

# Equations de conservation et lois de comportement d'un polymère électroactif

M. TIXIER<sup>a</sup>, J. POUGET<sup>b</sup>

a. Département de Physique, Université de Versailles Saint Quentin, 45, avenue des Etats-Unis,  
F-78035 Versailles, France ; mireille.tixier@uvsq.fr

b. Institut Jean le Rond d'Alembert, UMR 7190, Université Pierre et Marie Curie, CNRS, F-75005  
Paris, France ; pouget@lmm.jussieu.fr

## Résumé :

*Un polymère électro-actif ionique (le Nafion par exemple) peut être utilisé comme capteur ou comme actionneur. Pour ce faire, on place une fine couche de ce matériau saturé d'eau entre deux électrodes. La saturation en eau entraîne une dissociation quasi complète du polymère et la libération de cations de petite taille. L'application d'un champ électrique perpendiculairement à la lame provoque la flexion de celle-ci. Inversement, le fléchissement de la lame fait apparaître une différence de potentiel entre les électrodes. Ce phénomène fait intervenir des couplages multiphysiques de type électro-mécano-chimiques. Nous avons modélisé ce système par un milieu poreux déformable dans lequel s'écoule une solution ionique et nous avons utilisé une approche "milieu continu". Les équations de Maxwell et de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie sont écrites d'abord à l'échelle microscopique pour chaque phase et pour les interfaces, puis pour le matériau complet grâce à une technique de moyenne. La thermodynamique des processus irréversibles linéaires nous permet d'en déduire les lois de comportement : une loi rhéologique de type Kelvin-Voigt, des lois de Fourier et de Darcy généralisées et une équation de type Nernst-Planck.*

## Abstract :

*Ionic electro-active polymer (Nafion for example) can be used as sensor or actuator. To this end, a thin film of the water-saturated material is sandwiched between two electrodes. Water saturation causes a quasi-complete dissociation of the polymer and the release of small cations. The application of an electric field across the thickness results in the bending of the strip. Conversely, a voltage can be detected between the two electrodes when the strip is bent. This phenomenon involves multiphysics couplings of electro-mechanical-chemical type. The system is modeled by a deformable porous medium in which flows an ionic solution and we use a continuous medium approach. Maxwell's equations and conservation laws of mass, linear momentum and energy are first written at the microscopic scale for each phase and interfaces, then for the complete material using an average technique. Thermodynamics of linear irreversible processes provides the constitutive equations : a Kelvin-Voigt stress-strain relation, generalized Fourier's and Darcy's laws and a Nernst-Planck equation.*

**Mots clefs : Electro-active polymers - Multiphysics coupling - Deformable**

# porous media - Balance laws - Constitutive relations - Polymer mechanics - Nafion

## 1 Introduction

Les polymères électro-actifs sont des matériaux innovants très intéressants, notamment dans les domaines de la bio-inspiration (conception d'ailes battantes inspirées du vol des insectes), de la biomécanique (muscles artificiels) et de la récupération d'énergie. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à une lame de polyélectrolyte de type Nafion recouverte sur ses deux faces d'une fine couche de métal servant d'électrodes (I.P.M.C.). Un tel système présente des déformations de grande amplitude lorsqu'il est soumis à des différences de potentiel de quelques volts ; inversement, la flexion de la lame fait apparaître une différence de potentiel entre les électrodes. Il peut donc être utilisé comme capteur ou actionneur.

Lorsque le polyélectrolyte est saturé d'eau, il se dissocie quasi complètement, libérant des cations de petite taille ( $H^+$ ,  $Li^+$  ou  $Na^+$ ) ; les anions restent fixés sur le squelette du polymère. Lorsqu'un champ électrique est appliqué perpendiculairement aux électrodes, les cations se déplacent vers l'électrode négative (cathode), entraînant avec eux le solvant par un phénomène d'osmose. Ceci provoque un gonflement du polymère au voisinage de la cathode et une diminution de volume du côté opposé. Il en résulte un fléchissement de la lame vers l'anode. Une lame de 200  $\mu m$  d'épaisseur de quelques centimètres de long fléchit ainsi de quelques millimètres en une seconde sous l'action d'une différence de potentiel de quelques volts [1]. La modélisation de ce matériau doit donc prendre en compte les couplages entre phénomènes électriques, chimiques et mécaniques.

## 2 Modélisation

Notre modélisation est basée sur la thermomécanique des milieux continus. Les chaînes polymères chargées négativement sont assimilées à un milieu poreux déformable, homogène et isotrope. Ce milieu poreux est saturé d'une solution ionique constituée par l'eau et les cations. Le matériau apparaît donc comme la superposition de trois systèmes mobiles les uns par rapport aux autres : les cations, le solvant et le solide poreux. Les grandeurs physiques relatives à ces trois systèmes sont identifiées respectivement par les indices 1, 2 et 3, l'indice 4 étant relatif à la phase liquide (eau + cations) et l'absence d'indice au matériau complet. Les phases solide et liquide sont séparées par une interface d'épaisseur négligeable (indice  $i$ ). Les constituants 2, 3 et 4 sont assimilés à des milieux continus, de même que le matériau complet. Nous supposons en outre que la gravité et le champ et l'induction magnétiques sont négligeables.

