée

$$\text{À } r = R(t) \quad \frac{N_i^0}{n_s^i} = 0 \quad i = 2,3 \quad \text{EQ 7.35}$$

$$\int_0^{R(t)} 4\pi \frac{\partial \phi_i(t,r)}{\partial t} r^2 dr = - \int_0^{R(t)} 4\pi \frac{v^0 \partial (r^2 N_i^0(r))}{\partial r} r^2 dr$$

Ces conditions aux limites sont valables dans le repère fixe. Pour les écrire dans le repère mobile on doit passer par le changement de variable (équation 7.9). Dans ce cas le calcul de l'intégrale nous permet d'écrire :

$$\frac{1}{3} \frac{\partial \overline{\phi}_i}{\partial t} \Big|_{V_i} - \frac{1}{R(t)} \frac{dR(t)}{dt} \left[ \left( \tilde{\phi}_i \Big|_{\xi=1} \right) - \left( \overline{\phi}_i \Big|_{V_i} \right) \right] = - \frac{v^0}{R(t)} \left[ \left( \tilde{N}_i^0 \Big|_{\xi=1} \right) \right] \quad \text{EQ 7. 36}$$

$\left( \tilde{N}_i^0 \Big|_{\xi=1} \right)$  : le flux molaire de l'espèce  $i$  à l'interface ( $mol/m^2/s$ ).

$V_i$  : le volume total de la nanocapsule ( $m^3$ )

$\tilde{\phi}_i \Big|_{\xi=1}$  : la fraction volumique de l'espèce  $i$  à l'interface (-).

$\overline{\phi}_i \Big|_{V_i}$  : la valeur moyenne de la fraction volumique de l'espèce  $i$  sur le volume  $V_i$  (-)

D'autre part on a :

$$\frac{4\pi R(t)^3}{3n_s^i v^0} \frac{\partial \overline{\phi}_i}{\partial t} \Big|_{V_i} - \frac{4\pi}{n_s^i v^0} R(t)^2 \frac{\partial R(t)}{\partial t} \overline{\phi}_i \Big|_{V_i} = \frac{dn_i}{dt} \quad \text{EQ 7. 37}$$

En combinant les équations 7.36 et 7.37 on peut écrire

$$\frac{1}{4\pi R(t)^2} \frac{dn_i}{dt} - \frac{\partial R(t)}{n_s^i v_i^0 \partial t} \tilde{\phi}_i \Big|_{\xi=1} = - \left[ \left( \tilde{N}_i^0 \Big|_{\xi=1} \right) \right] \quad \text{EQ 7. 38}$$

Or pour le solvant on a

$$\frac{dn_i}{dt} = - \frac{dn_1^{ext}}{dt} \quad \text{EQ 7. 39}$$

Et pour le polymère et l'huile

$$\frac{dn_i}{dt} = 0 \quad i = 2,3 \quad \text{EQ 7. 40}$$

En combinant les équations 7.22, 7.38, 7.39 et 7.40 on obtient

$$\begin{aligned} \text{À } \xi = 1 \quad & \frac{\left( \tilde{N}_i^0 \Big|_{\xi=1} \right)}{n_s^i} - \frac{dR(t)}{dt} \frac{\tilde{\phi}_i \Big|_{\xi=1}}{n_s^i v_i^0} = 0 \quad i = 2,3 \\ & \frac{\left( \tilde{N}_i^0 \Big|_{\xi=1} \right)}{n_s^1} - \frac{dR(t)}{dt} \frac{\tilde{\phi}_i \Big|_{\xi=1}}{n_s^1 v_i^0} = K_1 (c_1^* - c_1^{ext}) \end{aligned} \quad \text{EQ 7. 41}$$

La concentration molaire du solvant à l'équilibre  $c_1^*$  est égale à la concentration molaire du solvant à l'interface de la nanocapsule

$$c_1^* = c_{1(\xi=1)} \quad \text{EQ 7. 42}$$

Et en termes de fraction volumique on a

$$c_1^* = \frac{\tilde{\phi}_{1(\xi=1)}}{n_s^1 v_1^0} \quad \text{EQ 7. 43}$$

## 7.2. Méthodes de réduction des systèmes EDP

Les modèles requis pour notre procédé sont des systèmes d'équations aux dérivées partielles, mettant en jeu plusieurs variables indépendantes (variables d'espace et de temps). Ce système doit être préalablement réduit à un système d'équations différentielles ordinaires par leur discrétisation spatiale pouvoir être résolues numériquement

### 7.2.1. Méthodes de Résolution Numérique

Les méthodes de résolution des équations aux dérivées partielles sont classées en deux grandes familles radicalement différentes dans leurs principes (figure 7.3). La première concerne les algorithmes basés sur les équations discrétisées des équations physiques continues : ce sont les méthodes dites « d'approximation d'équations » ou encore « aux différences finies ». La seconde famille regroupe les méthodes qui abordent le problème non plus par des équations approchées, mais directement par des solutions approchées : ce sont les méthodes « d'approximation de solution ».

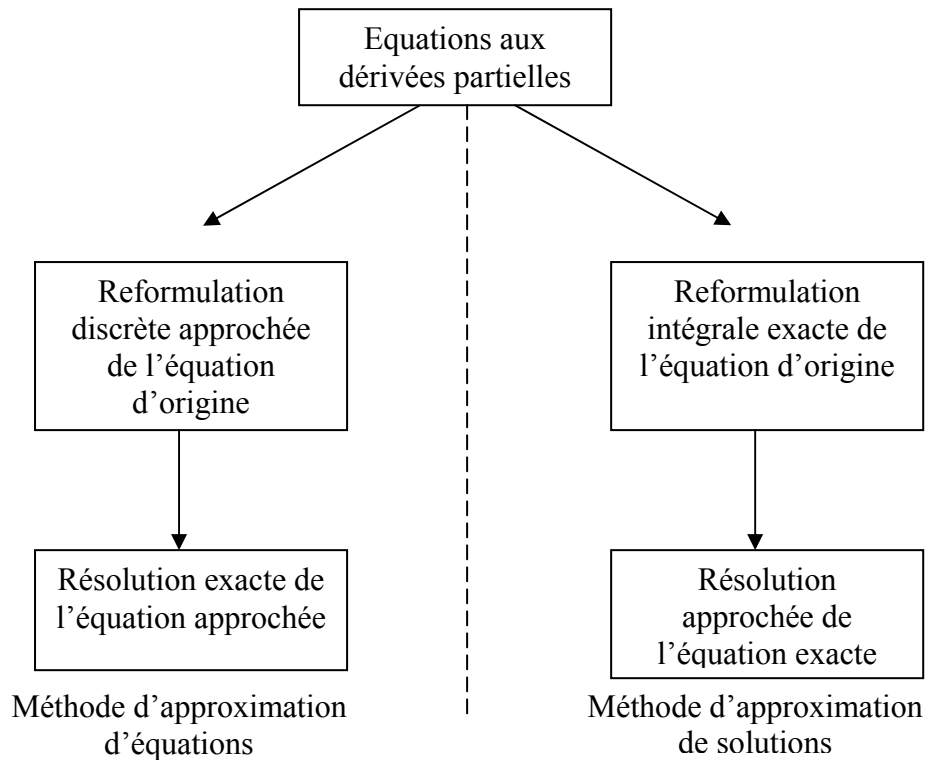


Figure 7. 3: classification des méthodes de résolution numérique [le Pourhiet, 1988]

### 7.2.1.1. Les méthodes d'approximation d'équation

Ces méthodes, appelées également « approximation de structure » ou « aux différences finies » consistent à diviser l'espace étudié en une grille de point, puis à approcher les dérivées sur chacune des subdivisions par des formules de différences en se servant du développement de Taylor. Il existe différents schémas de discrétisation : explicite, implicite, ...

### 7.2.1.2. Les Méthodes d'approximation de solution

Le principe de cette méthode consiste à chercher une solution approchée du problème posé en se plaçant dans un espace de dimension finie. Dans cette méthode, le domaine dans lequel est définie l'équation est découpé en sous domaines appelés «éléments finis » et dans chacun de ces sous domaines, on cherche autant de solutions approchées du problème. La solution approchée complète est constituée de la réunion de ces solutions élémentaires.

Pour simuler le système d'équations différentielles partielles non-linéaires représentant la formation de la nanocapsule deux méthodes ont été utilisées : la méthode par collocation orthogonale et de la méthode par volumes finies. Les deux méthodes seront maintenant présentées.

### 7.2.1.3 Méthodes des volumes finis

La méthode des volumes de contrôle développée par Spalding et Patankar [Patankar et Spalding, 1972] est une méthode de résidus pondérés dans laquelle les fonctions de poids sont égales à l'unité dans des volumes finis donnés et nuls partout ailleurs.

Cette méthode consiste à discrétiser sur chaque cellule, appelée volume de contrôle, la forme intégrale du problème à résoudre à la place de sa forme différentielle considérée. L'avantage de cette technique sur les différences finies est qu'elle s'adapte facilement à des géométries complexes comme c'est le cas dans de nombreux problèmes industriels. De plus, elle permet aisément de prendre en compte la présence d'obstacles (dans un domaine) et de traiter de façon naturelle les conditions aux limites. La difficulté essentielle qui peut être rencontrée est l'estimation des flux aux frontières de chaque volume de contrôle lors de la mise en œuvre de cette technique.

On partage les méthodes de volumes finis en deux catégories :

- ✓ Les méthodes "Cell-Vertex" pour lesquelles les solutions sont calculées aux nœuds du maillage.
- ✓ Les méthodes "Cell-Centered" pour lesquelles les inconnues sont positionnées en des nœuds internes aux cellules.

Chacune de ces méthodes a ses avantages. Pour la méthode "Cell-Vertex", on n'a pas beaucoup d'inconnues à évaluer. Cependant à la différence de la méthode "Cell-Centered", les aires des volumes de contrôle sont plus larges.

#### 7.2.1.3.1. Application de la méthode des volumes finis

Le domaine est d'abord discrétisé à l'aide d'une grille unidimensionnelle orientée positivement vers la droite.

Pour écrire le schéma de discrétisation en un volume  $J$ , nous désignerons par  $J+1$  et  $J-1$  les volumes situés immédiatement à sa droite et à sa gauche (figure 7.4). Le volume de contrôle centré en  $J$  a donc ici pour dimension  $\Delta\zeta$ . Nous désignerons enfin les points situés aux limites de ce volume par  $J$  et  $J-1$  respectivement.

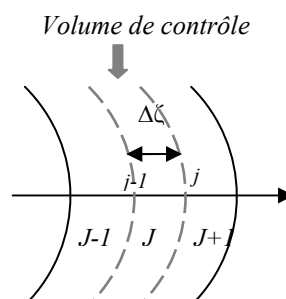


Figure 7. 4 : schémas de discrétisation

Nous supposons aussi que le flux entrant dans un volume donné est égal au flux sortant du volume adjacent et qu'à l'intérieur de chaque volume, les propriétés physiques et chimiques

sont considérés constantes et égales à celle de la moyenne volumique selon la relation suivante :

$$\bar{x} \equiv \frac{1}{V} \int_V x dV \tag{EQ 7.44}$$

avec  $\bar{x}$  la moyenne volumique de la variable  $x$  dans le volume  $V$ . Dans le cas d'un volume sphérique de rayon  $R_s$  cette moyenne s'écrit

$$\bar{x} \equiv \frac{3}{R_s^3} \int_0^{R_s} x r^2 dr \tag{EQ 7.45}$$

En outre on a utilisé un maillage dont la dimension varie en fonction du temps afin de prendre en considération l'interface mobile. À chaque instant ce maillage s'ajuste automatiquement pour suivre le mouvement de l'interface (Figure 7.5).

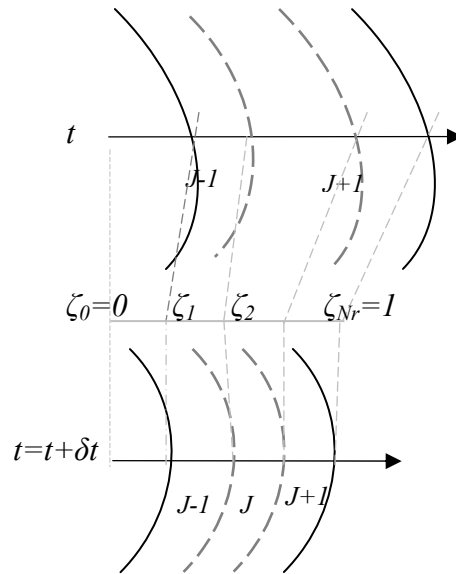


Figure 7. 5: le changement de coordonnée, permet de fixer les points de discrétisation dans l'intervalle [0,1] et de connaître la position dans l'espace réel à l'instant t

Après la discrétisation, l'étape suivante consiste à intégrer les équations aux dérivées partielles représentant le modèle dynamique sur chacun des volumes de contrôle :

$$\int_v \frac{\partial \tilde{\phi}_i(\xi, t)}{\partial t} dv - \int_v \frac{\xi(r)}{R(t)} \frac{\partial R(t)}{\partial t} \frac{\partial \tilde{\phi}_i(\xi, t)}{\partial \xi} dv = - \int_v \frac{v_1^0}{\xi^2(r)} \frac{\partial (\xi^2(r) \tilde{N}_i^0(\xi, t))}{R(t) \partial \xi} dv \tag{EQ 7.46}$$

Avec  $v$  est le volume de contrôle et  $dv = 4\pi r^2(t) dr(t)$

Cette intégrale est calculée dans le repère mobile, dont les bornes d'intégrale sont fixes

$$\frac{1}{3}(\xi_i^3 - \xi_{i-1}^3) \frac{\partial \phi_i}{\partial t} \Big|_J - \frac{1}{R(t)} \frac{\partial R(t)}{\partial t} \int_{j-1}^j \frac{\partial \tilde{\phi}_i}{\partial \xi} \xi^3 d\xi = -\frac{v_i^0}{R(t)} \int_{j-1}^j \frac{\partial (\xi^2 N_i^0)}{\partial \xi} d\xi \quad \text{EQ 7. 47}$$

Ou  $d\xi = dr(t) / R(t)$

Après développement on trouve

$$\frac{1}{3}(\xi_j^3 - \xi_{j-1}^3) \frac{\partial \phi_i}{\partial t} \Big|_J - \frac{1}{R(t)} \frac{\partial R(t)}{\partial t} \left[ \left( (\phi_i \xi^3) \Big|_j - (\phi_i \xi^3) \Big|_{j-1} \right) - (\xi_j^3 - \xi_{j-1}^3) \left( \overline{\phi_i} \Big|_j \right) \right] = -\frac{v_i^0}{R(t)} \left[ (\xi^2 N_i^0) \Big|_j - (\xi^2 N_i^0) \Big|_{j-1} \right] \quad \text{EQ 7. 48}$$

$(\phi_i \xi^3) \Big|_j$  représente la valeur du produit  $\phi_i \xi^3$  au point  $j$ , or on a supposé que  $\phi_i \Big|_j = \overline{\phi_i} \Big|_{j+1}$ , ceci permet d'écrire

$$\frac{1}{3}(\xi_j^3 - \xi_{j-1}^3) \frac{\partial \phi_i}{\partial t} \Big|_J - \frac{1}{R(t)} \frac{\partial R(t)}{\partial t} \left[ \left( \xi_j^3 \overline{\phi_i} \Big|_{j+1} - \xi_{j-1}^3 \overline{\phi_i} \Big|_j \right) - (\xi_j^3 - \xi_{j-1}^3) \left( \overline{\phi_i} \Big|_j \right) \right] = -\frac{v_i^0}{R(t)} \left[ (\xi^2 N_i^0) \Big|_j - (\xi^2 N_i^0) \Big|_{j-1} \right] \quad \text{EQ 7. 49}$$

Le développement de l'équation de continuité dans le cas des frontières mobiles fait apparaître le terme qui représente le mouvement de l'interface. Ce terme traduit le fait que la diffusion du solvant est compensée par la réduction de volume.

### Remarque

On peut aussi obtenir l'équation en intégrant directement  $\partial \phi(r, t) / \partial t$  sur un volume mobile selon la relation suivante

$$\int_{r^{(t)}_{j-1}}^{r^{(t)}_j} 4\pi \frac{\partial \phi_i(t, r)}{\partial t} r^2 dr \quad \text{EQ 7. 50}$$

Dans l'équation on a la différentiation d'une intégrale dont les limites sont fonctions de la variable différentielle. Cette intégrale sera calculée en utilisant la règle d'intégrale de Leibniz

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{r_{j-1}(t)}^{r_j(t)} 4\pi \phi_i(t, r) r^2 dr = \int_{r_{j-1}(t)}^{r_j(t)} \frac{\partial \phi_i(t, r)}{\partial t} 4\pi r^2 dr + 4\pi r_j^2 \phi_i(t, r_j) \frac{\partial r_j}{\partial t} - 4\pi r_{j-1}^2 \phi_i(t, r_j) \frac{\partial r_{j-1}}{\partial t} \quad \text{EQ 7. 51}$$

Le premier terme de droite de l'équation 7.51 ( $\int_{r_{j-1}}^{r_j} \frac{\partial \phi_i(t, r)}{\partial t} r^2 dr$ ) peut être déduit directement de l'équation 7.52

$$\int_{r_{j-1}}^{r_j} \frac{\partial \phi_i(t, r)}{\partial t} r^2 dr = \frac{\partial}{\partial t} \int_{r_{j-1}}^{r_j} \phi_i(t, r) r^2 dr - r_j^2 \phi(t, r_j) \frac{\partial r_j(t)}{\partial t} + r_{j-1}^2 \phi_i(t, r_{j-1}) \frac{\partial r_{j-1}(t)}{\partial t} \quad \text{EQ 7.52}$$

Dans ce cas la dérivée de  $r$  par rapport à  $t$  s'écrit

$$\frac{\partial r(t)}{\partial t} = \xi(r) \frac{dR(t)}{dt} \quad \text{EQ 7.53}$$

L'écriture de l'équation de continuité pour chaque composant sur chaque volume devient

$$\int_{r_{j-1}}^{r_j} \frac{\partial \phi_i(t, r)}{\partial t} r^2 dr = \frac{\partial}{\partial t} \int_{r_{j-1}}^{r_j} \phi_i(t, r) r^2 dr - r_j^2 \phi(t, r_j) \frac{\partial r_j(t)}{\partial t} + r_{j-1}^2 \phi_i(t, r_{j-1}) \frac{\partial r_{j-1}(t)}{\partial t} \quad \text{EQ 7.54}$$

On suppose que la valeur de  $\phi_i$  à l'interface du volume  $J$  est égale à sa valeur dans le volume adjacent  $J+1$

$$\phi_i(r_j, t) = \overline{\phi_i(r, t)} \Big|_{J+1}$$

En remplaçant  $\frac{dr_{j-1}(t)}{dt}$  et  $\frac{dr_j(t)}{dt}$  par leurs expressions et en calculant l'intégrale. L'équation 7.54 devient

$$\int_{r_{j-1}}^{r_j} \frac{\partial \phi_i(t, r)}{\partial t} r^2 dr = \frac{\partial}{\partial t} \int_{r_{j-1}}^{r_j} \phi_i(t, r) r^2 dr - R(t)^2 (\xi_j^3 \overline{\phi(t, r)} \Big|_{j+1} - R(t)^3 \xi_{j-1}^3 \overline{\phi(t, r)} \Big|_j) \frac{dR(t)}{dt} \quad \text{EQ 7.55}$$

D'autre part on a

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{r_{j-1}}^{r_j} \phi_i(t, r) r^2 dr = \frac{\partial}{\partial t} (R(t)^3 (\xi_j^3 - \xi_{j-1}^3) \overline{\phi_i(t, \xi)} \Big|_j) = (\xi_j^3 - \xi_{j-1}^3) R(t)^3 \frac{\partial (\overline{\phi_i(t, \xi)} \Big|_j)}{\partial t} + (\xi_j^3 - \xi_{j-1}^3) \frac{dR(t)}{dt} R(t)^2 \overline{\phi_i(t, \xi)} \Big|_j \quad \text{EQ 7.56}$$

En injectant l'équation 7.56 dans l'équation 7.55 on retrouve l'équation 7.49

$$\frac{1}{3} (\xi_j^3 - \xi_{j-1}^3) \frac{\partial \overline{\phi_i}}{\partial t} \Big|_j - \frac{1}{R(t)} \frac{\partial R(t)}{\partial t} \left[ (\xi_j^3 \overline{\phi_i} \Big|_{j+1} - \xi_{j-1}^3 \overline{\phi_i} \Big|_j) - (\xi_j^3 - \xi_{j-1}^3) \overline{\phi_i} \Big|_j \right] = - \frac{v_i^0}{R(t)} \left[ (\xi_j^2 N_i^0 \Big|_j - (\xi_{j-1}^2 N_i^0 \Big|_{j-1}) \right]$$

$$\text{EQ 7.57}$$



Enfin pour le calcul du gradient de potentiel chimique on utilise :

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial r} \right|_J = \frac{\left. \mu_i \right|_j - \left. \mu_i \right|_{j-1}}{R_t (\xi_j - \xi_{j-1})} \quad \text{EQ 7. 58}$$

#### 7.2.1.4. Méthode des collocations orthogonale

La collocation orthogonale [Villadsen et Michelsen, 1978] fait partie de la famille des méthodes de résidus pondérés. Ces approches utilisent une approximation de la solution sous la forme suivante:

$$\phi_j(r, t) = \sum_{i=1}^{Nr} a_i(t) \varphi_i(r) \quad \text{EQ 7. 59}$$

Dans cette équation, les  $\varphi_i(r)$  sont choisies en fonction de la forme prévue de  $\phi_j(r, t)$ , les  $a_i(t)$  sont calculés à partir des EDP,  $Nr$  est le degré de polynôme. Cette approximation  $\phi_j(r, t)$  est introduite dans les EDP originales afin d'annuler les résidus  $R_n$ . Ces résidus seront utilisés comme mesure de l'erreur par rapport à la solution réelle du système. Le choix des  $a_i(t)$  est donc fait en minimisant une pondération des résidus dans un espace fonctionnel déterminé par une base de fonction  $w_i$  ce qui correspond au problème suivant:

$$R_n = \int_{\Omega} R_{\Omega} w_i d\Omega = 0 \quad \text{EQ 7. 60}$$

Le choix des fonctions de pondération  $w_i$  détermine le type de méthode des résidus pondérés qui est utilisé. Dans le cas des collocations orthogonales, des fonctions de Dirac sont utilisées. Cette approche permet de minimiser la valeur des résidus en certains points du système. Elle a l'avantage de simplifier les calculs car l'équation se ramène à l'évaluation des résidus aux points de collocation. De plus, en utilisant des polynômes de Lagrange comme fonctions de base  $\varphi_i(r)$ , il est possible de simplifier encore plus le problème. En effet, les polynômes orthogonaux ont la propriété suivante :

$$\varphi_i(r_i) = 1 \quad \text{et} \quad \varphi_i(r_j) = 0 \quad \text{pour} \quad i \neq j \quad \text{EQ 7. 61}$$

Et si les zéros de ces polynômes sont les points de collocations, on peut écrire

$$\phi_j(r_k, t) = \sum_{i=1}^{Nr} a_i(t) \varphi_i(r_k) = a_k(t) \quad \text{EQ 7. 62}$$

L'approximation des variables aux points de collocation serait sous la forme suivante:

$$\phi_j(r_k, t) = \sum_{i=1}^{Nr} \varphi_i(r_k) \phi(r_i, t) \quad \text{EQ 7. 63}$$

Et par conséquent l'approximation des dérivées partielles spatiales est:

$$\frac{\partial \phi_j(r_k, t)}{\partial r} = \sum_{i=1}^{Nr} \frac{\partial \varphi_i}{\partial r}(r_k) \phi_j(r_i, t) \quad \text{EQ 7. 64}$$

#### 7.2.1.4.1. Application de la méthode des collocations orthogonales

Dans cette méthode on va utiliser l'équation pour calculer les dérivées spatiales de la fraction volumique et du flux molaire :

$$\frac{\partial \phi_i(\xi_j, t)}{\partial r} = \sum_{k=1}^{Nr} \frac{\partial \varphi_k(\xi_j)}{\partial r} \phi_i(\xi_k, t) \quad \text{EQ 7. 65}$$

$$\frac{\partial N_i^0(\xi_j)}{\partial r} = \sum_{k=1}^{Nr} \frac{\partial \varphi_k(\xi_j)}{\partial r} N_i^0(\xi_k) \quad \text{EQ 7. 66}$$

De la même manière on va calculer la dérivée spatiale du potentiel chimique

$$\frac{\partial \mu_i(\xi_j)}{\partial r} = \sum_{k=1}^{Nr} \frac{\partial \varphi_k(\xi_j)}{\partial r} \mu_i(\xi_k) \quad \text{EQ 7. 67}$$

Ces dérivées seront ensuite utilisées dans les équations décrivant le modèle.

Pour pouvoir utiliser cette approximation,  $Nr$  points de collocation doivent être choisis. Le choix de ces points est crucial pour obtenir une solution de bonne qualité. Selon Villadsen et Michelsen [Villadsen et Michelsen, 1978] le choix optimal de ces points est celui correspondant aux zéros d'un polynôme de Jacobi.

A partir des zéros du polynôme de Jacobi, il est possible de construire les polynômes orthogonaux de Lagrange qui forment les fonctions de base  $\varphi_k(r)$   $k = 1, Nr$ .

Après la discrétisation spatiale du modèle par les deux méthodes (volumes finis ou collocations orthogonales), on a obtenu dans les deux cas un système d'équations algébro-différentielles qui ne dépend que du temps. Ce système sera résolu en utilisant la méthode d'intégration de Petzold–Gear (la routine DASPG de la bibliothèque IMSL).

#### 7.2.1.5. Simulation et comparaison

L'objectif de ce chapitre est de simuler les équations décrivant notre modèle en utilisant les deux méthodes de discrétisation spatiale afin de valider notre modèle et de choisir la méthode la plus fiable pour sa résolution.

Les coefficients de diffusion sont choisis de tel manière que le programme développé par la méthode de collocation orthogonale ne diverge pas. Quant aux paramètres d'interaction ils sont pris nuls pour éviter le cas d'une solution instable.

Le tableau 7.1 montre les variables et les paramètres d'entrée.

Tableau 7.1

Entrée	Valeur
<p><b>Variables</b></p> <p><b>La Composition initiale:</b>  <i>Fraction volumique du solvant à l'intérieur de la gouttelette</i>  <math>\phi_1</math>  <i>Fraction volumique du polymère à l'intérieur de la gouttelette</i>  <math>\phi_2</math>  <i>concentration du solvant dans la phase aqueuse (mol/m<sup>3</sup>)</i>  <math>c_1^{ext}</math></p> <p><b>Paramètres géométriques</b>  <i>Rayon de la gouttelette (m)</i>  <math>R(t)</math></p>	<p>0.9</p> <p>0.05</p> <p>0</p> <p><math>2.10^{-6}</math></p>
<p><b>Paramètres</b></p> <p>Température (K)  <b>Paramètres physiques</b>  <i>Coefficients de diffusion (m<sup>2</sup>/s)</i>  <math>D_{12}</math>  <math>D_{13}</math>  <math>D_{23}</math>  <i>Coefficient de transfert de masse (m/s)</i>  <math>K_1</math>  <i>Volume molaire (cm<sup>3</sup>/mol)</i>  <math>v^0</math>  <i>Nombre de segments(-)</i>  <math>n_s^1</math>  <math>n_s^2</math>  <math>n_s^3</math>  <b>paramètres thermodynamiques</b></p>	<p>300</p> <p><math>1.10^{-14}</math>  <math>2.10^{-10}</math>  <math>1.10^{-14}</math></p> <p><math>5.10^{-10}</math></p> <p>97</p> <p>1  714  5</p>

<i>Paramètres d'interaction (-)</i>	0
$\chi_{12}$	0
$\chi_{13}$	0
$\chi_{23}$	
<b>Paramètres géométriques</b>	
<i>Rayon de la phase aqueuse(m)</i>	$120.10^{-6}$
$R_{ext}$	

**Choix du nombre de points de discrétisation**

Dans cette partie on va commencer d'abord par choisir le nombre de point de discrétisation.

Pour ce faire, on compare l'évolution de la fraction volumique du polymère et du solvant à l'interface ainsi que l'évolution du rayon dans deux cas, le premier est réalisé avec 20 points de discrétisation et le 2<sup>ème</sup> est réalisé avec 200 points.

Les coures 7.6, 7.7 et 7.8 sont les résultats des simulations donnés par les volumes finis et les courbes 7.9, 7.10 et 7.11 sont celles données par les collocations.

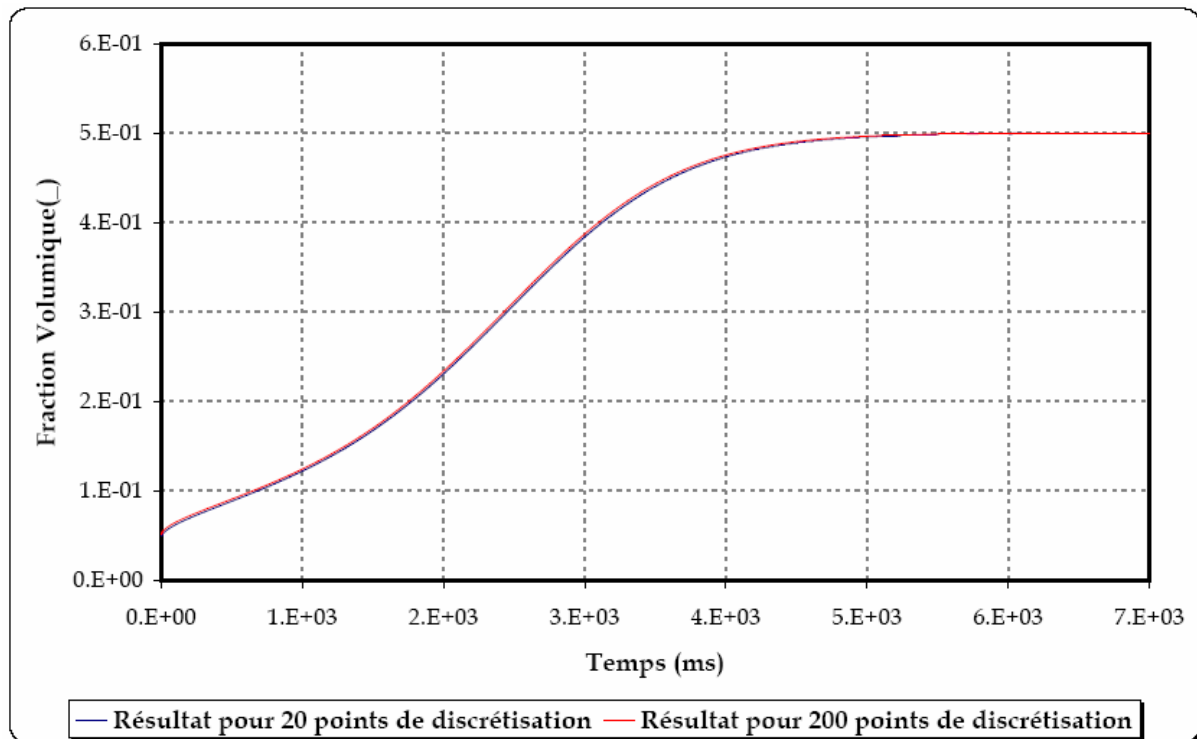


Figure 7. 6: évolution de la fraction volumique du polymère à l'interface

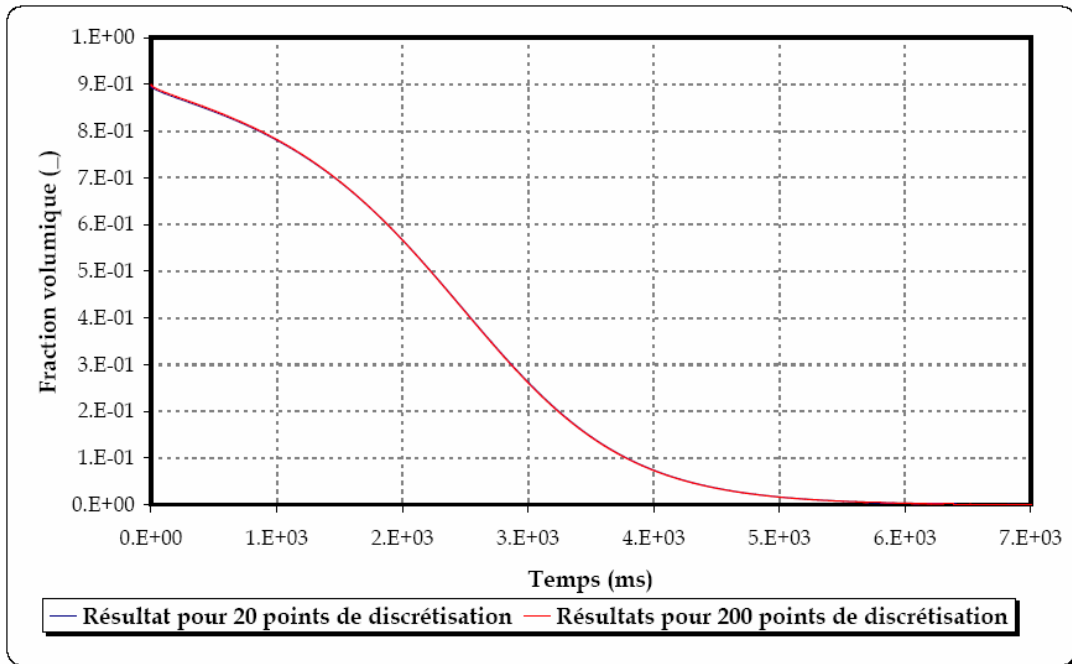


Figure 7. 7: évolution de la fraction volumique du solvant à l'interface

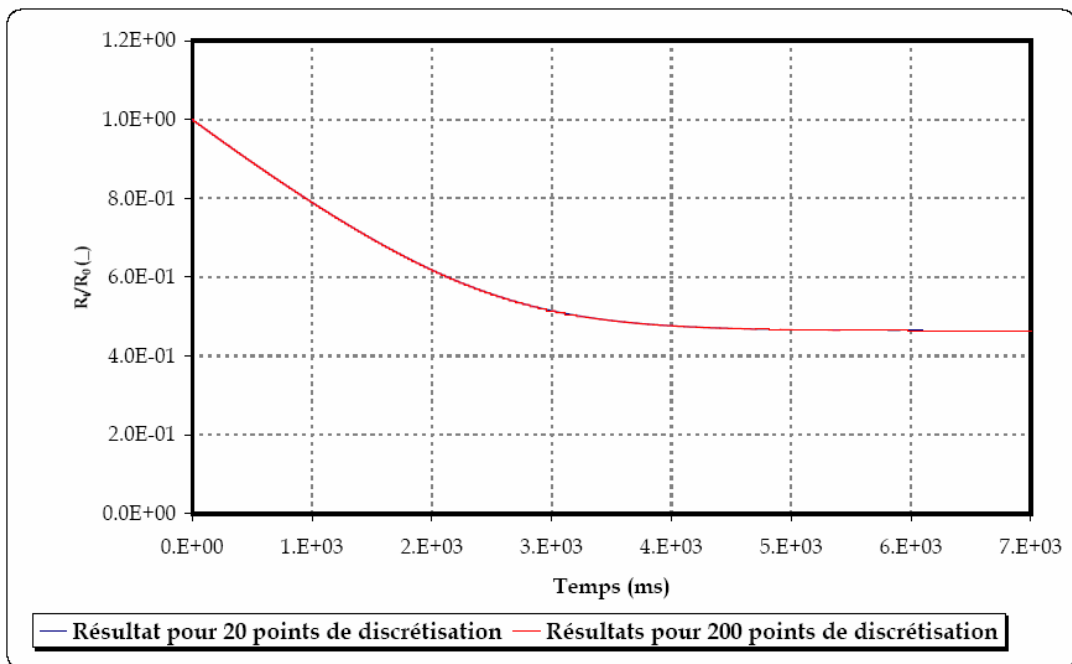


Figure 7. 8 : évolution du rayon

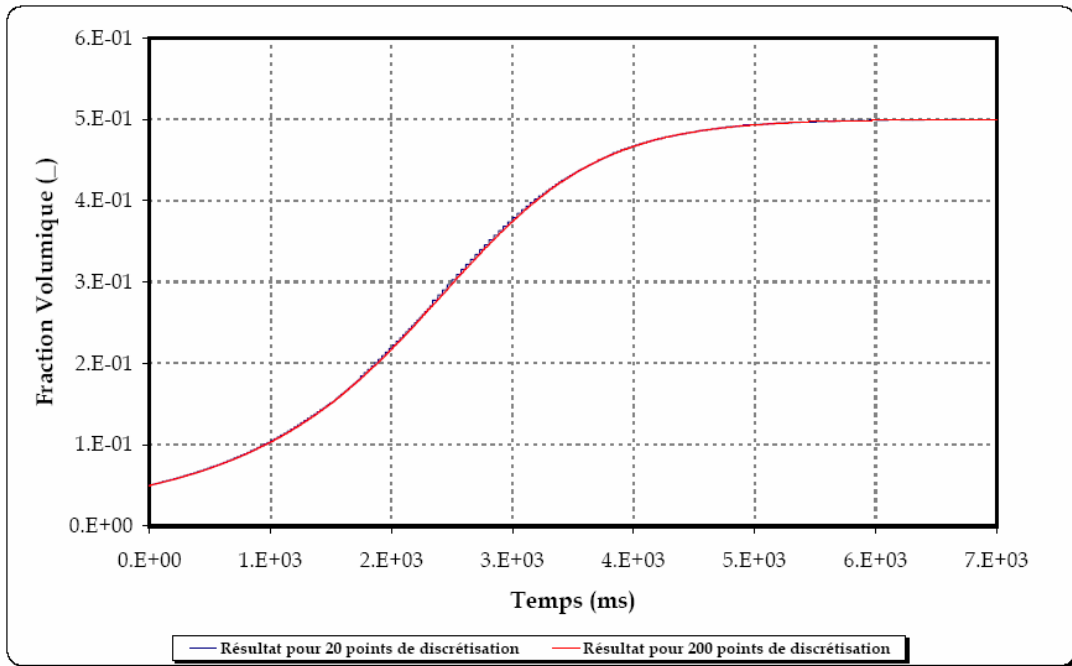


Figure 7.9 : évolution de la fraction volumique du polymère à l'interface (résultats donnés par les Collocations)

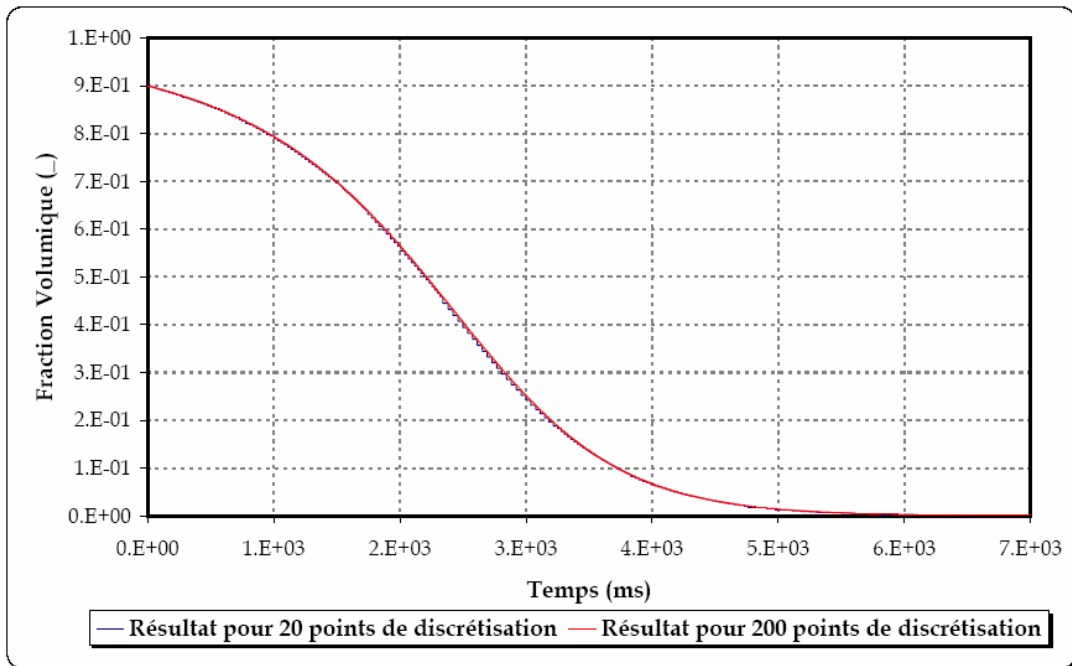


Figure 7.10 : évolution de la fraction volumique du solvant à l'interface (résultats donnés par les Collocations)

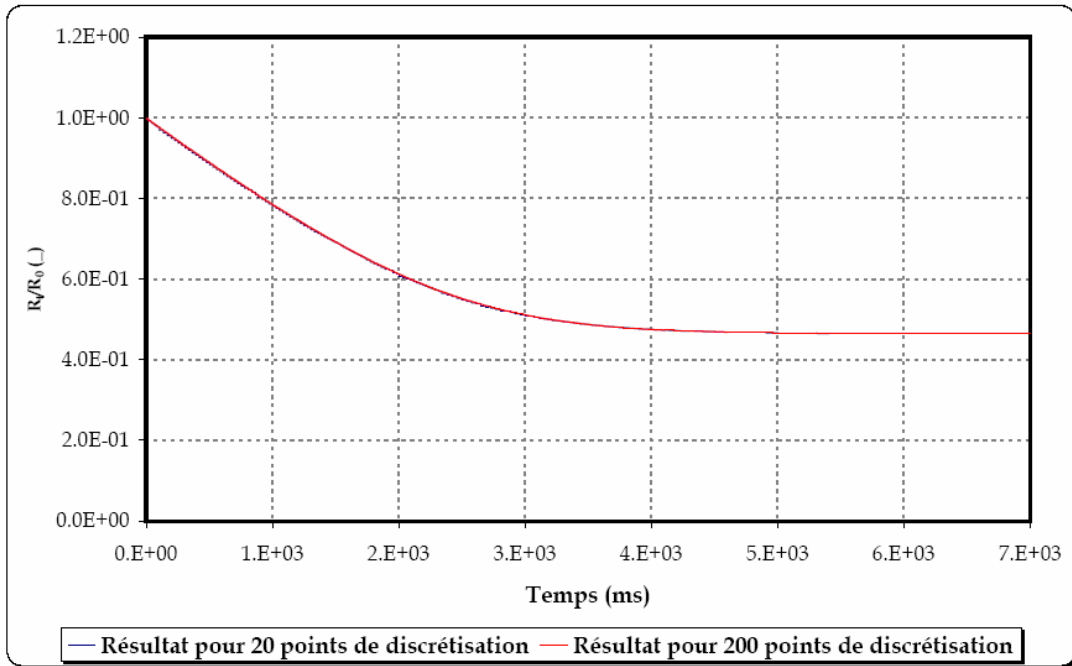


Figure 7. 11 : évolution du rayon (résultats donnés par les Collocations)

Pour les deux méthodes, les résultats obtenus dans les deux cas sont identiques. Pour 20 points de discrétisations on trouve la même dynamique que celle donnée par 200 points de discrétisations. Notre choix s’est donc porté sur 20 points de discrétisations pour les deux méthodes.

L’étape suivante consiste à comparer les résultats obtenus par les volumes finis avec ceux obtenus par les collocations

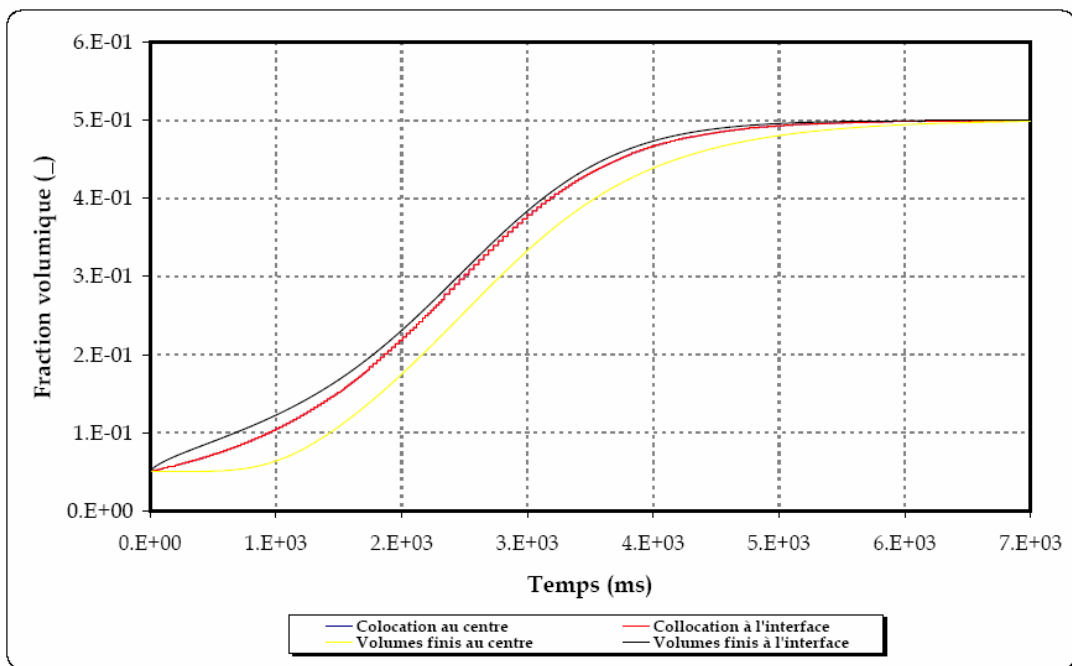


Figure 7. 12: évolution de la fraction volumique du polymère au centre et à l’interface de la nanocapsule avec les deux méthodes de discrétisation

Globalement on peut dire que les résultats donnés par les deux méthodes sont proches, quoiqu'une comparaison plus fine nous semble indispensable afin de pouvoir choisir la méthode la plus adaptée à notre problème.

Pour les résultats donnés par les volumes finis, l'évolution de la fraction volumique du polymère est plus rapide à l'interface qu'au centre.

En effet on peut diviser les courbes données par les volumes finis en trois parties :

- ✓ la première représente le début du processus on peut voir l'évolution de la fraction volumique à l'interface tandis que celle du centre reste constante ;
- ✓ dans la 2<sup>ème</sup> partie les deux courbes suivent la même dynamique mais avec un léger retard pour la courbe qui représente la réponse au centre ;
- ✓ la 3<sup>ème</sup> partie représente le régime stationnaire où les deux courbes se rejoignent et forment un mélange homogène dans le sens radial.

Pour les résultats donnés par les collocations on voit que les deux courbes sont confondues et évoluent avec la même vitesse.

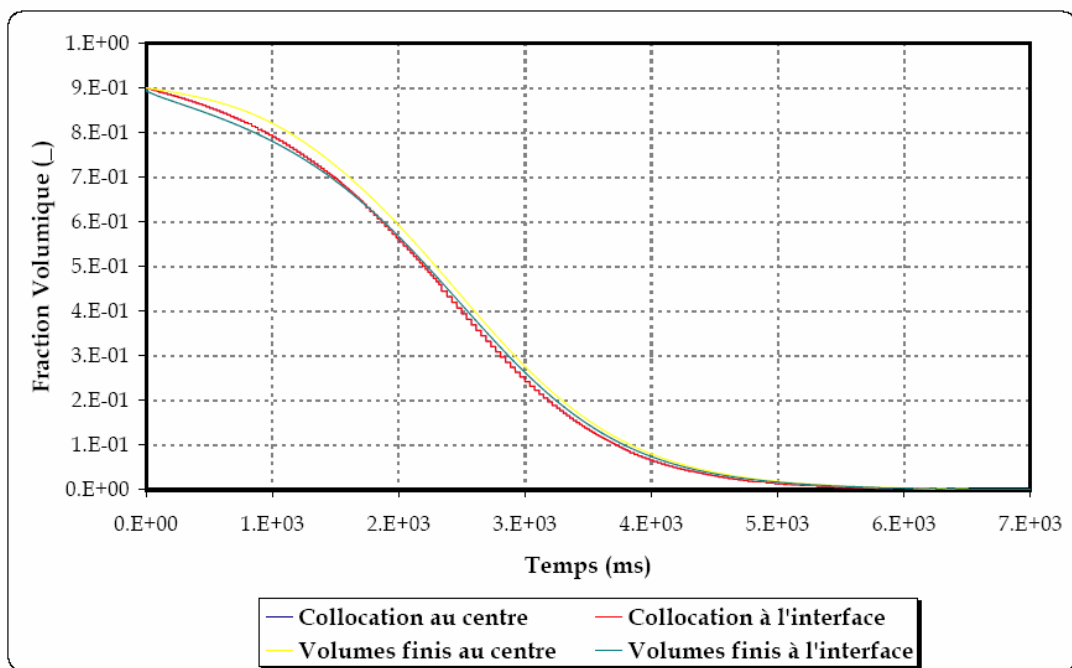


Figure 7. 13 : évolution de la fraction volumique du solvant au centre et à l'interface de la nanocapsule avec les deux méthodes de discrétisation

On peut noter les mêmes remarques pour les courbes représentant l'évolution de la fraction volumique du solvant que celles notées précédemment mais l'effet est moins marqué. Dans celles données par les volumes finis on note cette fois un léger retard au niveau de la réponse du centre par rapport à l'interface ; la fraction volumique à l'interface diminue plus rapidement qu'au centre tandis que les résultats donnés par les collocations présentent



toujours les mêmes similitudes entre l'évolution de la fraction volumique au centre et celle de l'interface.