### 2.1 Processus de moyenne

Nous avons utilisé un modèle à gros grains développé pour les mélanges à deux constituants [2, 3, 4, 5]. Les différentes grandeurs physiques sont tout d'abord définies à l'échelle microscopique. Cette échelle doit être suffisamment petite pour que le volume correspondant ne contienne qu'une seule phase, mais suffisamment grande pour légitimer l'hypothèse de milieu continu. A l'échelle macroscopique, on définit un volume élémentaire représentatif (V.E.R.) contenant les deux phases ; ce volume doit être suffisamment grand pour que les grandeurs relatives au matériau complet aient un sens, mais suffisamment petit pour que l'on puisse les considérer comme locales. Dans le cas du Nafion, l'échelle microscopique est de

l'ordre d'une centaine d'Angströms et l'échelle macroscopique de l'ordre du micron [6]. Pour chacune des phases 3 et 4, on définit une fonction de présence  $\chi_k(\vec{r}, t)$  de type Heaviside :

$$\chi_k = 1 \text{ si la phase } k \text{ occupe le point } \vec{r} \text{ au temps } t, \quad \chi_k = 0 \text{ sinon} \quad (1)$$

Les grandeurs physiques microscopiques sont repérées par un exposant <sup>0</sup>, les grandeurs macroscopiques sont sans exposant. Une grandeur physique macroscopique  $g_k$  est obtenue en calculant la moyenne statistique  $\langle \cdot \rangle_k$  sur le V.E.R. d'une grandeur microscopique  $g_k^0$  relative à la phase  $k$ . Nous supposons que cette moyenne est équivalente à une moyenne en volume (hypothèse d'ergodicité) et qu'elle commute avec les dérivées spatiales et temporelles [3, 5] :

$$g_k = \langle \chi_k g_k^0 \rangle = \phi_k \langle g_k^0 \rangle_k \quad (2)$$

où  $\phi_k = \langle \chi_k \rangle$  désigne la fraction volumique de la phase  $k$ . On remarquera que les grandeurs macroscopiques sont définies sur tout le matériau, alors que les grandeurs microscopiques ne sont définies que sur une phase. Une grandeur macroscopique  $g$  relative au matériau complet est obtenue par sommation des grandeurs macroscopiques relatives aux différentes phases et interfaces :

$$g = \sum_{k=3,4,i} g_k \quad (3)$$

## 2.2 Modélisation de l'interface

Dans la réalité, la zone de contact entre les deux phases a une certaine épaisseur et les grandeurs physiques extensives varient continûment d'une phase à l'autre. On peut remplacer cette réalité complexe par deux phases volumiques dont les paramètres microscopiques peuvent être considérés comme localement constants séparées par une surface de discontinuité  $\Sigma$  de position arbitraire. Soit  $\Omega$ , un cylindre de bases parallèles à  $\Sigma$  à cheval sur l'interface.  $\Omega$  est donc divisé en deux volumes  $\Omega_3$  et  $\Omega_4$  appartenant respectivement aux phases 3 et 4.

Les grandeurs continues décrivant la zone de contact seront repérées par un exposant <sup>0</sup> et pas d'indice. Une grandeur surfacique microscopique  $g_i^0$  attachée à l'interface peut être définie par :

$$g_i^0 = \lim_{\Sigma \rightarrow 0} \frac{1}{\Sigma} \left\{ \int_{\Omega} g^0 dv - \int_{\Omega_3} g_3^0 dv - \int_{\Omega_4} g_4^0 dv \right\} \quad (4)$$

La grandeur macroscopique correspondante est donnée par :

$$g_i = \langle g_i^0 \chi_i \rangle \quad (5)$$

où  $\chi_i = -\overrightarrow{grad} \chi_k \cdot \vec{n}_k$  désigne la fonction de présence de l'interface et  $\vec{n}_k$  la normale sortante de la phase  $k$ . La position de  $\Sigma$  est fixée de telle sorte que l'interface n'ait pas de masse volumique ( $\rho_i^0 = 0$ ). On suppose par ailleurs qu'il n'y a pas de flux de matière d'une phase dans l'autre, d'où :

$$\vec{V}_1^0 = \vec{V}_2^0 = \vec{V}_3^0 = \vec{V}_4^0 = \vec{V}_i^0 \quad (6)$$

où  $\vec{V}_k^0$  désigne la vitesse microscopique de la phase  $k$ . On négligera en outre les fluctuations de vitesses de tous les constituants et de l'interface à l'échelle du V.E.R.

## 2.3 Dérivées particulières et matérielles

Pour écrire les équations de bilan, il est nécessaire de calculer les variations d'une grandeur extensive  $g_k$  en suivant le mouvement de la phase correspondante. C'est ce que nous appellerons une dérivée particulière  $\frac{d_k}{dt}$  :

$$\frac{d_k g_k}{dt} = \frac{\partial g_k}{\partial t} + \overrightarrow{grad} g_k \cdot \overrightarrow{V}_k \quad (7)$$

Cette dérivée peut être définie à l'échelle microscopique ou macroscopique.