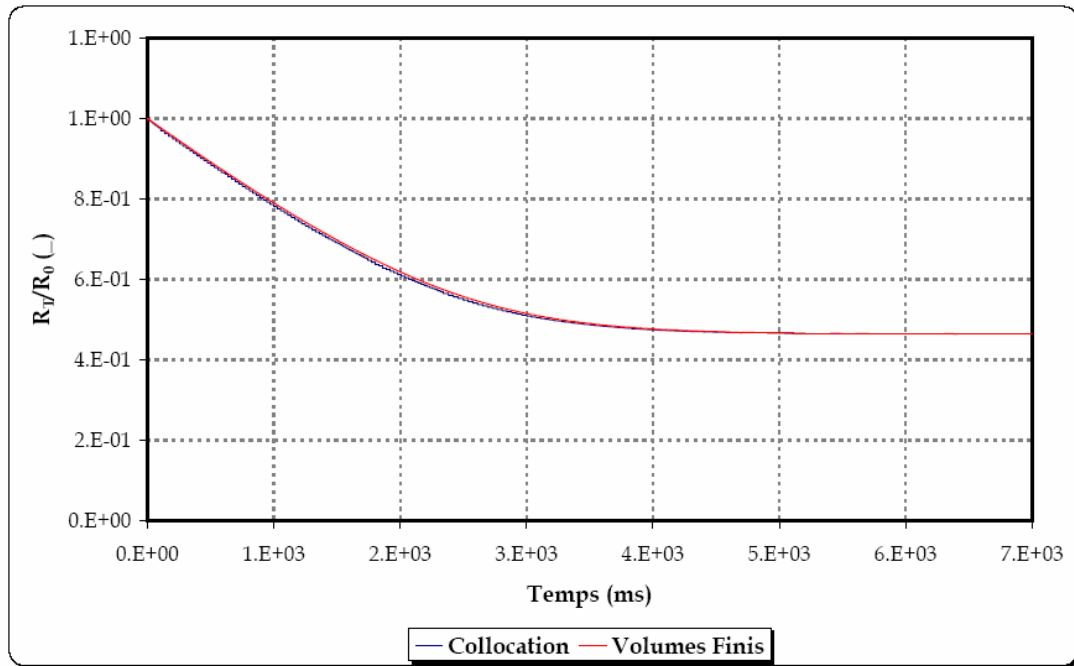


Figure 7. 14 : évolution du rapport  $R_t/R_0$  résultats enregistrés avec les deux méthodes de discrétisation

Pour l'évolution du rapport  $R_t/R_0$  les deux méthodes donnent le même résultat.

Finalement on note que pour les deux méthodes le bilan global est toujours conservé (Figure 7.15).

Ce bilan global est calculé par rapport aux trois constituants selon la relation suivante

$$\int_{V_t} \phi_i dv + \frac{4\pi}{3} c_i^{ext} (R_{ext}^3 - R(t)^3) \tag{EQ 7. 68}$$

Avec  $c_i^{ext}$  la concentration molaire de l'espèce  $i$  dans la phase aqueuse ( $mol/m^3$ )

La relation 7.69 nous donne à chaque instant le volume de chaque espèce. Pour vérifier la conservation du bilan global on calcule à chaque instant le rapport entre le volume calculé à l'instant  $t$  et le volume initial. Le résultat est présenté dans la figure 7.15.

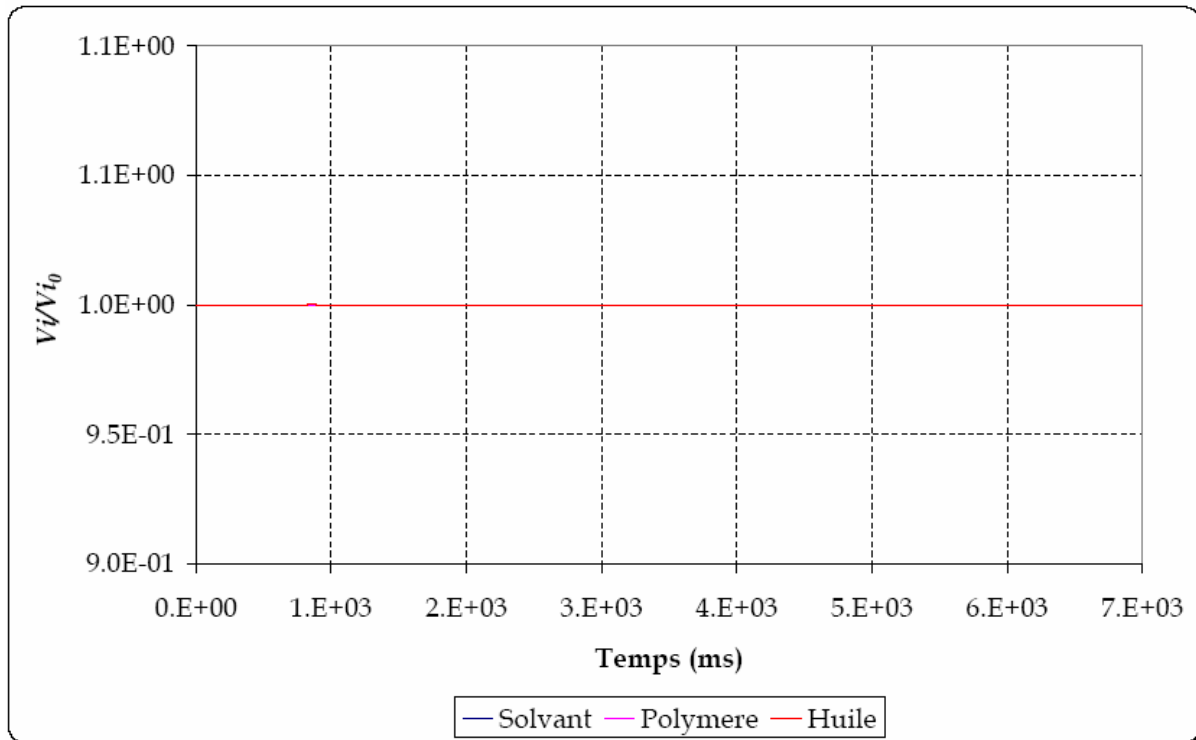


Figure 7. 15 : évolution du rapport entre  $V_i/V_{i_0}$  pour chaque espèce

Comme on peut le voir sur la figure 7.15 ce rapport est constant et égale à l'unité, les bilans de matière sur chaque espèces sont conservés.

## Discussion

La résolution de notre modèle par les deux méthodes de discrétisation a donné des résultats satisfaisants dans les deux cas.

D'autre part après la diffusion totale du solvant, le système ne contient que du polymère et de l'huile à des proportions égales puisque la composition de départ contient un volume égal de polymère et d'huile. En outre, pendant la diffusion du solvant on a diminution de la taille de la nanocapsule. Cette diminution de taille s'arrête automatiquement après la diffusion totale du solvant et le système est homogène puisque les paramètres d'interactions sont pris nuls.

Enfin on peut dire que le modèle développé décrit parfaitement le comportement du système étudié. Dans ce modèle on a pris en considération l'interface mobile du système et la différence de tailles entre les constituants. Le modèle de diffusion utilisé est celui développé récemment par Fornasiero et al.[Fornasiero, 2005], ce modèle donne une bonne description de la diffusion des polymères et permet de conserver le bilan de matière global contrairement à la version initiale du modèle de Stefan Maxwell qui ne permet pas sa conservation (ce constat a été fait en appliquant les deux modèles de diffusion à notre système).

Pour vérifier la robustesse des deux méthodes on a testé différents paramètres d'entrées et en particulier différents coefficients de diffusion. Ceci nous a permis de juger la

stabilité et la robustesse des deux méthodes. La méthode la plus robuste est la méthode des volumes finis. Notre choix s'est porté donc sur cette méthode pour la suite de ce travail.

Cette étude nous a permis de valider notre méthode numérique. Nous allons donc pouvoir l'appliquer pour modéliser la formation des nanocapsules.

### 7.3 Application à la formation des nanocapsules

Après avoir défini notre modèle et validé notre méthode numérique, nous allons l'appliquer à notre système en prenant en compte la séparation de phases par le biais des coefficients.

#### 7.3.1 Paramètres cinétiques

##### 7.3.1.2 Estimation des coefficients de diffusion

Le coefficient de diffusion du Labrafac dans l'acétate d'éthyle est estimé en utilisant la corrélation de Vignes [Vignes ,1966] :

$$D_{ij} = (D_{ij}^\circ)^{x_i} (D_{ji}^\circ)^{x_j} \quad \text{EQ 7. 69}$$

Avec  $x_i$  et  $x_j$  sont respectivement les fractions molaires de  $i$  et  $j$

$D_{ij}^\circ$  : Coefficient de diffusion de l'espèce  $i$  dans une solution avec une faible concentration de  $j$  ( $cm^2/s$ )

Le coefficient  $D_{ij}^\circ$  est calculé à partir de l'équation de Wilke et Chang [Wilke ,1955]

$$D_{ij}^\circ = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(\Theta_j M_j)^{1/2} T}{\eta_j^v v_m^i} \quad \text{EQ 7. 70}$$

Avec

$M_j$  : Masse molaire de  $j$  ( $g/mol$ )

$\eta_j^v$  : Viscosité de  $j$  ( $mPa.s$ )

$T$  : Température ( $K$ )

$\Theta_j$  : Coefficient empirique d'association lié au solvant (-)

$v_m^i$  : Volume molaire de  $i$  ( $cm^3/mol$ )

Pour le coefficient de diffusion du polymère dans le solvant et l'huile, on suppose qu'il dépend de la fraction volumique du polymère.

### 7.3.1.2 Estimation du coefficient de transfert de matière

Le coefficient de transfert de matière  $K_l$  ( $m/s$ ) est le rapport du coefficient de diffusion dans le film sur son épaisseur. Il est calculé à l'aide de la corrélation de Wakao et Funazkri [Wakao, and Funazkri, 1978]

$$Sh = 2.0 + 1.1Sc^{1/3} Re^{0.6} \quad \text{Avec } 3 < Re < 10^4 \quad \text{EQ 7. 71}$$

Avec

$$Sh \equiv \frac{2K_l R_p}{D_{ij}} : \text{Nombre de Sherwood}$$

$$Sc \equiv \frac{\mu_i}{\rho_i D_{ij}} : \text{Nombre de Schmidt}$$

$$Re \equiv \frac{2\rho_i R_p u}{\mu_i} : \text{Nombre de Reynolds}$$

Ces paramètres sont calculés en utilisant les propriétés physiques des constituants données dans le paragraphe suivant

### 7.3.2 Présentation des propriétés physiques du système étudié

Les paramètres physiques utilisés dans le modèle et dans le calcul des paramètres cinétiques sont donnés dans le tableau 7.2

Tableau 7.2

	Acetate d'Ethyle	Labrafac	Eau	PCL
Masse molaire <i>g/mole</i>	88.12	470	18	80000
Densité spécifique (-)	0.902	0.946	1	1.145
Viscosité <i>mPa.s</i>	0.44	26	1	–
Volume molaire <i>*10<sup>3</sup> cm<sup>3</sup>/mol</i>	97.69	456.83	18	69869
Température <i>K</i>	293	293	293	293

À partir de ces données et de données expérimentales, on a calculé les coefficients de diffusion mutuelle (tableau 7.3).

Pour calculer le coefficient de transfert de matière on a supposé que la vitesse des gouttelettes est égale à la vitesse d'agitation à l'extrémité de l'agitateur.

Tableau 7.3

	Acétate/Eau	Acétate/ Labrafac	Labrafac/acétate
$D_{ij}^{\circ} * 10^8 \text{ m}^2/\text{s}$	–	9.31	1.85
$K_l * 10^5 \text{ m/s}$	4.43	–	–

### 7.3.3 Paramètres thermodynamiques

Les paramètres d'interactions binaires utilisés sont ceux déterminés au chapitre 6, toutefois lors de l'étude de la solubilité du PCL dans l'acétate d'éthyle, on a remarqué que pendant deux jours la solution formée par le PCL et l'acétate d'éthyle est stable. D'autre part le processus étudié est trop rapide et ne dure que quelques secondes. Par conséquent on peut supposer que pendant la formation des nanocapsules les interactions entre les molécules de solvants et celles de polymère sont plus importantes que celles calculées à l'équilibre. Donc le paramètre d'interaction entre l'acétate d'éthyle et le polymère lors de la formation des nanocapsules doit être inférieur à la valeur calculée à l'équilibre. Après plusieurs simulations on a retenu les valeurs suivantes

Tableau 7.4

	Acétate/PCL	Acétate/ Labrafac	Labrafac/PCL
$\chi_{ij} (-)$	1.0	0.016	3.05

### 7.3.4 Prise en compte de la séparation de phase par le biais du coefficient de diffusion

Une solution instable peut induire une séparation de phases, lors de cette séparation de phases le système va essayer de minimiser son énergie libre. De ce fait toute fluctuation de composition a tendance à s'amplifier, puisque le gradient de concentration ainsi produit engendre un flux de même sens qui l'accroît. Ce processus est appelé : décomposition spinodale ou démixtion. Il est caractérisé par un coefficient d'interdiffusion négatif. Dans ce cas le modèle développé n'est plus valable puisqu'il ne prend pas en considération ce phénomène. Toutefois on peut adapter notre modèle afin de prendre en compte ce cas. Pour ce faire on suppose que lors de la séparation de phases le polymère modifie sa vitesse et par conséquent son coefficient de diffusion. Dans ce cas on peut supposer que les coefficients de diffusion du polymère dépendent de sa fraction volumique (étant donné que la séparation de phases dépend de la composition du système). Et la séparation de phases peut être représentée par la dépendance des coefficients de diffusion du polymère dans le solvant et le non solvant en fonction de la fraction volumique du polymère.

Pour exprimer cette relation, différentes expressions peuvent être utilisées. En général, les auteurs utilisent des relations linéaires [H.W. Chandler and E.J. Henley, 1961] ou exponentielles [D.W. McCall, 1975] pour exprimer cette dépendance. Une relation exponentielle est souvent utilisée quand le coefficient de diffusion dépend fortement de la concentration du polymère.

Nous avons considéré deux cas regroupés dans le tableau 7.5: le cas 1 pour décrire la formation des nanocapsules et le cas 2 pour la formation des nanosphères. Pour les deux cas, les entrées du modèle sont données dans le même tableau.

Tableau 7.5

Paramètres d'entrée	Cas 1 : Nanocapsules	Cas 2 : Nanosphères
Coefficient de diffusion du polymère dans le solvant ( $m^2/s$ )	$D_{21} = (1.10^{-50})^{\phi_2}$ $7,1.10^{-11} < D_{21} < 7.10^{-10}$	$D_{21} = 2.7.10^{-10} \exp(\phi_2)$
Coefficient de diffusion du polymère dans le non solvant ( $m^2/s$ )	$D_{23} = (2.10^{-40})^{\phi_2}$ $7.10^{-11} < D_{23} < 2.10^{-9}$	$D_{23} = 2.10^{-11} \exp(\phi_2)$
Fraction volumique du solvant $\phi_1$ (-)	0.9	0.9
Fraction volumique du polymère $\phi_2$ (-)	0.03	0.06
Rayon de la gouttelette (m) $R(t)$	$1.10^{-6}$	$2.10^{-6}$

La formation de nanosphères (forme matricielle) et de nanocapsules (membrane) est seulement la conséquence du rapport des quantités initiales polymère/non solvant. Pour atteindre la structure finale des nanosphères ou la structure des nanocapsules, la description de la dépendance des coefficients de diffusion dans le solvant et le non solvant est différente dans les deux cas: loi en exponentielle pour la formation des nanosphères (cas 2) et loi en puissance pour la formation des nanocapsules (cas 1). La différence entre ces deux choix est principalement liée à la vitesse de diffusion du polymère dans les deux cas. Nous allons supposer que l'évolution des coefficients de diffusion dépend de la viscosité du milieu. Cette différence de viscosité est liée aux quantités de départ en polymère et en non solvant nécessaires pour former les nanocapsules ou les nanosphères. Pour former des nanocapsules on utilise une quantité de polymère inférieure à celle du non solvant et dans ce cas le milieu est alors moins visqueux, donc le coefficient de diffusion du polymère dépend moins de sa concentration. Le polymère peut donc bouger facilement tandis que lors de la formation des nanosphères le mouvement du polymère est plus lent à cause de la viscosité plus élevée du milieu dans ce cas le coefficient de diffusion du polymère dépend plus de sa concentration.

Les évolutions de ces coefficients de diffusion en fonction du temps et pour les différents volumes sont présentés dans les figures suivantes. Ces évolutions sont obtenues par le simulateur développé pour simuler la formation des nanosphères (cas 2) et des nanocapsules (cas 1).

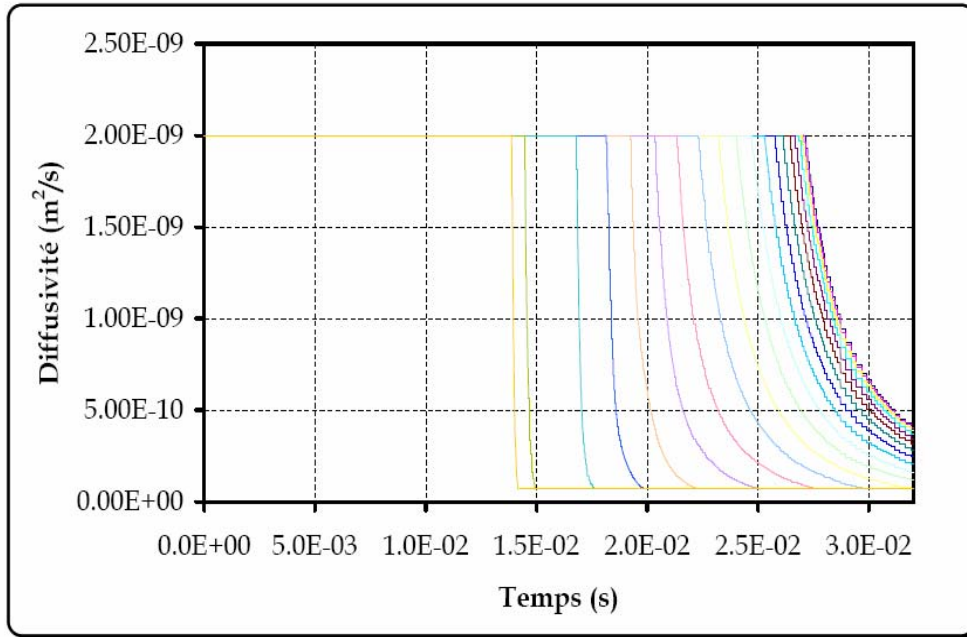


Figure 7. 16 : évolution de  $D_{23}$  en fonction du temps et de l'espace

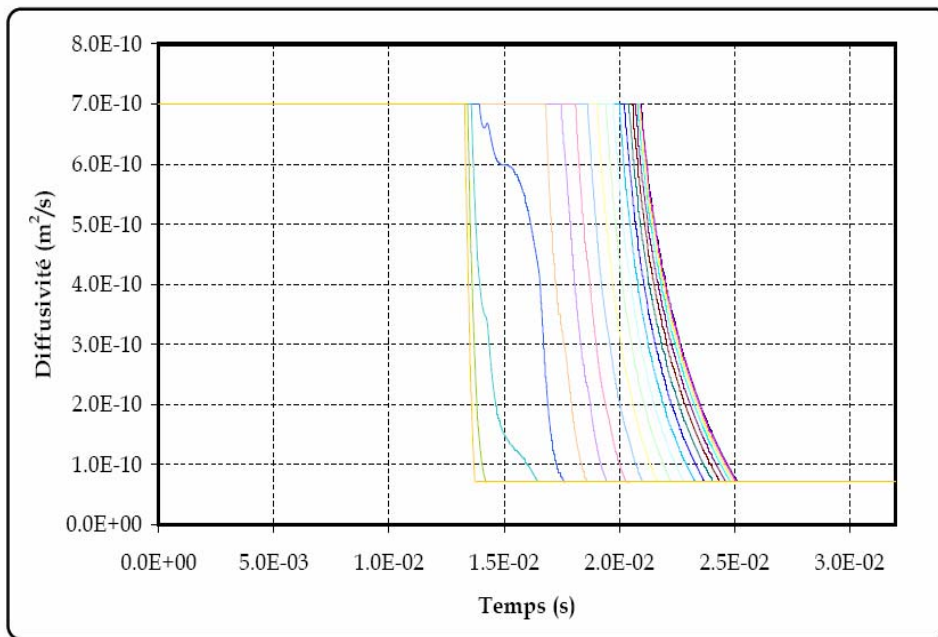


Figure 7. 17: évolution de  $D_{21}$  en fonction du temps et de l'espace

Les figures 7.16 et 7.17 représentent l'évolution du coefficient de diffusion du polymère dans le solvant et le non solvant en fonction du temps et de l'espace. La première courbe (de gauche à droite) de chaque figure représente l'évolution de ce coefficient à l'interface et la dernière courbe représente l'évolution au centre.

Comme nous pouvons le voir sur ces figures, au départ, les coefficients de diffusion du polymère sont constants sur tous les volumes et ont une valeur assez élevée. Quand la fraction

du polymère augmente ces coefficients diminuent et tendent vers zéro. Par conséquent le flux molaire du polymère devient nul et une phase polymérique apparaît instantanément.

Notons bien que la diffusivité du polymère dans le solvant et le non solvant est très faible devant celle du solvant dans le non solvant (il y a un rapport de  $10^6$  entre les deux).

Observons maintenant l'évolution de ces deux coefficients de diffusion dans le cas 2 figures 7.18 et 7.19.

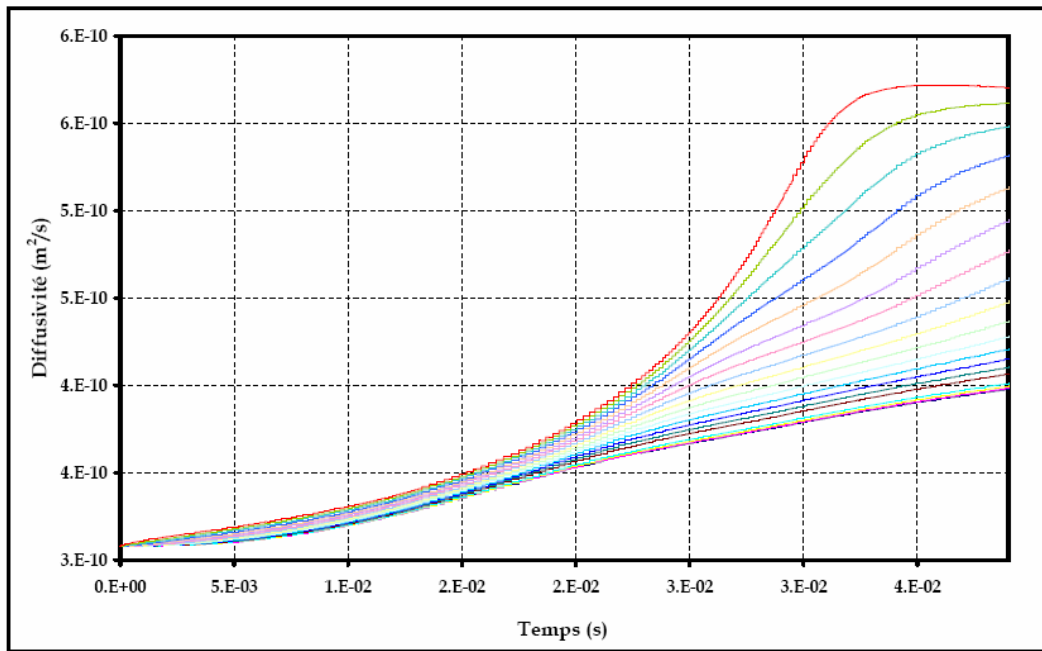


Figure 7. 18: Evolution de  $\mathcal{D}_{23}$  en fonction du temps et de l'espace

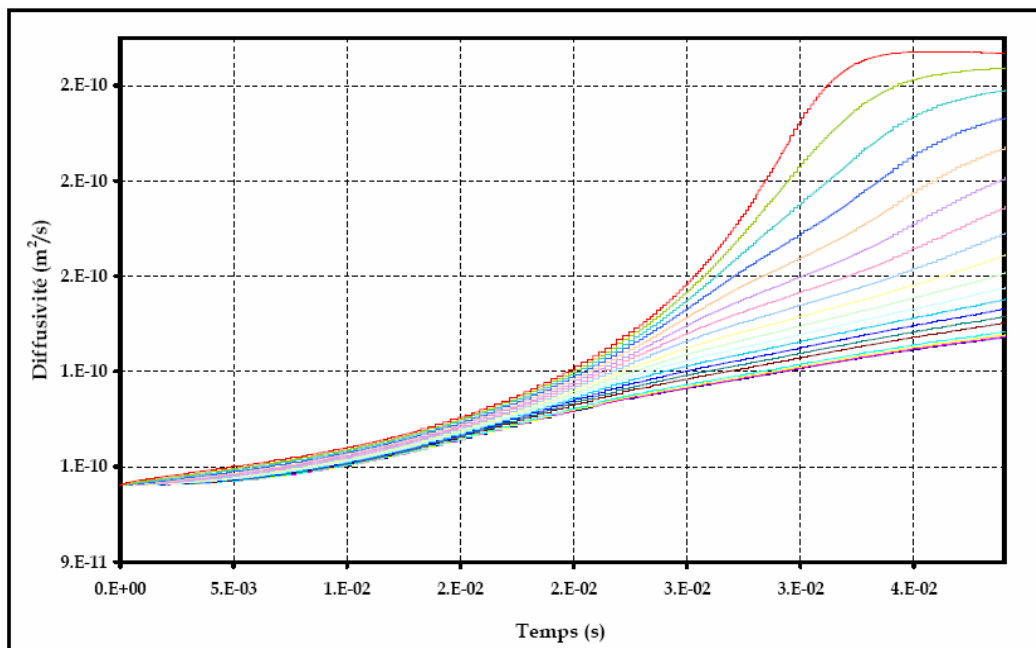


Figure 7. 19: Evolution de  $\mathcal{D}_{21}$  en fonction du temps et de l'espace



Dans ce cas l'évolution des coefficients de diffusion est proportionnelle à la fraction volumique du solvant et suit le même profil. On constate aussi que la diffusivité est faible au centre et elle augmente lorsqu'on va vers l'interface (la première courbe, de bas vers le haut, représente le centre et la dernière représente l'interface) Cette évolution est bloquée soudainement par la solidification du polymère.

## Résultats de simulation

### Cas 1 : formation des nanocapsules

Pour illustrer la formation de la membrane polymérique à l'interface de la nanocapsule nous utilisons les coefficients de diffusions notés cas 1 (dans toutes les cas traités le sens de la flèche indique l'évolution de la coordonnée radiale du centre vers l'interface)

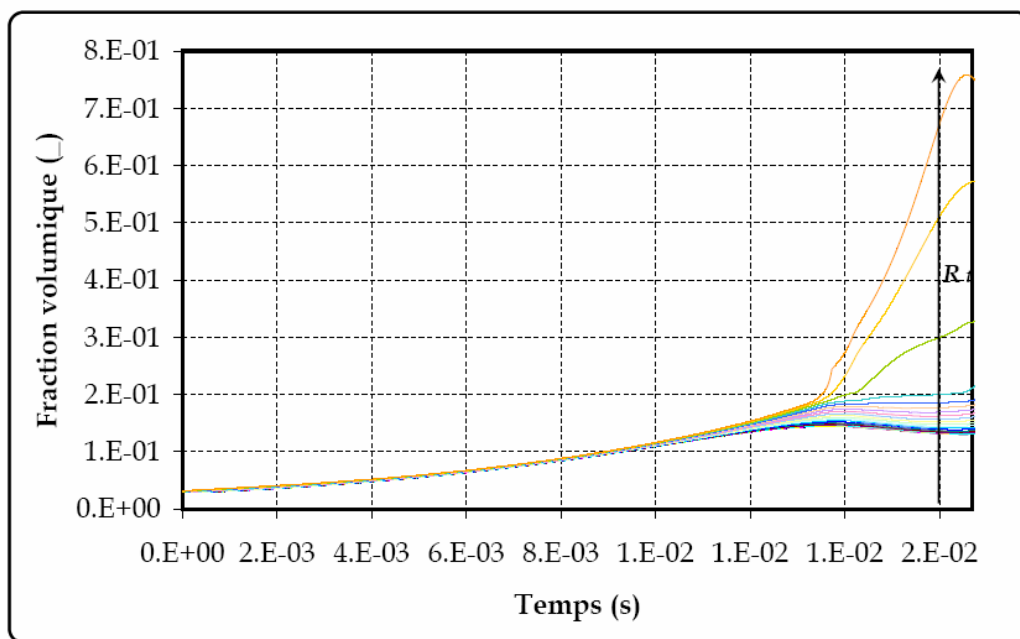


Figure 7. 20 : Évolution de la fraction volumique du polymère à l'intérieur de la nanocapsule.

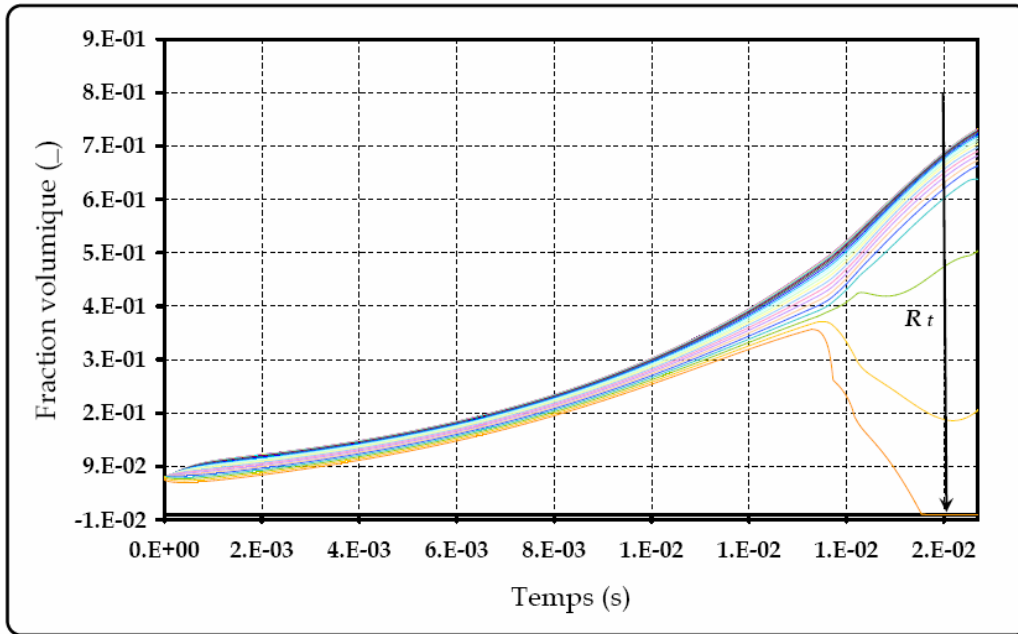


Figure 7. 21 : Évolution de la fraction volumique de l'huile à l'intérieur de la nanocapsule.

Aux vues des courbes des figures 7.20 et 7.21, on peut distinguer deux parties :

- une première partie qui présente une phase homogène ;
- une deuxième partie non homogène qui présente la séparation de phases.

Dans cette dernière partie, on a une phase riche en polymère et une phase riche en huile. La phase riche en huile est localisée au centre tandis que la phase riche en polymère localisé à l'interface.

En outre, ces profils montrent une dynamique très rapide qui s'arrête soudainement pour certains volumes. Cet arrêt peut être expliqué par la solidification ou la gélification du polymère.

En effet quand le polymère diffuse sa fraction volumique augmente, par conséquent le polymère change de phase et devient solide. Ce changement de phases bloque la diffusion des constituants, par conséquent le système se fige et n'évolue plus.

Cela signifie que la diffusion du polymère ne procède pas continument mais s'arrête plus tôt que prévu à cause de la solidification du polymère. Ainsi le polymère reste à l'interface de nanocapsule et forme une membrane poreuse autour de l'huile et le reste du solvant.

Pour montrer la formation de la membrane polymérique à l'interface de la nanocapsule, les évolutions de la fraction volumique du polymère, de l'huile et du solvant par rapport à l'espace au début et à la fin du processus sont tracées en coordonnées sphériques.

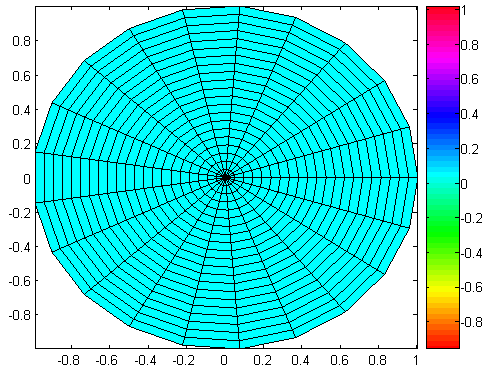


Figure 7.22 : Polymère à l'instant  $t = 0$

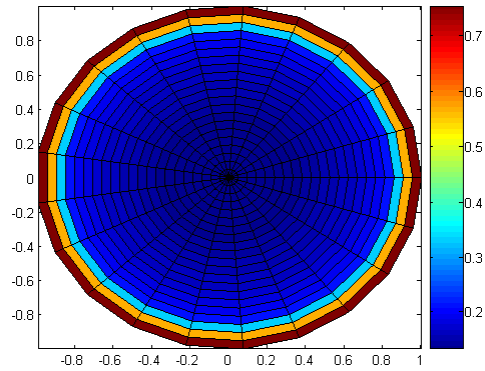


Figure 7.23 : Polymère à l'instant  $t = t_f$

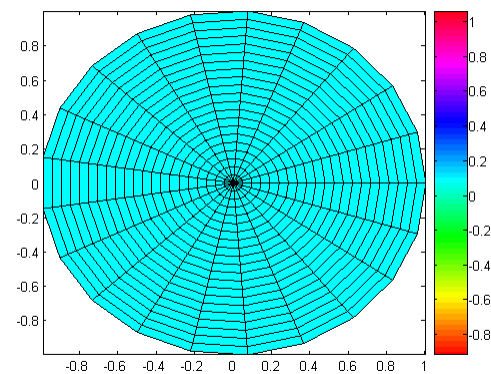


Figure 7.24 : Huile à l'instant  $t = 0$

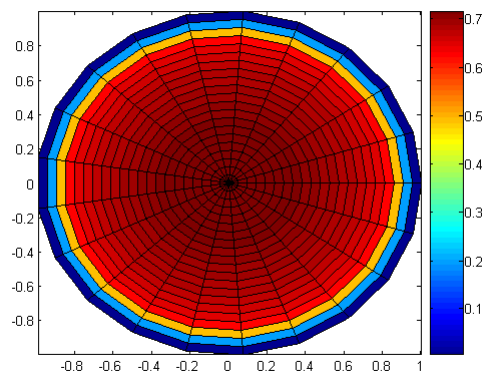


Figure 7.25 : huile à l'instant  $t = t_f$

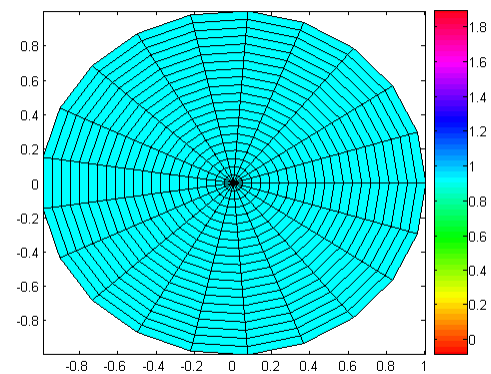


Figure 7.26 : Solvant à l'instant  $t = 0$

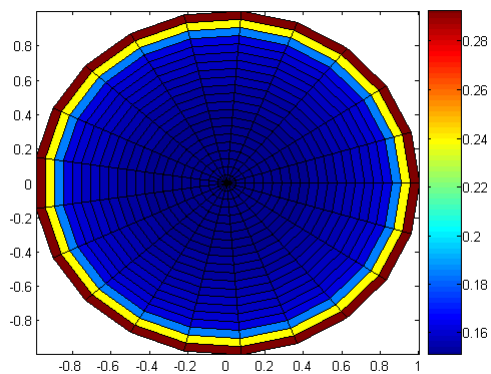


Figure 7.27 : Solvant a l'instant  $t = t_f$

Comme illustré sur les figures 7.23 et 7.25 la fraction volumique du polymère tend vers 1 à l'interface du nanocapsule et disparaît du centre. En même temps l'huile est plus concentrée au centre et disparaît de l'interface

De plus, on constate qu'on a formation de la membrane polymérique avant la diffusion totale du solvant, ceci confirme les constats enregistrés lors des expériences de cryofracture. A ce stade le modèle développé n'est plus valable et la diffusion du reste de solvant doit être décrite par un modèle décrivant la diffusion à travers une membrane polymérique. Etant donné qu'il reste seulement une petite quantité de solvant, cette étape n'est pas décrite dans notre modèle.

La membrane formée reste fixe à l'interface et ne bouge plus. Le modèle développé ne prend pas en compte cette immobilisation, en fait il décrit seulement un ralentissement fort du polymère par le bais des coefficients de diffusion du polymère qui diminue avec sa concentration, mais une fois le solvant parti, l'équilibre va être rétabli lentement à l'intérieur de la sphère.

### Cas 2 : formation des nanosphères

Pour illustrer la formation de la matrice polymérique, les résultats de la simulation avec les paramètres donnés précédemment, les entrées et les coefficients de diffusion du polymère dans le solvant et dans le non solvant donnés dans le tableau 7.5 cas 2, sont donnés dans les figures qui suivent, notons que le nombre de pas de discrétisation qu'on a utilisé dans ce cas est supérieur a celui utilisé dans le cas des nanocapsules afin de s'approcher au mieux de la forme matricielle des nanosphères.

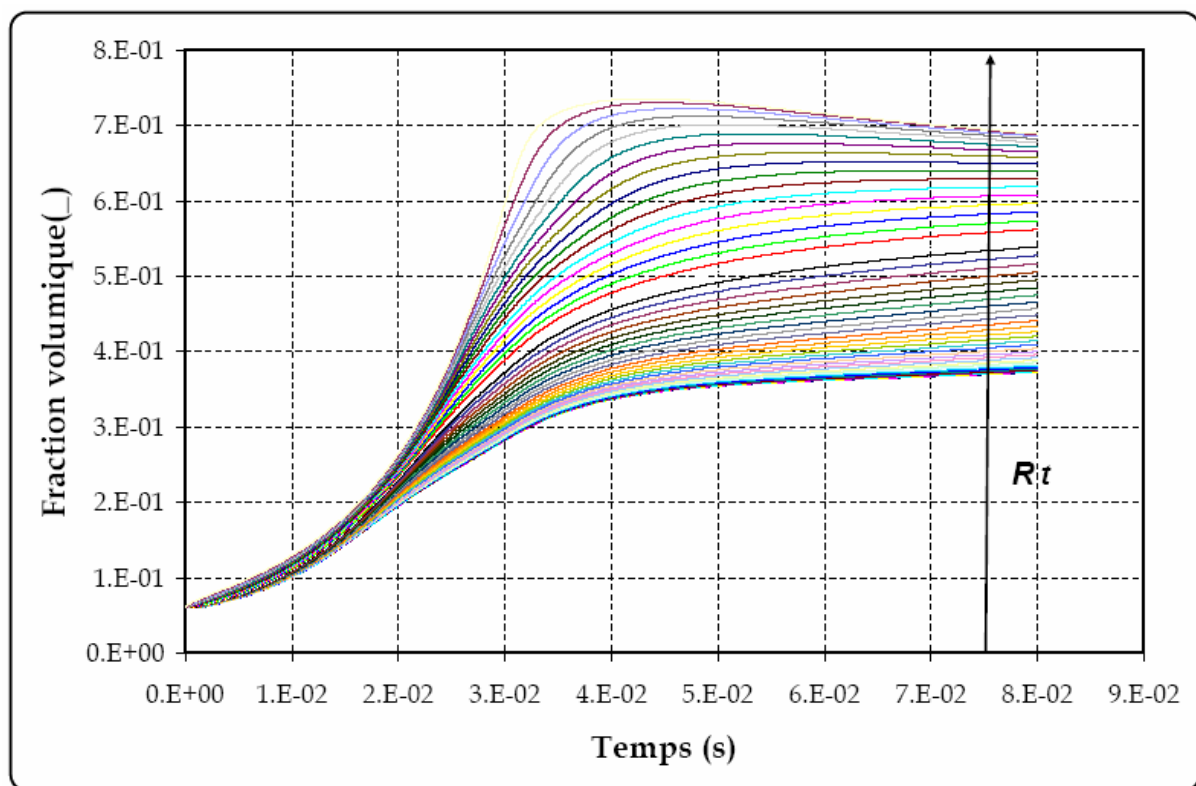


Figure 7. 28 : Évolution de la fraction volumique du polymère à l'intérieur de la nanosphère

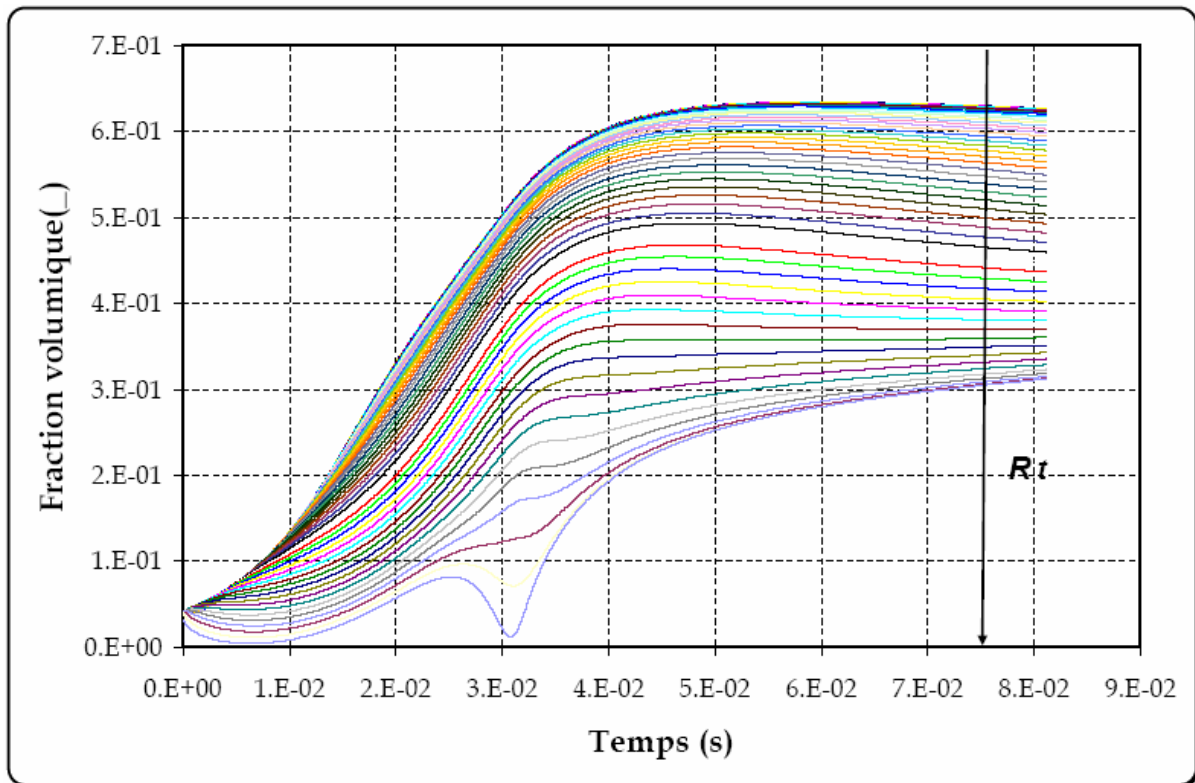


Figure 7. 29 : Évolution de la fraction volumique de l'huile à l'intérieur de Nanosphère

Contrairement aux résultats des premières simulations les fractions volumiques de l'huile et du polymère sont réparties sur tout le volume de la sphère

Les figures qui suivent donnent les évolutions de la fraction volumique du polymère, de l'huile et du solvant par rapport à l'espace au début et à la fin du processus.

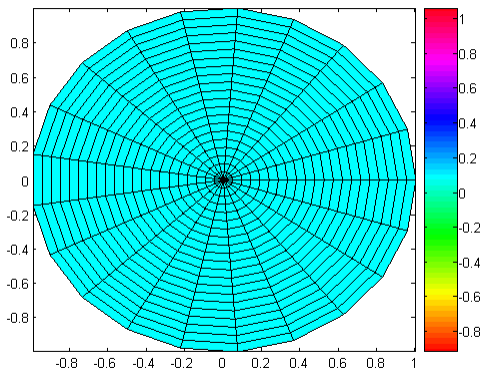


Figure 7. 30 : Polymère à l'instant  $t = 0$

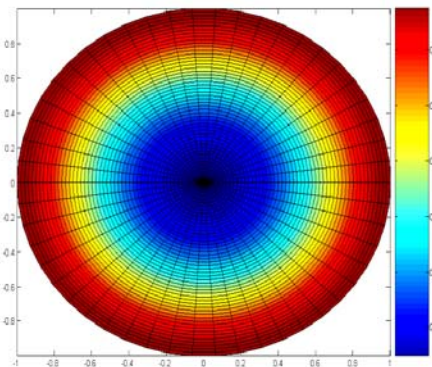


Figure 7. 31 : Polymère à l'instant  $t = t_r$

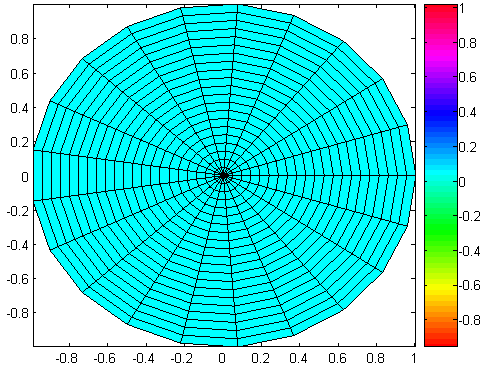


Figure 7.32 : Huile à l'instant  $t = 0$

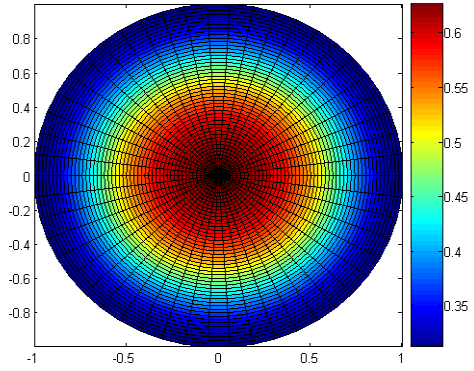


Figure 7.33 : huile à l'instant  $t = t_r$

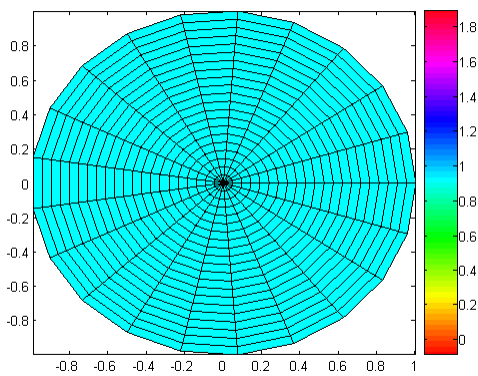


Figure 7.34 : Solvant à l'instant  $t = 0$

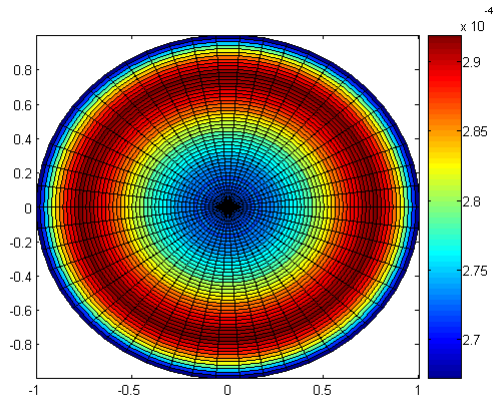


Figure 7.35 : Solvant a l'instant  $t = t_r$

Afin de comparer la structure finale des nanocapsules avec celles des nanosphères, on trace dans les deux cas la distribution spatiale des compositions à l'intérieur de la nanocapsule, la couleur sombre présente une concentration élevée de polymère et la couleur claire représente une concentration élevée de l'huile.

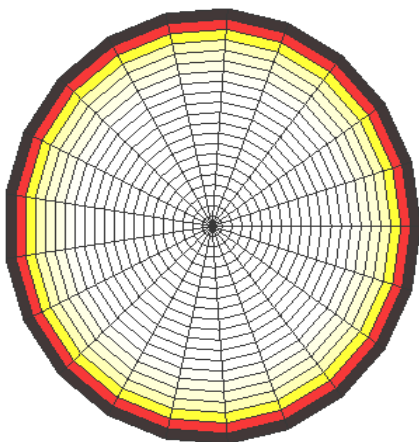


Figure 7.36 : structure finale des nanocapsules

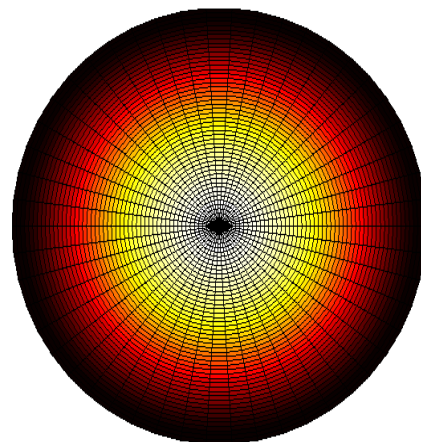


Figure 7.37 : structure finale des nanosphères

La figure 7.36 représente un cœur huileux entouré d'une membrane polymérique tandis que la figure 7.37 est constituée d'une matrice polymérique dans laquelle l'huile est dispersée. Ces deux structures correspondent parfaitement aux structures réelles données par la microscopie électronique.

Toutefois, l'hypothèse que la diffusion se ferait de façon privilégiée dans le sens radiale ( $r$ ), peut être justifiée lorsqu'on veut décrire le mécanisme de la formation des nanocapsules mais elle semble insuffisante pour décrire le mécanisme de la formation des nanosphères. En effet pour décrire de tel mécanisme on est obligé de prendre en considération la variation des différentes variables par rapport aux autres coordonnées sphériques.

## Conclusion

Un modèle décrivant la formation des nanocapsules a été développé dans ce chapitre. Ce modèle est basé sur la diffusion multiconstituants de type Stefan-Maxwell adapté à des molécules de volumes molaires différents et tient en compte l'interface mobile de la gouttelette d'émulsion. Ce modèle peut décrire la formation de la membrane polymérique à l'interface de la nanocapsule. La séparation de phase est représentée par la dépendance des coefficients de diffusion du polymère dans le solvant et le non solvant, à la fraction volumique du polymère. Le coefficient de diffusion du polymère devient très faible lorsque la fraction volumique du polymère augmente. L'effet produit est un arrêt du polymère.

D'autre part, ce modèle permet aussi de donner une idée sur la formation des nanosphères néanmoins il faudrait prendre en considération la diffusion dans les autres directions pour bien décrire ce processus.

Dans le cas 1, la variation des coefficients de diffusion par rapport à la fraction de volume du polymère sous forme puissance permet de décrire l'accumulation du polymère à l'interface; cependant ces équations sont fortement non linéaires et ont des profils très raides. Leur résolution est difficile et dépend fortement des paramètres d'entrées.

Dans le cas 2, la variation des coefficients de diffusion par rapport à la fraction de volume du polymère sous forme exponentielle permet de décrire une répartition plus diffuse du polymère dans les volumes mais ne permet pas de prendre compte de la structure matricielle (goutte d'huile dans une matrice polymérique).

La formation de la nanocapsule est bien représentée par ce modèle mais la séparation de phase réelle n'est pas décrite. C'est dans cet objectif que dans le chapitre suivant nous allons coupler ce modèle de transfert au modèle de séparation de phases décrit dans le chapitre 6.







## **CHAPITRE 8**

# **COUPLAGE DE LA DIFFUSION ET DE LA SEPARATION DE PHASES**

<b><u>INTRODUCTION</u></b> .....	<b>169</b>
<b><u>8.1. COUPLAGE DE LA DIFFUSION ET DE LA SEPARATION DE PHASES DECRITE PAR MINIMISATION DE L'ENERGIE LIBRE DE GIBBS</u></b> .....	<b>169</b>
<u>8.1.1. METHODOLOGIE</u> .....	169
<u>8.1.2 METHODE DE CALCUL</u> .....	170
<u>8.1.3 DEVELOPPEMENT DE LA METHODE POUR UN SYSTEME TERNAIRE</u> .....	171
<b><u>8.2 SIMULATIONS</u></b> .....	<b>174</b>
<u>8.2.1. CAS D'UNE SOLUTION TRIPHASIQUE, DIPHASIQUE ET MONOPHASIQUE</u> .....	174
<u>8.2.2. APPLICATION A LA FORMATION DES NANOCAPSULES</u> .....	180
<b><u>CONCLUSION</u></b> .....	<b>189</b>

## Introduction

Comme nous l'avons expliqué précédemment, la formation des nanocapsules est provoquée par un phénomène de démixtion engendré par la diffusion du solvant à l'extérieur de la nanocapsule

Ce processus ressemble en grande partie au processus d'inversion de phase utilisé dans la préparation de membranes polymériques.

Dans l'inversion de phases tout comme dans la formation des nanocapsules une solution de polymère initialement homogène devient thermodynamiquement instable sous l'effet de forces extérieures (gradient de température, gradient de concentration ...) et la solution initiale se sépare en une phase continue riche en polymère et une phase dispersée riche en non solvant.

La représentation de tels processus requiert la modélisation du transfert de matière couplé à la séparation de phases.

Dans le chapitre 7 nous avons représenté la séparation de phases par un phénomène purement cinétique en agissant sur le coefficient de diffusion du polymère. Ce mécanisme nous a permis de décrire l'apparition de la phase polymérique et expliquer la morphologie des nanoparticules. Dans ce chapitre nous allons proposer un autre mécanisme pour expliquer l'apparition de la membrane polymérique. Dans ce mécanisme la séparation de phase est décrite localement par un modèle thermodynamique et la cinétique de ce phénomène est représentée par le couplage de ce modèle thermodynamique et du modèle de transfert de matière pour un système ouvert multiconstituants.

Pour décrire ce mécanisme nous allons coupler le modèle décrivant la séparation de phases présenté au chapitre 6 et le modèle de transfert de matière dans un système ouvert multiconstituants décrit au chapitre 7.

### **8.1. Couplage de la diffusion et de la séparation de phases décrite par minimisation de l'énergie libre de Gibbs**

Les hypothèses retenues pour l'établissement de notre modèle sont les mêmes que celles décrites dans la section 1 du chapitre 7.

La diffusion est modélisée par les équations présentées au chapitre 7 tandis que la séparation de phases est décrite par la méthode développée au chapitre 6.

#### 8.1.1. Méthodologie

La méthodologie adoptée pour modéliser notre système repose en grande partie sur les concepts de la thermodynamique des processus irréversibles décrites dans le chapitre 3. Dans ce travail on propose une nouvelle approche pour étendre la thermodynamique des processus irréversibles à des systèmes fortement hors équilibres.

Le système est divisé en plusieurs sous-systèmes annulaires (ou sous volumes) de volume  $dV$ . Chaque sous système est à l'équilibre thermodynamique. Le système est alors représenté comme une succession d'états d'équilibre local déterminés par minimisation de l'énergie libre de Gibbs. D'autre part on fait l'hypothèse suivante : le temps caractérisant les transferts entre sous-systèmes  $\tau_1$  (la diffusion) est relativement long devant celui qui régit les processus microscopiques en jeu à l'intérieur de chaque sous-système  $\tau_2$  (apparition ou disparition de phases).

Chaque sous système est siège de transfert de matière avec ses voisins. Le calcul des phases et leurs compositions se fait dans chacun des sous systèmes à intervalles de temps régulier, l'apparition et la disparition des composés sont alors réactualisées à chaque intervalle de temps.

La représentation de ce phénomène par la méthode des volumes finis s'avère nécessaire étant donné que l'apparition des phases doit être décrite dans des volumes et non à des points.

Donc tout comme dans le cas de la simulation de la formation des nanocapsules et des nanosphères, nous employons comme méthode de discrétisation spatiale la méthode des volumes finis. Le système algèbro-différentiel obtenu est résolu à l'aide de la routine DDASPG de la bibliothèque IMSL. Cette routine est basée sur l'algorithme de Petzold-Gear.

### 8.1.2 Méthode de calcul

Pour une composition globale donnée, dans chaque sous système, le nombre de phases à l'équilibre et les compositions sont calculées en appliquant la méthode du plan tangent (chapitre 6). Chaque phase représente un volume, la somme des volumes des phases présentes étant égale au volume du sous système.

Les volumes des différentes phases ne sont pas attribués dans l'espace de chaque sous système, ils sont considérés individuellement comme parfaitement agités et ne présentent pas de résistance au transfert.

Chaque composition représente une espèce : si on a trois phases et trois espèces par phase alors il peut exister au maximum neuf entités. Les mêmes espèces sont donc différenciées et considérées comme des entités différentes quand elles sont présentes dans des phases différentes.

La dynamique de chaque entité est écrite et donne leur évolution temporelle et spatiale alors que la représentation des phases et de leur stabilité permet de déterminer leur apparition ou disparition dans chaque sous volume et à chaque instant.

La résistance au transfert a lieu uniquement entre les sous systèmes. Les équations de bilan et la relation entre les flux molaires et les potentiels chimiques utilisées sont données au chapitre 7 (équation 7.10 et équation 7.11).

La figure 8.1 présente d'une manière schématique la méthode proposée.

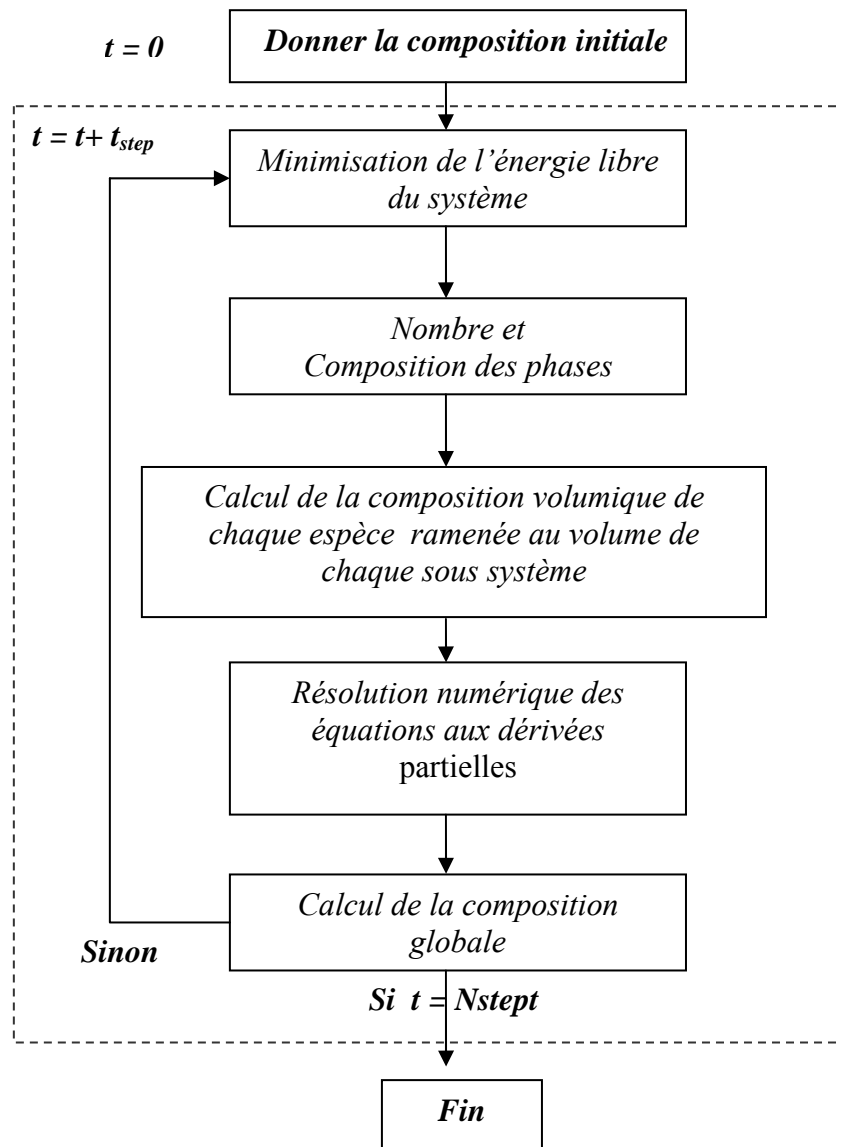


Figure 8. 1: principe général de la méthode proposée

### 8.1.3 Développement de la méthode pour un système ternaire

Pour illustrer cette méthode on reprend l'exemple étudié au chapitre 6 (section 6.1.3.3). Dans cet exemple l'énergie libre de Gibbs est représentée par l'équation suivante :

$$\frac{g}{RT} = \phi_1 \ln(\phi_1) + \phi_2 \ln(\phi_2) + (1 - \phi_1 - \phi_2) \ln(1 - \phi_1 - \phi_2) + \chi_{12} \phi_1 \phi_2 + \chi_{13} \phi_1 (1 - \phi_1 - \phi_2) + \chi_{23} \phi_2 (1 - \phi_1 - \phi_2) \quad \text{EQ 8. 1}$$

Avec  $\chi_{12} = 2.814$   $\chi_{23} = 2.8$   $\chi_{13} = 2.852$

Le nombre maximum des phases qui peuvent coexister dans ce système est 3. Dans chaque phase, il y a trois entités. Le nombre total des entités est donc 9.

Ce nombre maximal de phases est obtenu pour des compositions globales qui sont les solutions des équations suivantes :

$$\left. \begin{array}{l} \phi_2 + 0.045\phi_1 - 0.16 > 0 \\ \phi_2 + 23.84\phi_1 - 3.52 > 0 \\ \phi_2 + 0.98\phi_1 - 0.81 < 0 \end{array} \right\} Z_{\text{coexisting}}$$

La relation qui lie les flux aux potentiels chimiques (chapitre 7 : équation 7.11) est écrite pour les neuf entités :

$$-c_i \nabla_{T,P} \mu_i = RT \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^9 \frac{1}{D_{ij}^0} (\tilde{\phi}_i \tilde{N}_j^0 - \tilde{\phi}_j \tilde{N}_i^0) \quad , i = 1, 2, \dots, 9 \quad \text{EQ 8.2}$$

Ce modèle de diffusion est couplé aux équations de bilans (chapitre 7 : équation 7.10) écrites pour 9 entités :

$$\frac{\partial \tilde{\phi}_i(\xi, t)}{\partial t} - \frac{\xi(r)}{R(t)} \frac{\partial R(t)}{\partial t} \frac{\partial \tilde{\phi}_i(\xi, t)}{\partial \xi} = - \frac{v^0}{\xi^2} \frac{\partial (\xi(r)^2 \tilde{N}_i^0(\xi, t))}{R(t) \partial \xi} \quad i = 1, 9$$

Ce système d'équations est réinitialisé à chaque pas de calcul (à cause du changement de phases). La composition globale dans chaque sous système est calculée à chaque temps et elle est introduite dans l'algorithme de minimisation d'énergie. Dans le cas d'apparition de trois phases, les compositions des phases obtenues par la minimisation sont recalculées pour satisfaire les contraintes suivantes dans chaque sous système:

$$\sum_{j=1}^3 \phi_i^j V^j = V_i \quad i = 1, 3 \quad \text{EQ 8.3}$$

$$\sum_{i=1}^3 V_i = V^{\text{sous-système}}$$

Avec  $\phi_i^j$  la fraction volumique de l'espèce  $i$  dans la phase  $j$ ,  $V_i$  le volume de l'espèce  $i$ ,  $V^j$  le volume de la phase  $j$  et  $V^{\text{sous-système}}$  le volume de contrôle

A partir de ces contraintes, les volumes des trois phases peuvent être calculés comme suit :

$$V^1 = \frac{V_t [(\phi_1 - \phi_1^3)(\phi_2^2 - \phi_2^3) - (\phi_2 - \phi_2^3)(\phi_1^2 - \phi_1^3)]}{(\phi_1^1 - \phi_1^3)(\phi_2^2 - \phi_2^3) - (\phi_2^1 - \phi_2^3)(\phi_1^2 - \phi_1^3)} \quad \text{EQ 8. 4}$$

$$V^2 = \frac{V_t [(\phi_2 - \phi_2^3)(\phi_1^1 - \phi_1^3) - (\phi_1 - \phi_1^3)(\phi_2^1 - \phi_2^3)]}{(\phi_1^1 - \phi_1^3)(\phi_2^2 - \phi_2^3) - (\phi_2^1 - \phi_2^3)(\phi_1^2 - \phi_1^3)}$$

$$V^3 = V_t - V^1 - V^2$$

Une fois les volumes des trois phases calculés, les fractions volumiques des neuf entités dans les différentes phases sont calculées de telle manière à satisfaire la contrainte suivante

$$\sum_{k=1}^9 \phi_k(\xi, t) = 1$$

Composition volumique des entités de la phase une :

$$\phi_k(\xi, t) = \phi_k^1(\xi, t) V^1(\xi, t) / V_t(t) \quad k = 1,3$$

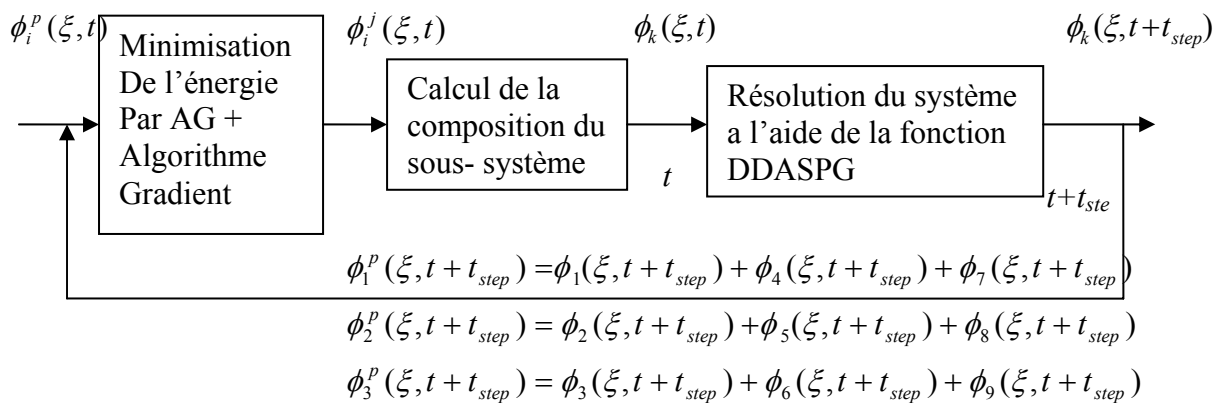
Composition volumique des entités de la phase deux :

$$\phi_k(\xi, t) = \phi_k^2(\xi, t) V^2(\xi, t) / V_t(t) \quad k = 4,6$$

Composition volumique des entités de la phase trois :

$$\phi_k(\xi, t) = \phi_k^3(\xi, t) V^3(\xi, t) / V_t(t) \quad k = 7,9$$

Avec  $\phi_k(\xi, t)$  la fraction volumique de l'entité  $k$  dans le sous système de volume  $V_t$ .



**Figure 8. 2 Organigramme du programme**

$\phi_i^p$  est la somme des fractions volumiques de l'espèce  $i$  sur toutes les phases (-).



À l'extérieur des zones triphasique, le système est soit diphasique, soit monophasique. Dans le cas du système diphasique, les compositions des phases obtenues par la minimisation sont recalculées comme précédemment pour satisfaire les contraintes suivantes dans chaque sous système:

$$\sum_{j=1}^2 \phi_i^j V^j = V_i \quad i = 1,3 \quad \text{EQ 8.5}$$
$$\sum_{i=1}^2 V_i = V^{\text{sous-système}}$$

## 8.2 Simulations

Les simulations du modèle prenant en compte la séparation de phase et la diffusion ont été réalisées pour les deux systèmes étudiés au chapitre 6 (section 6.1.3.3 et section 6.3.3).

### 8.2.1. Cas d'une solution triphasique, diphasique et monophasique

D'un point thermodynamique, ce cas représente un système ternaire d'une solution où il peut coexister jusqu'à trois phases dans la nanocapsule. La phase dispersée monophasique de départ contient trois constituants (1, 2 et 3) et elle est instable. Une fois que la séparation de phase a eu lieu, on comptabilise le nombre de constituants et le nombre de phases. Au maximum on aura la décomposition suivante :

- l'espèce 1 se décompose en entité 1, 4 et 7
- l'espèce 2 se décompose en entité 2, 5 et 8
- l'espèce 3 se décompose en entité 3, 6 et 9

Les entités 1, 4 et 7 correspondant à l'espèce 1 présentent respectivement dans les trois phases diffusent de la nanocapsule vers l'extérieur qui est une phase continue.

L'énergie libre de mélange représentée par le modèle de Flory Huggins est donnée par l'équation 8.1.

Les paramètres du modèle ainsi que les entrées du système sont donnés dans le tableau 8.1

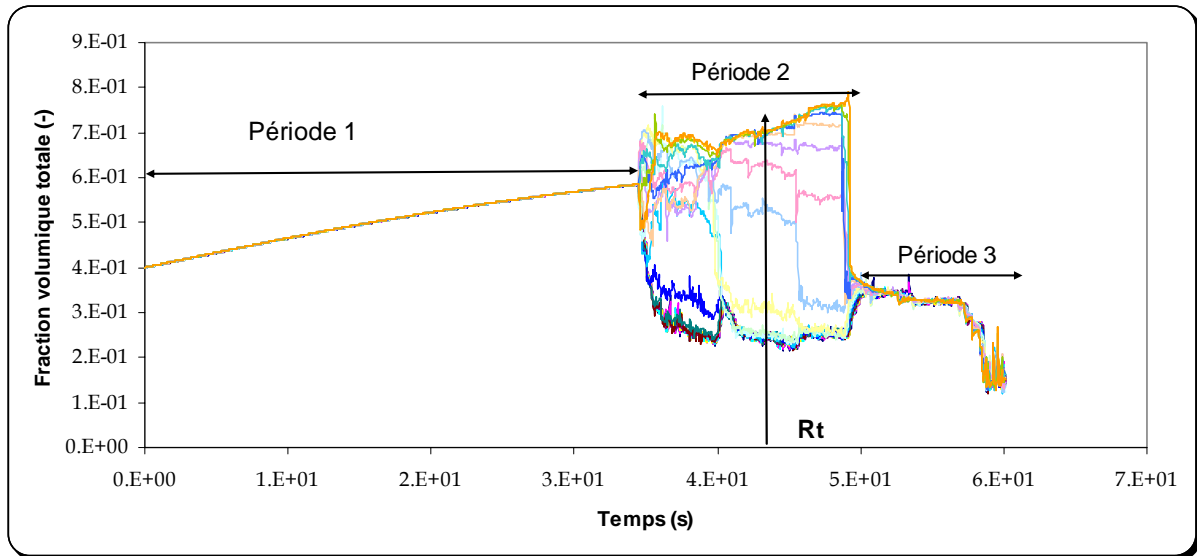
Tableau 8.1

Entrée	Valeur
<b><u>Variables</u></b>	
<b>La Composition initiale:</b>	
<i>Fraction volumique du constituant 1 à l'intérieur de la gouttelette</i> $\phi_{10}$	0.4
<i>Fraction volumique du constituant 2 à l'intérieur de la gouttelette</i> $\phi_{20}$	0.4
<i>Fraction volumique du constituant 2 à l'intérieur de la gouttelette</i> $\phi_{20}$	0.2
<i>concentration du solvant dans la phase aqueuse (mol/m<sup>3</sup>)</i> $C_{i0}$	0
<b>Paramètres géométriques</b>	
<i>Rayon de la gouttelette (m)</i> $R_{i0}$	$4.10^{-6}$
<b><u>Paramètres</u></b>	
<b>Paramètres physiques</b>	
<i>Coefficients de diffusion (m<sup>2</sup>/s)</i>	
$D_{21}, D_{24}, D_{27}, D_{51}, D_{54}, D_{57}, D_{81}, D_{84}, D_{87}$	$5.8 \cdot 10^{-12}$
$D_{31}, D_{34}, D_{37}, D_{61}, D_{64}, D_{67}, D_{91}, D_{94}, D_{97}$	$1.8 \cdot 10^{-8}$
$D_{23}, D_{26}, D_{29}, D_{53}, D_{56}, D_{59}, D_{83}, D_{86}, D_{89}$	$1.2 \cdot 10^{-12}$
$D_{14}, D_{17}, D_{25}, D_{28}, D_{36}, D_{39}$	$1.2 \cdot 10^{-12}$
<i>Coefficient de transfert de masse (m/s)</i>	
$K_1$	$5.610^{-8}$
<i>Volume molaire (cm<sup>3</sup>/mol)</i>	
$v^0$	$97 \cdot 10^{-3}$
<i>Nombre de segments(-)</i>	
$n_s^1$	1
$n_s^2$	3
$n_s^3$	10
<b>paramètres thermodynamiques</b>	
<i>Paramètres d'interaction (-)</i>	
$\chi_{12}$	2.814
$\chi_{13}$	2.852
$\chi_{23}$	2.8
<b>Paramètres géométriques</b>	
<i>Rayon de la phase aqueuse(m)</i>	

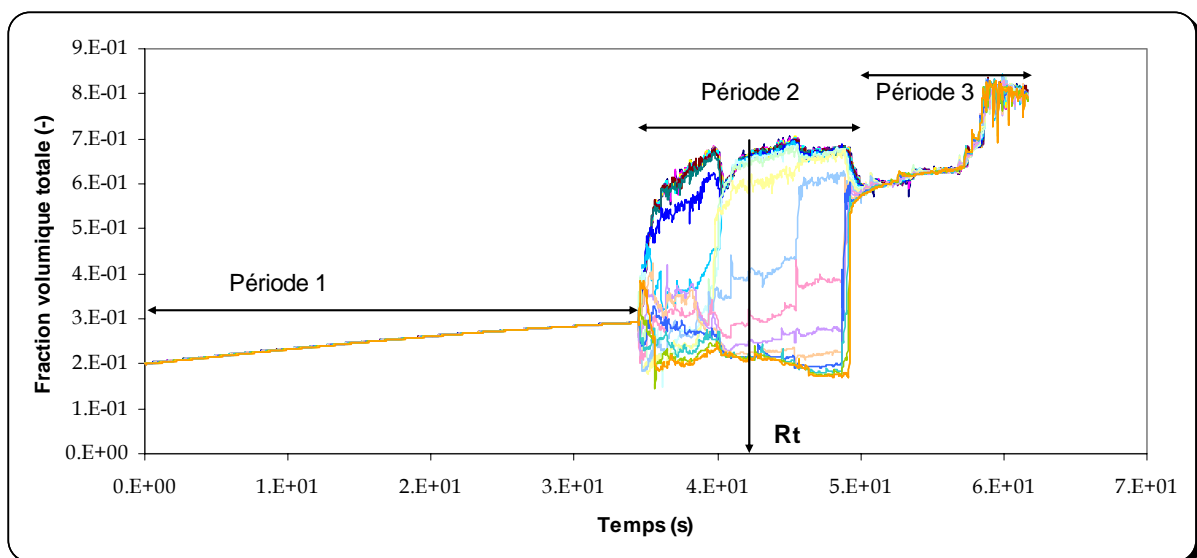
$R_{ext}$	$120.10^{-6}$
-----------	---------------

Pour les paramètres du modèle et les entrées donnés dans le tableau 8.1, les résultats de la simulation sont donnés dans les figures 8.3, 8.4 et 8.5.

Ces courbes représentent la composition totale des fractions volumiques des entités correspondant à l'espèce 2 dans toutes les phases coexistantes pour différents sous volumes en fonction du temps.



**Figure 8.3 : Evolution de la fraction volumique du constituant 2**



**Figure 8.4 : Evolution de la fraction volumique du constituant 3**

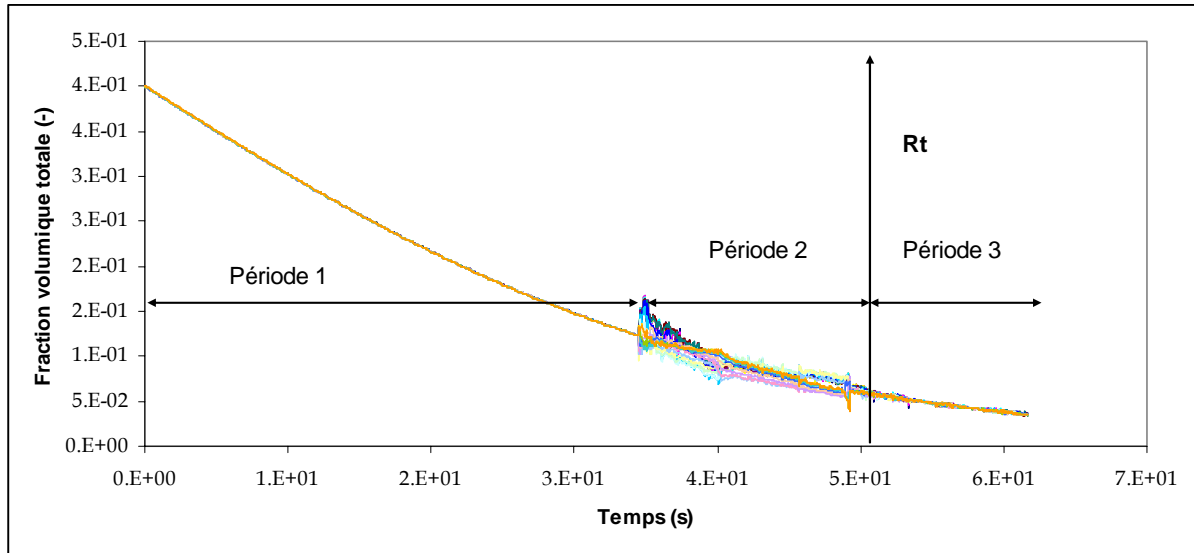


Figure 8. 5 : Evolution de la fraction volumique du constituant 1

Les figures 8.3, 8.4 et 8.5 montrent trois périodes temporelles :

La première période dans laquelle la composition globale dans chaque sous volume donne une séparation en trois phases (1 phase riche en constituant 1, 1 phase riche en constituant 2 et 1 phase riche en constituant 3).

Dans cette période, il y a partout la même proportion des trois phases avec les mêmes compositions. Les constituants diffusent normalement jusqu'à l'instant  $t=3.5$  s ou le système devient diphasique. On peut noter que dans cette période, l'homogénéisation spatiale des trois phases est due aux coefficients de diffusion qui sont très proches et par conséquent ne permettent pas de visualiser le gradient spatial des fractions volumiques.

- la composition globale variant avec le départ du constituant 1, une deuxième période à  $t=3.5$  s apparaît et correspond au passage brutal des sous systèmes triphasiques à des sous systèmes diphasiques. Dans cette période on observe une grande hétérogénéité spatiale qui correspond à des phases en équilibre de compositions très différentes selon les sous systèmes.
- dans la troisième période, le modèle diverge à partir de  $t=5$  s. Les bilans globaux sur chaque constituant ne sont plus conservés. En effet, les fractions volumiques des constituants 2 et 3 doivent tendre respectivement vers les valeurs de 0.6 et 0.4 quand la fraction volumique du constituant 1 tend vers 0.

Nous pensons que la divergence du modèle est due à des problèmes d'instabilités numériques. En effet à de très faible composition en constituant 1, on est à l'extrémité de la courbe d'énergie, dans ce cas le système devient binaire, et l'équation d'énergie ne peut plus décrire correctement notre système.

De plus, il faut noter que lors des simulations, on a rencontré plusieurs problèmes numériques.

Ces problèmes sont principalement liés :

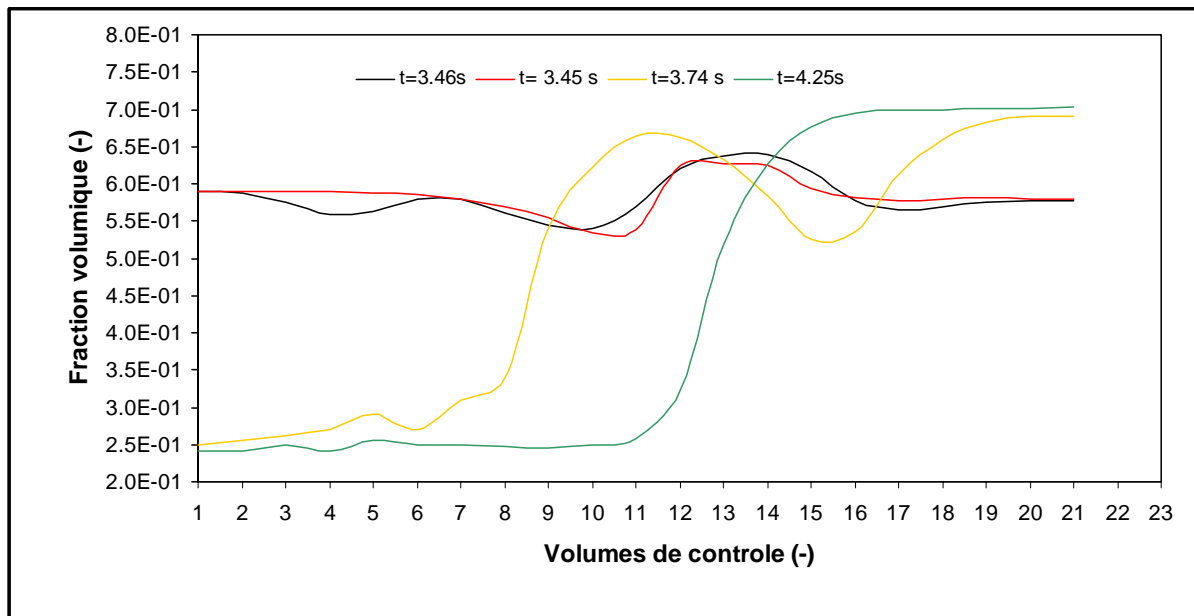
- au réglage des paramètres de diffusion
- à la robustesse de l'algorithme de minimisation de l'énergie libre de Gibbs qui est énormément sollicitée

- à la mauvaise représentation des systèmes binaires (cas de notre système lorsque le constituant 1 est pratiquement parti) par le modèle thermodynamique choisi pour représenter initialement le ternaire.

Les deux premières zones sont considérées comme exploitables. De ce fait nous allons tracer les profils radiaux des fractions volumiques pour des temps donnés de la période 2 afin de visualiser l'effet spatial de la séparation de phases.

### Analyse des profils radiaux des fractions volumiques du constituant 2 dans la période 2

Pour visualiser l'effet spatial de la séparation de phases on va tracer en figure 8. 6 à quatre instants différents, les profils radiaux de la composition globale du constituant 2 en fonction des sous volumes (volumes de contrôle)



**Figure 8. 6 : Profils radiaux de la fraction volumique du constituant 2**

Sur la figure 8.6 on remarque l'apparition d'un pic à  $t= 3.45$  s. Ce pic représente la fluctuation de composition qui caractérise le début de la séparation de phases.

Ensuite les fluctuations de la composition augmentent avec le temps ( $t=3.46$  s), donnant origine à une phase bi-continue, possédant une taille périodique caractéristique. Toutefois ces fluctuations présentent des amplitudes différentes.

La courbe tracée à  $t = 4.25$  s représente l'étape finale de la séparation de phases. Sur cette figure les phases sont bien séparées spatialement, on distingue une phase riche en constituant 2 à l'interface de la nanocapsule et une phase riche en constituant 3 au centre.

Les courbes tracées montrent plusieurs domaines structuraux limités par une interface. Cette interface est bien définie ( $t = 3.46$  s). Par la suite, la fluctuation périodique de la composition entraîne une augmentation de ces domaines, et à la fin du processus on obtient deux phases bien séparées avec une interface plus nette ( $t = 4.25$  s).

Les profils trouvés ressemblent en grande partie aux profils donnés par le modèle de Cahn Hilliard [Cahn, 1958] pour la décomposition spinodale (figure 8.7) [Tuyet, 2005] dans le cas d'un système fermé. Cette ressemblance nous paraît très prometteuse et nous encourage à continuer dans cette voie.

En effet le traitement local de la séparation de phases peut être assimilé au traitement de la décomposition spinodale développé par Cahn et Hilliard (chapitre 3 section 2).

Pour décrire la cinétique de la séparation de phases Cahn [Cahn, 1962] a montré qu'un système instable qui se sépare en phases va perdre progressivement de l'énergie jusqu'à l'obtention de l'énergie libre la plus basse pour le système. Lors de cette perte d'énergie, le système passe par plusieurs états intermédiaires. Ces états intermédiaires correspondent à des apparitions de phases dont la composition globale oscille autour de la composition moyenne du système. Pour modéliser ce système Cahn a supposé que l'énergie libre du système dépendait de la variation spatiale de la composition globale.

Notre perception du problème n'est pas trop loin de celle de Cahn, néanmoins la représentation mathématique du phénomène est différente.

En effet la théorie de Cahn et Hilliard est généralement appliquée pour décrire la dynamique de la séparation de phase pour des systèmes fermés. Dans ce cas tous les états intermédiaires représentent un système instable. Dans notre cas le système est ouvert, donc sa composition peut changer à tout instant. Ce changement de composition peut induire un système stable comme il peut induire un système instable. Notre idée est de discrétiser finement l'espace représentant le système et de traiter à chaque instant la séparation de phases localement.

Dans ce cas si le sous volumes ( $dV$ ) est très petit, alors le temps caractérisant la séparation de phases dans ce volume sera très court, et l'hypothèse de l'équilibre local sera justifiée (si le sous volume ( $dV$ ) est très petit alors il existe forcément un état d'équilibre dans lequel  $dV$  peut être projeté).

Par conséquent si la composition globale dans le sous volume  $dV$  à l'instant  $t$  est connue le test de stabilité nous permettra de tester la stabilité du système. En cas d'instabilité, la minimisation de l'énergie libre dans ce sous volume donnera le nombre et la composition des phases dans celui ci. Le calcul de la composition des phases à chaque instant nous donnera les états intermédiaires. De plus l'écriture des équations de bilan matière, et de flux de transfert dans chaque volume permettra de décrire la dynamique de la séparation de phases.

Pour conclure on peut dire que dans la théorie de Cahn, comme dans la théorie que nous avons développée, lors de la séparation de phases le système perd progressivement son énergie. Cahn traite le système en entier en supposant que cette perte d'énergie est décrite par la dépendance de la fonction d'énergie à la variation spatiale de la composition alors que dans notre cas nous traitons le problème localement en minimisant l'énergie sur chaque sous volume.

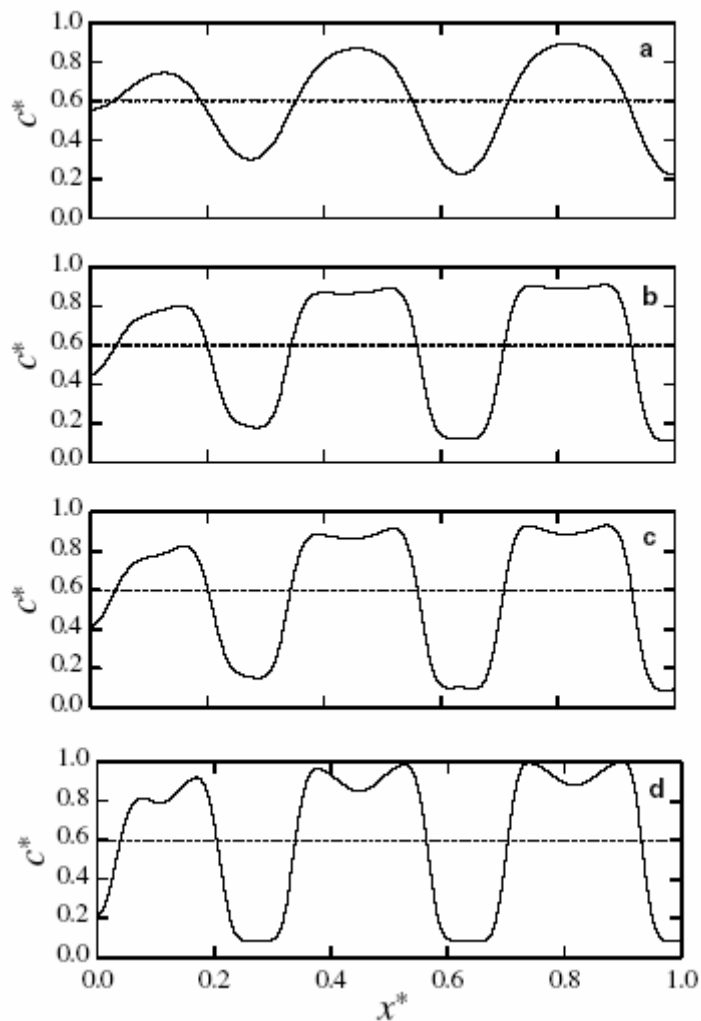


Figure 8. 7 : évolution du profil de la concentration lors de la séparation de phases à des instants différents [Tuyet, 2005]

### 8.2.2. Application à la formation des nanocapsules

Dans cette section nous allons traiter le système composé d'une phase dispersée de solvant, de polymère et d'huile dans une phase continue aqueuse. La phase dispersée de départ contient trois constituants (solvant, polymère et huile). D'après l'étude thermodynamique de ce système et les paramètres d'interaction obtenus dans le paragraphe 6.3 du chapitre 6, ce système se sépare au maximum en deux phases. L'énergie libre de mélange représenté par le modèle de Flory Huggins est donnée par l'équation 8.1.

La représentation pour les constituants est la suivante :

- le solvant se décompose en 1 et 4
- le polymère se décompose en 2 et 5
- l'huile se décompose en 3 et 6.

Le solvant s'échappe de la phase dispersée (la nanocapsule) vers la phase continue (l'extérieur).

Les valeurs des paramètres du système sont regroupées dans le tableau 8.2.

Tableau 8.2

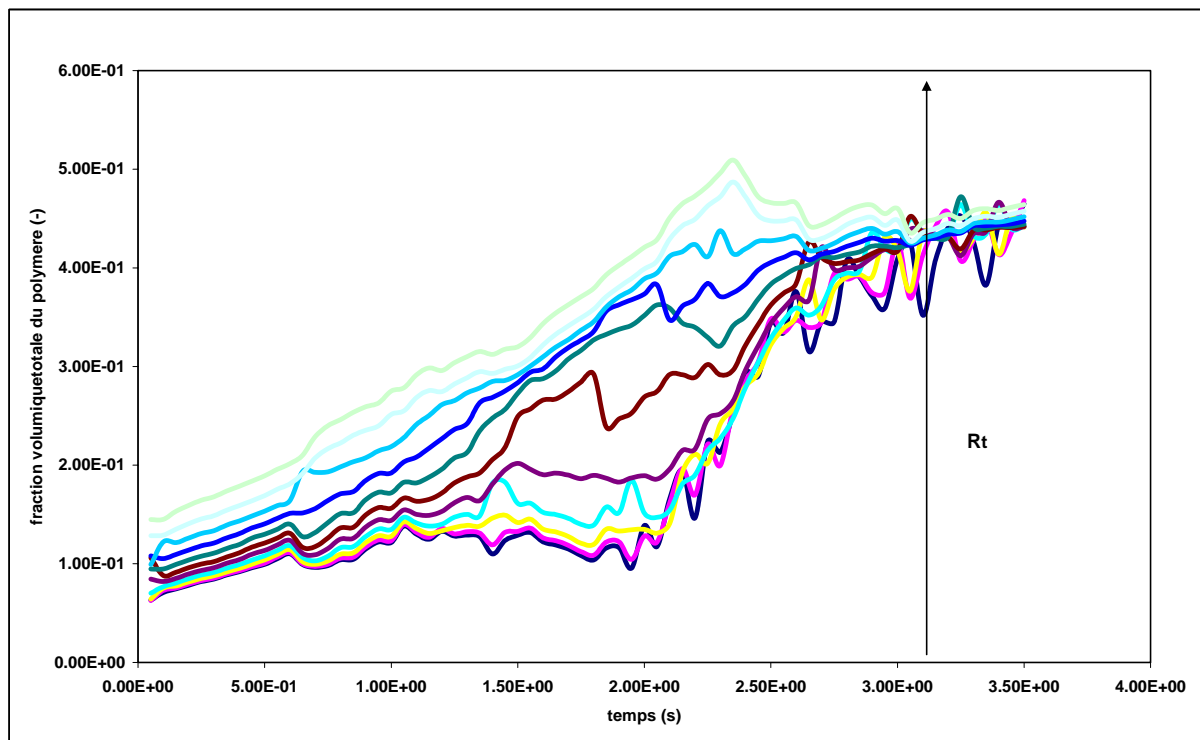
Entrée	Valeur
<b><u>Variables</u></b>	
<b>La Composition initiale:</b>	
<i>Fraction volumique de l'acétate d'éthyle à l'intérieur de la gouttelette</i>	
$\phi_{10}$	0.8
<i>Fraction volumique du polymère à l'intérieur de la gouttelette</i>	
$\phi_{20}$	0.1
<i>Fraction volumique de l'huile à l'intérieur de la gouttelette</i>	
$\phi_{20}$	0.1
<i>concentration du solvant dans la phase aqueuse (mol/m<sup>3</sup>)</i>	
$C_{10}$	0
<b>Paramètres géométriques</b>	
<i>Rayon de la gouttelette (m)</i>	
$R_{t0}$	$2.10^{-6}$
<b><u>Paramètres</u></b>	
<b>Paramètres physiques</b>	
<i>Coefficients de diffusion (m<sup>2</sup>/s)</i>	
$D_{21}, D_{24}, D_{27}, D_{51}, D_{54}, D_{57}, D_{81}, D_{84}, D_{87}$	$5.8 \cdot 10^{-10}$
$D_{31}, D_{34}, D_{37}, D_{61}, D_{64}, D_{67}, D_{91}, D_{94}, D_{97},$	$1.8 \cdot 10^{-7}$
$D_{23}, D_{26}, D_{29}, D_{53}, D_{56}, D_{59}, D_{83}, D_{86}, D_{89}$	$1.2 \cdot 10^{-10}$
$D_{14}, D_{17}, D_{25}, D_{28}, D_{36}, D_{39}$	$1.2 \cdot 10^{-7}$
<i>Coefficient de transfert de masse (m/s)</i>	
$K_1$	$5.6 \cdot 10^{-7}$
<i>Volume molaire (cm<sup>3</sup>/mol)</i>	
$v^0$	$97 \cdot 10^{-3}$
<i>Nombre de segments(-)</i>	
$n_s^1$	1
$n_s^2$	714
$n_s^3$	5
<b>paramètres thermodynamiques</b>	
<i>Paramètres d'interaction (-)</i>	
$\chi_{12}$	0.016
$\chi_{13}$	3.11
$\chi_{23}$	3.05
<b>Paramètres géométriques</b>	



<i>Rayon de la phase aqueuse(m)</i> $R_{ext}$	120.10 <sup>-6</sup>
--	----------------------

Pour les paramètres du modèle et les entrées donnés dans le tableau précédent, les résultats de la simulation sont représentés dans les figures 8.8, 8.9 et 8.10. Sur ces courbes l'axe indiqué par  $Rt$  qui représente le rayon de la nanocapsule donne pour  $t = 0$  l'ordre des volumes de contrôle par rapport au rayon.

Ces courbes représentent la composition globale du polymère (la somme des fractions volumiques des entités correspondant au polymère dans toutes les phases coëxistantes pour les différents sous volumes) en fonction du temps.



**Figure 8.8 : évolution de la fraction volumique du polymère dans les différents volumes**

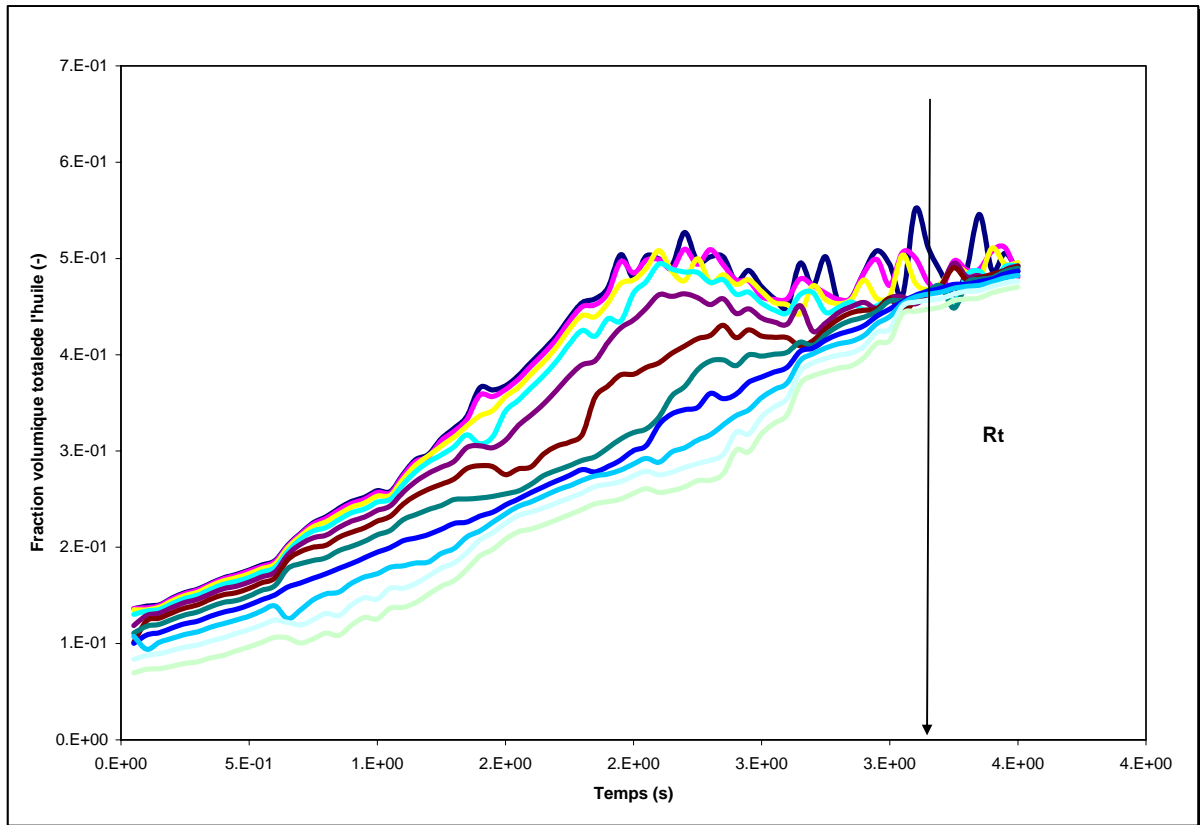


Figure 8. 9 : évolution de la fraction volumique de l'huile dans les différents volumes

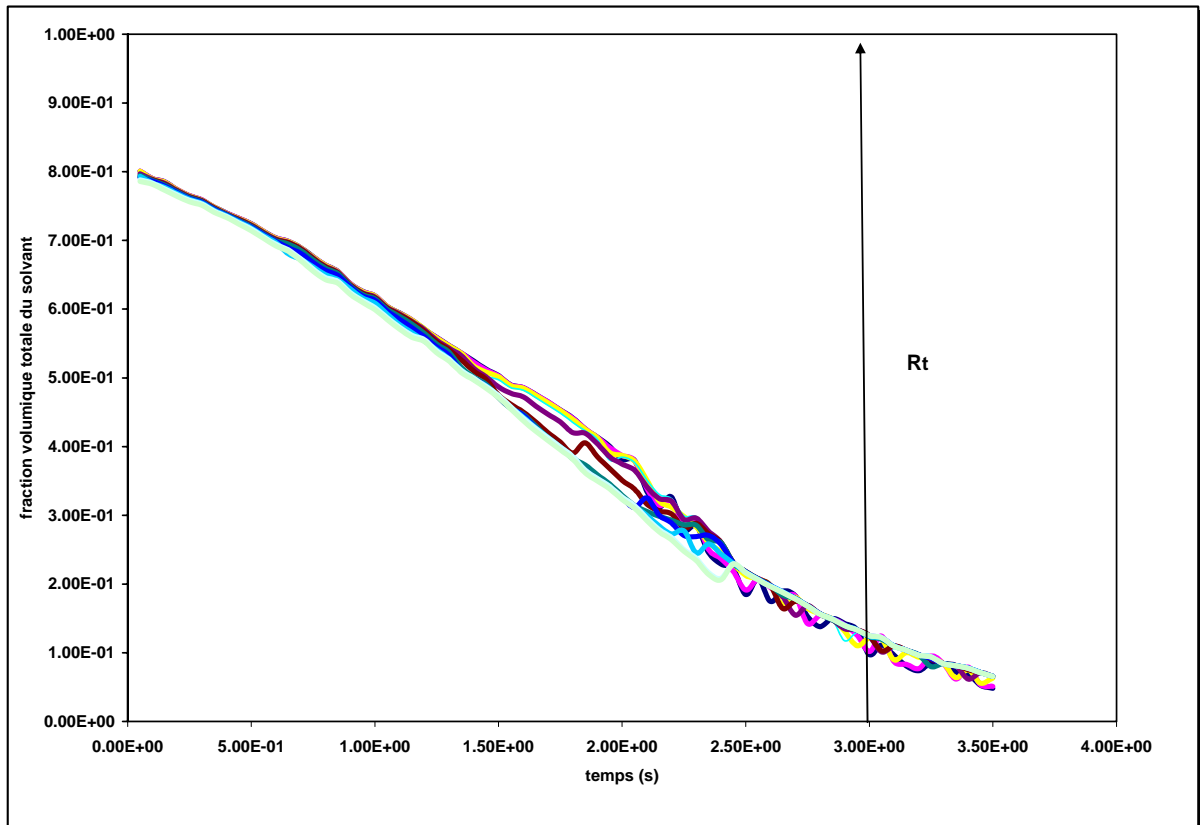


Figure 8. 10 : évolution de la fraction volumique du solvant dans les différents volumes

Sur la courbe donnant l'évolution de la fraction volumique totale du polymère dans les différents sous volumes (figure 8.8), nous constatons que la fraction volumique du polymère varie sensiblement sur ces différents sous volumes. De plus nous constatons que de 0 à 2 s les sous volumes localisés à l'interface de la nanocapsules s'enrichissent d'avantage en polymère tandis que ceux au centre s'appauvrissent de plus en plus en polymère. À 2 s les sous volumes de centre commencent eux aussi à s'enrichir en polymère. Et à partir de 2.5 s la fraction volumique totale du polymère à l'interface commence à diminuer tandis que celle au centre continue à augmenter, c'est un retour vers l'uniformité de la composition globale.

De la même manière l'examen de la courbe donnant l'évolution de la fraction volumique totale de l'huile dans les différents sous volumes (figure 8.9) montre que de 0 à 2.5 s les sous volumes situés au centre s'enrichissent plus rapidement en huile que ceux situés à l'interface. À partir de 2 s nous constatons un retour vers l'uniformité de la composition comme pour le polymère.

Sur la figure 8.10 qui représente l'évolution de la fraction volumique du solvant, nous pouvons voir la diminution de la fraction volumique totale du solvant à l'intérieur de la nanocapsule.

La question qui se pose ici est pourquoi après la séparation de phases on a un retour vers l'homogénéisation de la composition globale?

Le départ de l'acétate d'éthyle provoque un changement de la composition globale de chaque constituant. Cette variation des compositions globales est à l'origine de la formation de la membrane polymérique à l'interface. Une fois l'acétate d'éthyle parti, les compositions globales dans la nanocapsule ne varient plus. Les différents volumes des phases présents dans les sous volumes diffusent jusqu'à l'homogénéisation spatiale des compositions globales. A la fin, on a présence de deux phases dans chaque sous volume mais en proportions égales. Cette proportionnalité est à l'origine de l'homogénéisation spatiale.

À 3.5 s le programme rencontre des problèmes numériques et s'arrête.

Pour comprendre ce qui se passe à l'intérieur de notre système nous allons tracer le profil radial de la fraction volumique totale du polymère à différents instants (figure 8.11).

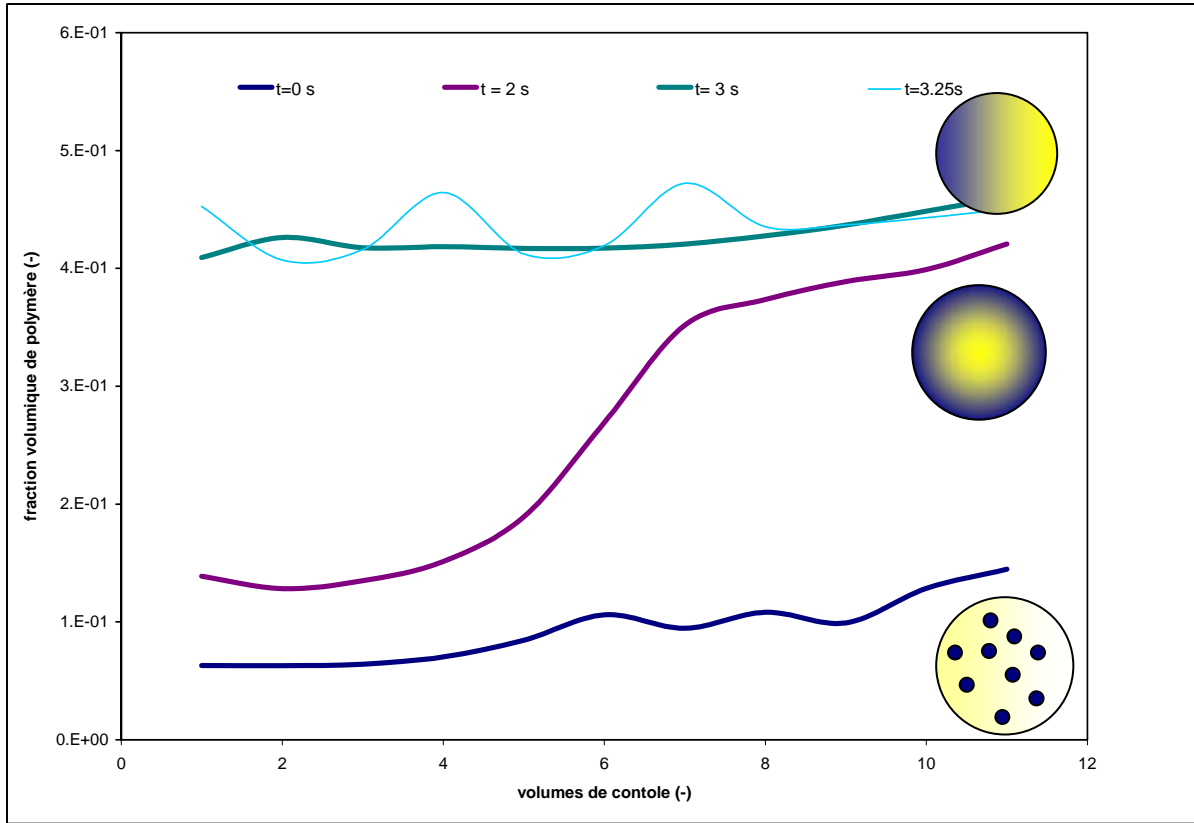


Figure 8. 11 : profil radial de la fraction volumique du polymère à des temps différents

À la vue de cette courbe nous pouvons distinguer trois cinétiques différentes :

La première cinétique correspond à des temps inférieurs à 2 s. Elle correspond au début de la séparation de phases ( $t = 0s$ ) et à l'enrichissement progressif de l'interface en polymère jusqu'à une séparation totale des phases ( $t = 2 s$ ). À cet instant le système est biphasique sur tous les volumes. Mais les phases riches en huile sont plus nombreuses dans les volumes du centre et celles riches en polymère sont plus nombreuses dans les volumes à l'interface.

À  $t = 3 s$  le système est toujours diphasique mais la fraction volumique globale de chaque espèce est homogène. Cela signifie que sur chacun des sous volumes on a la même quantité des deux phases : la phase riche en polymère et la phase riche en huile. Dans ce cas la séparation de phase est à l'état final et les deux phases sont bien séparées (figure 8.12), néanmoins nous ne pouvons pas visualiser spatialement cette séparation étant donné qu'on n'a pas une représentation 3D du phénomène.

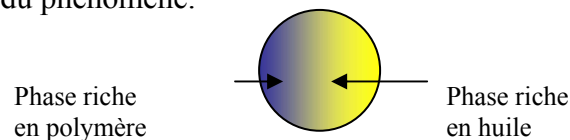


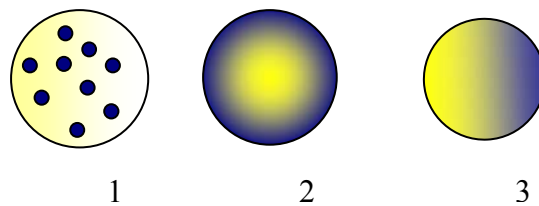
Figure 8. 12 : Etat final de la séparation de phases

À  $t = 3.25 s$  nous avons des fluctuations de la fraction volumique globale du polymère autour d'une valeur moyenne, ces fluctuations continuent à augmenter et font diverger le programme qui s'arrête à  $t=3.5 s$ . En reportant ce point sur la courbe donnant l'évolution de la fraction volumique globale du solvant à l'intérieur de la nanocapsule (figure 8.15) on trouve une fraction volumique globale du solvant dans le système à cet instant égale à 0.03. Cette

valeur est très faible et elle peut entrainer des complications lors du calcul de la composition des phases à l'équilibre. L'équation d'énergie contient des formes non linéaires de logarithmes qui dépendent des fractions volumiques totale des différents constituants, donc une très faible valeur de la fraction volumique en acétate d'éthyle peut entrainer une divergence du modèle.

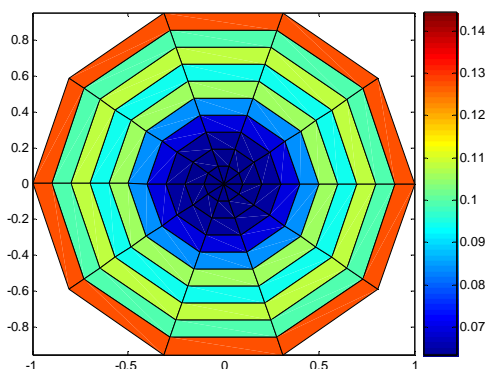
Dans ce cas et comme on l'a expliqué précédemment il faudrait commuter vers un modèle d'énergie libre représentant un système binaire.

La figure 8.13 représente l'évolution de la structure interne de la nanocapsule. La structure donnée par la figure 8.13 (1) correspond à une forme dispersée ou le polymère est dispersé à l'intérieur de la nanocapsule. La figure 8.13 (2) correspond à un état intermédiaire ou la séparation de phases donne une phase riche en polymère à l'interface et une phase riche en huile au centre. Cet état correspond à un état intermédiaire. Celui-ci évolue naturellement vers l'état 3 si l'extérieur de la nanocapsule ne présente pas d'affinité pour l'une ou l'autre phase. En réalité, expérimentalement un émulsifiant est ajouté dans la phase continue aqueuse qui stabilise et montre une affinité avec la phase riche en polymère. Dans le modèle, l'émulsifiant n'est pas pris en compte et donc le système évolue vers l'état 3. L'émulsifiant pourrait être pris en compte par une description de l'énergie de surface de la nanocapsule en fonction de celui-ci.

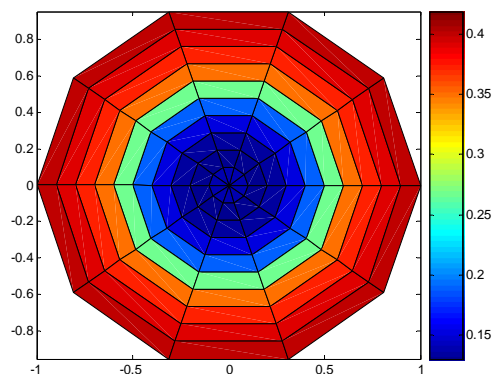


**Figure 8. 13 : évolution de la structure interne de la nanocapsule**

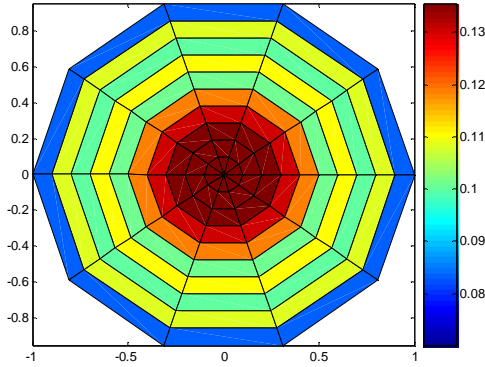
Et maintenant pour mieux visualiser la séparation de phases nous allons traiter la distribution spatiale du polymère et de l'huile à  $t = 0.05$  s qui correspond au début de la séparation de phases et à  $t = 2$  s qui correspond à la formation de la membrane polymérique. (La coordonnée de couleur indique la composition en polymère).



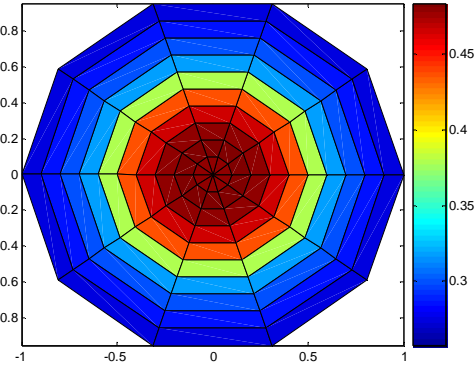
**Figure 8. 14 : polymère à  $t = 0.05$  s**



**Figure 8. 15 : polymère à  $t = 2$  s**



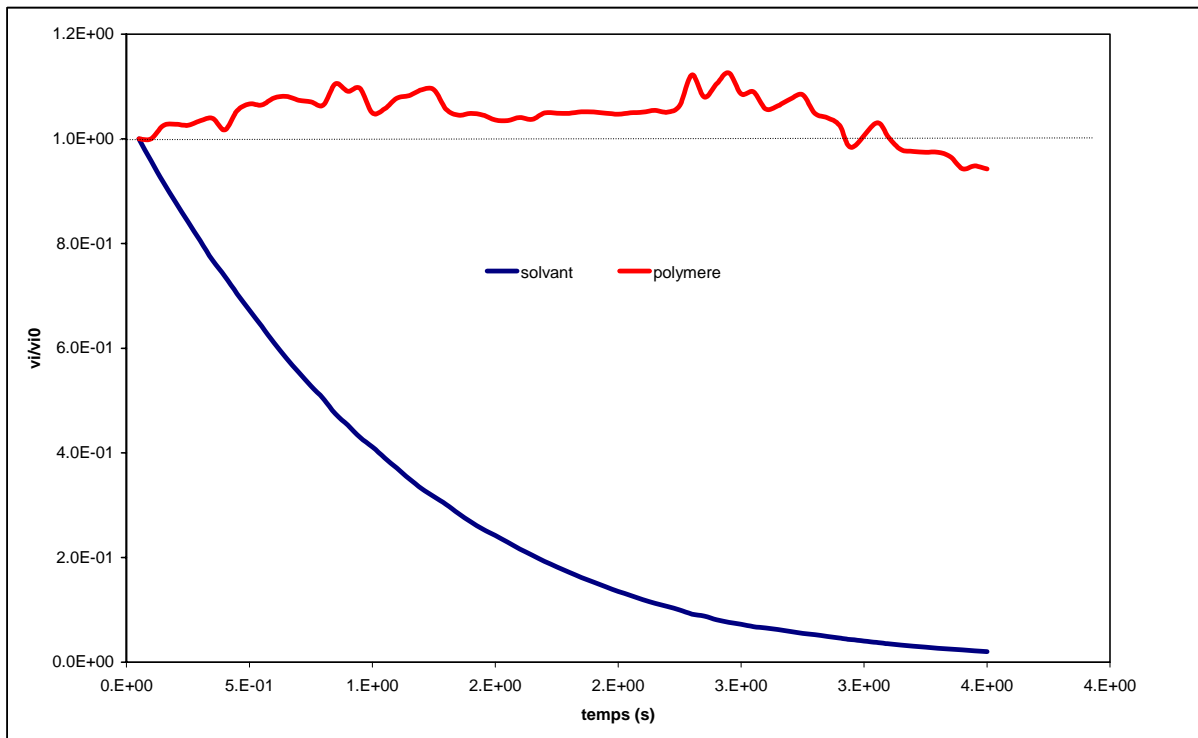
**Figure 8. 16 : huile à t =0.05 s**



**Figure 8. 17 : huile à t =2 s**

Comme le montre les figures 8.15 et 8.17 nous avons la formation de la membrane polymérique avant la diffusion totale du solvant. De plus nous pouvons voir le changement de la structure interne de la nanocapsule entre deux instants différents, nous partons d'une structure sous forme dispersée pour arriver à la fin à une structure membranaire.

Pour finir nous allons analyser la conservation du volume total du polymère à l'intérieur de la nanocapsule au cours du temps (figure 8.18).



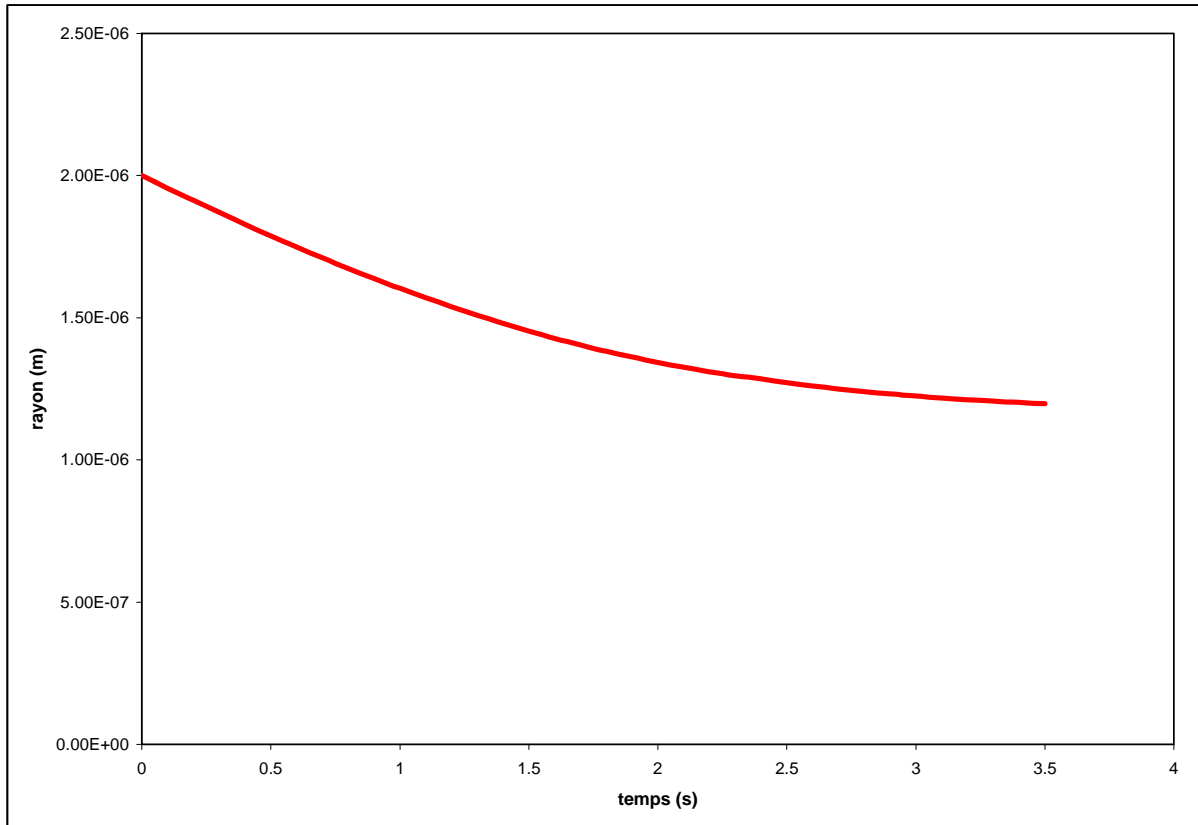
**Figure 8. 18 : évolution du bilan global des différents constituants**

Comme le montre la figure 8.18, on a diminution du volume global du solvant à l'intérieur de la nanocapsule, cette diminution est due à la diffusion du solvant vers la phase aqueuse. En

même temps on a conservation du volume de polymère avec un taux satisfaisant. Il en est de même pour l'huile.

Pour visualiser le comportement global du système, nous allons tracer l'évolution du rayon de la nanocapsule et de la concentration du solvant dans la phase extérieure en fonction du temps (figure 8.19 et 8.20).

Les résultats donnés par ces courbes traduisent bien la diminution du rayon de la nanocapsule en réponse à la diffusion du solvant vers la phase aqueuse (figure 8.19) et l'augmentation de la concentration du solvant dans la phase continue (figure 8.20).



**Figure 8. 19 : évolution du rayon de la nanocapsule**

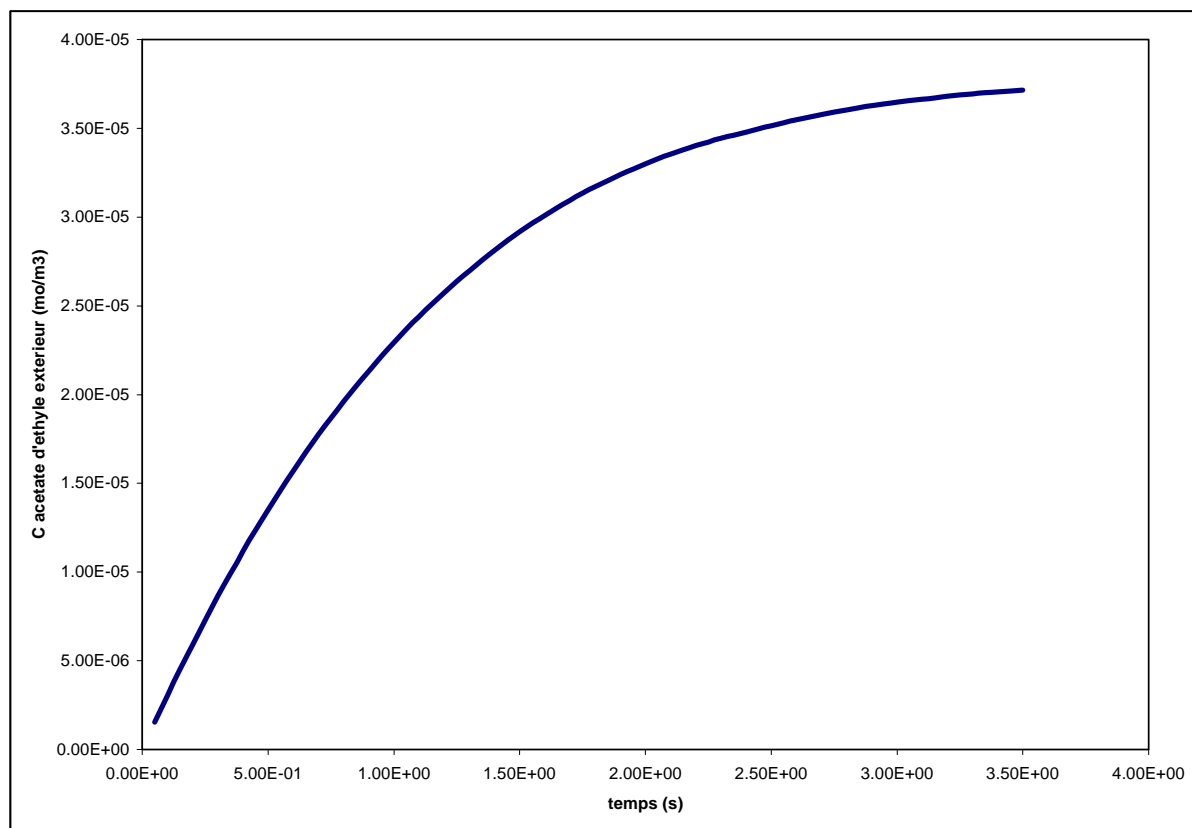


Figure 8. 20 : évolution de la concentration du solvant dans la phase aqueuse

Après le départ de l'acétate d'éthyle, notre programme se heurte à des limites numériques néanmoins ces premiers résultats de simulation permettent d'envisager, à moyen terme, une optimisation dans le traitement des apparitions ou disparitions de phases couplées au transfert de matière.

## Conclusion

Dans ce chapitre on a développé une méthode décrivant la séparation de phases couplée au transfert de matière afin de représenter la dynamique et la cinétique de la séparation de phases.

Dans cette méthode nous avons proposé de traiter la séparation de phases localement par un modèle thermodynamique qui représente l'apparition et la disparition des phases sur chacun des sous volumes. Le transfert de matière est représenté par le modèle de Stefan Maxwell appliqué aux macromolécules.

La méthode développée semble attrayante, néanmoins la résolution numérique de ce modèle est très compliquée par le nombre d'entités qui changent et par la robustesse que doit présenter l'algorithme gérant les apparitions et les disparitions des phases. En effet la disparition de l'un des constituants rend le modèle thermodynamique choisi singulier (présence de logarithme dans l'expression de la fonction d'énergie libre).



En outre la résolution numérique de ce modèle est très couteuse en temps de calcul.

# **CONCLUSION GENERALE**

Dans ce travail, nous avons proposé une étude concernant la modélisation dynamique des procédés de nanoencapsulation par émulsion diffusion. L'objectif est d'explicitier et de comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la formation des nanocapsules. Le modèle établi permet de simuler la naissance de la membrane polymérique et constitue une première étape pour prévoir et contrôler la structure et la taille des nanocapsules.

Pour mettre en évidence les mécanismes mis en jeu lors de la formation des nanocapsules nous avons conçu et mis en œuvre une série d'expériences.

Lors de cette étude expérimentale nous avons montré la diminution du rayon de la nanocapsule en réponse à la diffusion du solvant, étudié la structure interne des nanocapsules lors de la diffusion du solvant, et visualisé la membrane polymérique entourant la phase interne à la fin du processus.

Cette étude expérimentale nous a permis de définir les grands axes de notre étude

- ✓ la séparation de phases dans une solution de polymère
- ✓ le transfert de matière multiconstituant
- ✓ le couplage de ces deux phénomènes

En outre nous avons procédé par une étude expérimentale du système acétate d'éthyle-Labrafac-PCL. Cette étude nous a permis de visualiser la formation de la membrane polymérique en réponse à une séparation de phases. On a aussi identifié les paramètres d'interactions binaires Acétate d'éthyles-PCL, Acétate d'éthyles-Labrafac et Labrafac-PCL.

Pour étudier la séparation de phases, nous avons développé une nouvelle approche pour calculer l'équilibre de phases. En fait la recherche du nombre de phases se ramène souvent à un problème de minimisation non linéaire. Donc pour résoudre ce problème, nous avons couplé un algorithme génétique avec un algorithme de gradient.

Cette étude nous a permis de prévoir les disparitions ou les apparitions de phases dans le système, en fonction des variations de la composition, sans donner aucune information sur la cinétique de ce phénomène. C'est pourquoi nous avons modélisé aussi la cinétique de la diffusion afin de décrire l'aspect dynamique du phénomène étudié.

La cinétique de la diffusion a été décrite par le modèle de diffusion de Stefan Maxwell généralisé à des macromolécules. Dans ce modèle nous avons pris en compte l'interface mobile de la nanocapsule et la diffusion du solvant vers la phase aqueuse.

Nous avons aussi pu décrire la formation de la membrane polymérique à l'interface de la nanocapsule en représentant la séparation de phases par la dépendance des coefficients de diffusion du polymère dans le solvant et le non solvant, à la fraction volumique du polymère.

Cette représentation cinétique de la séparation de phases nous a aussi permis de donner une idée sur la formation des nanosphères.

Dans la fin de ce travail nous avons décidé de concevoir une méthode générale qui décrit la séparation de phases et le transfert de matière pour un système ouvert.

Dans cette méthode nous avons couplé les deux modèles présentés précédemment. La méthode développée est prometteuse, même si la résolution numérique de ce modèle est complexe. Les problèmes numériques lors du développement de cette méthode nous ont limités. Néanmoins nous pensons maîtriser la problématique et nous pensons pouvoir la développer, à moyen terme, en optimisant le traitement des apparitions ou des disparitions de phases.

Pour conclure nous pouvons dire qu'à ce stade nous maîtrisons une grande partie de la théorie des procédés de nanoencapsulation qui sont basés sur la séparation de phases. Ceci nous permettra de proposer de nouvelles idées d'encapsulation. Dans ce contexte nous avons déjà essayé d'optimiser la méthode d'émulsion diffusion en éliminant directement le solvant par évaporation sans utiliser la diffusion. Cette expérience nous a permis d'obtenir des nanocapsules concentrées avec un taux d'encapsulation de 85% et d'éviter l'utilisation de grande quantité d'eau.



**BIBLIOGRAPHIE**



Alfrey Jr. T, Gurnee EF, Lloyd WG. *J Polym Sci: Part C* 1966;12:249.

Al-Khoury Fallouh N., Roblot-Treupel L., Fessi H., Devissaguet J.P. and Puisieux F., Development of a new process for the manufacture of polyisobutylcyanoacrylate nanocapsules, *Int. J. Pharm.*, 28, pp.125-132, 1986

Allemann E., Gurny R., and Doelker E., Preparation of aqueous polymeric nanodispersions by a reversible salting out process : influence of process parameters on particle size, *Int. J. Pharm.*, 87, pp.247-253, 1992

Allemann E., Leroux J.C., Gurny R. and Doelker E., In vitro extended release properties of drug loaded poly(D,L lactic acid) nanoparticles produced by a salting out procedure, *Pharm. Res.*, 10(12), pp.1732-1737, 1993

Alsoy, S.; Duda, J. L. *AIChE J.* 2002, 48, 1849-1855.

Arneodo C., *Techniques de microencapsulation et particulièrement la coacervation complexe*, thèse de pharmacie, Paris XI, 1988

Arshady R., Ledwith A., Suspension polymérisation and its application to the preparation of polymer supports, *React. Polym.*, 1, pp.159-174, 1993

Arshady R., *Manufacturing Methodology of Microspheres in Microspheres, Microcapsules, and Liposomes*, MML Series, vol.1, chap.1, p.3, chap.4, p.22, p.96, 1999

B.F. Barton, A.J. McHugh, Kinetics of thermally induced phase separation in ternary polymer

Bachtsi A.R. and Kiparissides C., *J. Controlled Release*, 38, pp.49-58, 1996

Baker, L. E., Pierce, A. C., and Luks, K. D. (1982). Gibbs energy analysis of phase equilibria. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 22, 731-742.

Bausa, J.; Marquardt, W. *AIChE J.* 2001, 47, 1318-1332.

Bearman, R. J. *J. Phys. Chem.* 1961, 65, 1961-1968.

Bearman, R. J.; Kirkwood, J. G. *J. Chem. Phys.* 1958, 28, 136-145.

Benita S., *Drug Release from Microparticulate Systems, Microencapsulation, Methods and Industrial Applications*, *Drug & the Pharmaceutical Sciences*, vol.73, 639p., 1996

Bodmeier R., McGinity J.W., Polylactic acid microspheres containing quinidine base and quinidine sulphate prepared by the solvent evaporation technique. I. Methods and morphology, *J. Microencaps.*, 4(2), pp.279-288, 1987

C.M. Hansen and K. Scaarup, *J. Paint. Technol.* 39 (1967) 511.

C.M. Hansen, *J. Paint. Technol.* 39 (1967) 104.

C.S. Tsay, A.J. McHugh, Mass transfer modeling of asymmetric membrane formation by phase



- Cahn J-W-, Hilliard J-E-, J. Chem. Phys. 28 (1958) 258.
- Cahn, J.W., 1961. On spinodal decomposition. Acta Metall. 9, 795.
- Cahn, J.W., 1962. On spinodal decomposition in cubic crystals. Acta Metall. 10, 179.
- Cahu J-W-, Spinodal décomposition Trans. Menait. Soc. AIME. 242 (1968) 166.
- Coleman, B.D., 1967. Thermodynamics with internal variables. J. Chem. Phys. 47 (2), 85–98.
- Coleman, B.D., Gurtin, M.E., 1967. Thermodynamics with internal state variables. J. Chem. Phys. 47 (2), 597–613.
- Crank J, Park GS. Diffusion in polymers, London: Academic Press, 1968.
- Crank J, Park GS. Diffusion in polymers, London: Academic Press, 1968.
- Crank J. The mathematics of diffusion, 2nd ed. Oxford: Clarendon Press, 1975.
- Cussler EL. Diffusion, mass transfer in fluids systems, 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
- F.Fornasiero, J. M. Prausnitz, C. J. Radke. Multicomponent Diffusion in Highly Asymmetric Systems. An Extended Maxwell-Stefan Model for Starkly Different-Sized, Segment-Accessible Chain Molecules. Macromolecules 2005, 38, 1364-1370
- F.W. Altena and C.A. Smolders, Calculation of liquid-liquid phase separation in a ternary system of a polymer in mixture of solvent and nonsolvent, Macromolecules, 15 (1982) 1491–1497.
- Ferry, J. D. Viscoelastic Properties of Polymers, 3rd ed.; John Wiley & Sons: New York, 1980.
- Fessi H., Devissaguet J.P., et Puisieux F., Procédés de préparation de systèmes colloïdaux dispersibles d'une substance sous forme de nanocapsules, Brevet Français 8618444, 1986
- Fessi H., Devissaguet J.P., Puisieux F., Procédé de préparation de systèmes colloïdaux dispersibles d'une substance, sous forme de nanoparticules, EP 0275 796 B1, 1992
- Fick A. Ann Phys 1855;170:59
- Finch C.A., Industrial Microencapsulation : Polymers for Microcapsules Walls in Encapsulation and Controlled Release, Karsa and Stephenson (Ed.), 1993
- Flory, P. J. (1953). Principles of polymer chemistry. Ithaca, New York: Cornell University Press.
- Flory, P.J., 1942. Thermodynamics of high polymer solutions. Journal of Chemical Physics 10, 51–61.
- Grinsted RA, Clark L, Koenig JL. Macromolecules 1992;25:1235.
- H. Tompa, Polymer Solutions, Butterworths, London, 1956.
- Heintz, A.; Stephan, W. J. Membr. Sci. 1994, 89, 153-169.

- Hoch, G.; Chauhan, A.; Radke, C. J. *J. Membr. Sci.* 2003, 214, 199-209.
- Huggins, M.L., 1942. Thermodynamic properties of solutions of long-chain compounds. *Annals of the New York Academy of Science* 43, 1–32.
- I.Pinnau, W.J. Koros, Influence of quench medium on the structures and gas permeation
- Izak, P.; Bartovska, L.; Friess, K.; Sipek, M.; Uchytel, P. *J. Membr. Sci.* 2003, 214, 293-309.
- J.-M. Guenet, *Thermoreversible Gelation of Polymers and Biopolymers*, Academic Press, London, 1992.
- Jou, D., Casas-Vazquez, J., Lebon, G., 1996. *Extended Irreversible Thermodynamic*. Springer, Berlin.
- Jou, D., Casas-Vazquez, J., Lebon, G., 1998. Recent bibliography on extended irreversible thermodynamics and related topics
- Kesting RE. *Synthetic polymeric membrane A structural perspective*. New York: Wiley; 1985.
- Krishna, R.; Wesselingh, J. A. *Chem. Eng. Sci.* 1997, 52, 861-911.
- L. Masaro, X.X. Zhu, Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids; *Prog. Polym. Sci.* 24 (1999) 731–775
- M.J. Miles, Gelation, in D.C. Bassett (Ed.), *Developments in Crystalline Polymers-2*, Elsevier Applied Science, New York, 1988, pp. 233-295.
- Martin, A., Newburger, J. and Adjei. A. (1980) Extended Hildebrand solubility approach: II. Solubility of theophylline in polar binary solvents. *J. Pharm. Sci.* 69, 487-491.
- Matuszak, D., Donohue, M.D., Inversion of multicomponent diffusion equations, *Chem. Eng. Sci.*, 60 (2005), 4359–4367
- Meyers, J. P.; Newman, J. J. *Electrochem. Soc.* 2002, 149, A718-A728.
- Michelsen, M. L. (1982). The isothermal flash problem. Part I. Stability. *Fluid Phase Equilibria*, 9, 1–20.
- Montasser I., Fessi H., Briançon S., Lieto J., Procédé de préparation de particules colloïdales sous forme de nanocapsules, brevet FR0003133, 2000
- Nicolis, G., Prigogine, I., 1977. *Self-Organization in Non-equilibrium Systems (from Dissipative Structures to Order through Fluctuations)*. Wiley, New York.
- E. B. Neumann, David Qiwei He. Nonlinear diffusion and phase separation. *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 1999–2018
- P. van de Witte, Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation. *Journal of Membrane Science* 117 (1996) 1-31
- Papon, P. and Leblond, J. (1990) *Thermodynamique des états de la matière*, Hermann, Paris.
- Pinnau I, Koros WJ. *J Appl Polym Sci* 1991;43:1491–502.

Pouchly J, Zivny A, Solc KJ. Polym Sci, Part C 1968;23:245.

Pouchly J, Zivny A, Solc KJ. Polym Sci, Part C 1968;23:245.

Puisieux F., Roblot-Treupel L., Vectorisation et vecteurs de médicaments, S.T.P. Pharma, 5(2), pp.107-113, 1989

Qin W, Shen Y, Fei L. Chin J Polym Sci 1993;11:358.

Quintanar-Guerrero D., Allemann E., Doelker E., Fessi H., A mechanistic study of the formation of polymer nanoparticles by the emulsification-diffusion technique, Colloid. Polym. Sci., 275, pp. 640-647, 1997

Quintanar-Guerrero D., Allemann E., Doelker E., Fessi H., Preparation and characterization of nanocapsules from preformed polymers by a new process based on emulsification-diffusion technique, Pharm. Res., vol.15, n°7, 1998

Quintanar-Guerrero D., Fessi H., Allemann E., Doelker E., Influence of stabilizing agents and preparative variables on the formation of poly(D,L-lactic acid) nanoparticles by an emulsification-diffusion technique, Int. J. Pharm., 143, pp.133-141, 1996

Quintanar-Guerrero D., Fessi H., Doelker E., Allemann E., Procédé de préparation de nanocapsules de type vésiculaire, utilisables notamment comme vecteurs colloïdaux de principes actifs pharmaceutiques ou autres, brevet français 9707334, 1997

Raschevsky, "Zur Theorie der spontanen Teilung von mikroskopischen Tropfen," Z. Phys., vol. 46, pp. 587-593. 1928.

Raschevsky, "Zur Theorie der spontanen Teilung von mikroskopischen Tropfen.II," Z. Phys., vol. 48, pp. 513-529. 1928.

Richard J., Benoit J.P., microencapsulation, Techniques de l'Ingénieur, J2210, vol J2, 200

Romdhane, I. H.; Price, P. E.; Miller, C. A.; Benson, P. T.; Wang, S. Ind. Eng. Chem. Res. 2001, 40, 3065-3075.

S.S. Shojaie, W.B. Krantz, A.R. Greenberg, Dense polymer film and membrane formation

Sandra GUINEBRETIERE, Formulation de principes actifs thérapeutiques par encapsulation, thèse de pharmacie, Lyon 1, 2001

Schaetzl, P.; Favre, E.; Auclair, B.; Nguyen, Q. T. Electrochim. Acta 1997, 42, 2475-2483

Scriven, L. E. and Sternling, C. V. (1960) The Marangoni effects: Nature 187, 186-188

T. Tanaka, Phase transitions in gels, in R.S. Harland and R.K. Prud'homme (Eds.), Polyelectrolyte Gels, ACS, Washington DC, 1992, pp. 1-21

- Thies C., A short history of microencapsulation technology, in *Microspheres Microcapsules and Liposomes*, editor Arshady R., vol.1, chap.2, 1999
- Tompa, H. 'Polymer Solutions', Butterworths, London, 1956, Ch. 7
- Truesdell, C., 1984. *Rational Thermodynamics*. Springer-Verlag, Berlin
- Verrechia T., Spenlehauer G., Bazile D.V., Murry-Brelier A., Archimbaud Y., Veillard M., Non stealth (poly(lactic acid/albumin)) and stealth (poly(lactic-polyethylene glycol)) nanoparticles as injectable drug carriers, *J. Control. Rel.*, 36, pp.49-61, 1995
- Vidal, J. *Thermodynamique: Application au génie chimique et à l'industrie pétrolière Technip; Édition 1 janvier 1997*
- Villadsen, J. et Michelsen, M. L. (1978). *Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation*. Englewood Cliffs, NJ : Prentice-Hall.
- Vrentas, J. S.; Duda, J. L. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1977, 15, 403-416.
- Vrentas, J. S.; Duda, J. L. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1977, 15, 417-439.
- Vrentas, J. S.; Duda, J. L.; Ling, H. C. *J. Polym. Sci., PartB: Polym. Phys.* 1984, 22, 459-469.
- Vrentas, J. S.; Duda, J. L.; Ling, H. C. *J. Polym. Sci., PartB: Polym. Phys.* 1985, 23, 275-288.
- Vrentas, J. S.; Duda, J. L.; Ling, H. C.; Hou, A. C. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1985, 23, 289-304.
- Wesselingh, J. A.; Bollen, A. M. *Chem. Eng. Res. Des.* 1997,75, 590-602.
- Yamamura, M.; Kajiwara, T.; Kage, H. *Chem. Eng. Sci.* 2003, 58, 3891-3899.
- Zielinski, J. M.; Alsoy, S. J. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2001, 39, 1496-1504.

---

**Titre :**

Modélisation et simulation de la Formation des Nanocapsules polymériques par la méthode d'émulsion-diffusion

**Résumé**

L'objectif de ce travail est de comprendre les mécanismes en jeu au plan cinétique et nanostructural dans les procédés d'encapsulation par émulsion diffusion, et leur modélisation.

Dans ce travail nous avons proposé un nouveau modèle qui décrit la séparation de phases couplée au transfert de matière multiconstituant pour un système ouvert. L'approche choisie repose sur le concept d'équilibre local. Dans ce modèle, la séparation de phases est traitée localement en utilisant la méthode du plan tangent. Cette méthode permet de tester la stabilité d'un petit volume  $dV$  donné, et en cas d'instabilité, de calculer le nombre et la composition des phases dans ce volume. En ce qui concerne le transfert de matière dans chaque volume, les équations de bilan de matière, de flux de transfert et d'équilibre thermodynamique sont établies. Les flux de transfert de tous les constituants sont décrits par le modèle de diffusion développé par Fornasiero. L'interphase est représentée par un modèle de film, dans lequel l'équilibre thermodynamique est admis.

**Mots clé : nanocapsule, transfert de matière multiconstituants, séparation de phases, modélisation dynamique, polymères**

---

**Title**

Modeling and simulation of the polymeric nanocapsule formation by emulsion diffusion method

**Abstract**

The main objective of this work is the comprehension and modeling of the mechanism of the polymeric nanocapsule formation by emulsion diffusion method.

In this work we present a model of phases separation coupled with mass transfer for an open system. The proposed approach is based on the concept of local equilibrium. In this model, the phase separation is treated locally by using a preliminary test of stability based on Gibbs tangent plane criterion. This method is able to predict precisely the phase stability for a given volume  $dV$  and in the case of instability; to gives the exact number and composition of phases.

And to describe the mass transfer, the mass balance equation, the molar flux and thermodynamic balance are established on each volume. The Flux of transfer of all the components are described by the diffusion model developed by Fornasiero and the mass transfer at the interface is described by the film model.

**Key words: nanocapsule, multicomponent mass transfer, phase separation, dynamical modeling, polymers**