Les différentes phases ne se déplacent pas à la même vitesse. Pour calculer la variation d'une grandeur extensive  $g$  relative au matériau complet, nous définissons une dérivée en suivant le mouvement des différents constituants appelée dérivée matérielle [7, 8] :

$$\begin{aligned} \rho \frac{D}{Dt} \left( \frac{g}{\rho} \right) &= \rho \sum_k \frac{\rho_k}{\rho} \frac{d_k}{dt} \left( \frac{g_k}{\rho_k} \right) = \sum_{3,4,i} \frac{\partial g_k}{\partial t} + div \left( g_k \overrightarrow{V}_k \right) \\ \rho \frac{D}{Dt} \left( \frac{\overrightarrow{g}}{\rho} \right) &= \sum_{3,4,i} \frac{\partial \overrightarrow{g}_k}{\partial t} + div \left( \overrightarrow{g}_k \otimes \overrightarrow{V}_k \right) \end{aligned} \quad (8)$$

où  $\rho_k$  désigne la masse volumique de la phase  $k$  rapportée au volume du matériau complet. Cette dérivée n'a bien sûr de sens qu'à l'échelle microscopique. Elle ne doit pas être confondue avec la dérivée particulière  $\frac{d}{dt}$  en suivant la vitesse barycentrique  $\overrightarrow{V} = \sum_{k=3,4} \frac{\rho_k}{\rho} \overrightarrow{V}_k$  du matériau.

## 2.4 Equations de bilan

L'équation de bilan d'une grandeur extensive microscopique relative à la phase  $k$  de densité volumique  $g_k^0(\overrightarrow{x}, t)$  est de la forme :

$$\frac{\partial g_k^0}{\partial t} + div \left( g_k^0 \overrightarrow{V}_k^0 \right) = -div \overrightarrow{A}_k^0 + B_k^0 \quad (9)$$

où  $\overrightarrow{A}_k^0$  désigne le flux de  $g_k^0$  lié à des phénomènes autres que la convection et  $B_k^0$  la production volumique de  $g_k^0$  (terme source). A l'échelle macroscopique, cette équation devient :

$$\frac{\partial g_k}{\partial t} + div \left( g_k \overrightarrow{V}_k \right) = -div \overrightarrow{A}_k + B_k - \left\langle \overrightarrow{A}_k^0 \cdot \overrightarrow{n}_k \chi_i \right\rangle \quad (10)$$

où :

$$\overrightarrow{A}_k = \left\langle \chi_k \overrightarrow{A}_k^0 \right\rangle \quad B_k = \left\langle \chi_k B_k^0 \right\rangle \quad (11)$$

Pour une interface, l'équation de bilan s'écrit [4] :

$$\frac{\partial g_i^0}{\partial t} + div_s \left( g_i^0 \overrightarrow{V}_i^0 \right) = \sum_{3,4} \left[ g_k^0 \left( \overrightarrow{V}_k - \overrightarrow{V}_i^0 \right) \cdot \overrightarrow{n}_k + \overrightarrow{A}_k^0 \cdot \overrightarrow{n}_k \right] - div_s \overrightarrow{A}_i^0 + B_i^0 \quad (12)$$

où  $g_i^0$  est une grandeur surfacique.  $div_s$  désigne la divergence le long de l'interface,  $\overrightarrow{A}_i^0$  est le flux de  $g_i^0$  le long de l'interface lié à des phénomènes autres que la convection et  $B_i^0$  la production surfacique de  $g_i^0$ . A l'échelle macroscopique :

$$\frac{\partial g_i}{\partial t} + div \left( g_i \overrightarrow{V}_i \right) = \sum_{3,4} \left\langle \chi_i \overrightarrow{A}_k^0 \cdot \overrightarrow{n}_k \right\rangle - div \overrightarrow{A}_i + B_i \quad (13)$$

On notera que  $g_i$ ,  $\vec{A}_i$  et  $B_i$  sont des grandeurs volumiques.

Pour le matériau complet, on obtient par sommation :

$$\rho \frac{D}{Dt} \left( \frac{g}{\rho} \right) = -div \vec{A} + B \quad (14)$$

où :

$$\vec{A} = \sum_{3,4,i} \vec{A}_k \quad B = \sum_{3,4,i} B_k \quad (15)$$

### 3 Equations de conservation

#### 3.1 Conservation de la masse

L'obtention de ces équations est détaillée dans [9]. La conservation de la masse s'écrit pour chacune des phases et pour le matériau complet :

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + div(\rho_k \vec{V}_k) = 0 \quad (k = 2, 3) \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + div(\rho \vec{V}) = 0 \quad (16)$$

avec :

$$\rho_1 = \phi_4 C M_1 \quad \rho_k = \phi_k \rho_k^0 \quad (k = 2, 3) \quad \rho_4 = \rho_2 + \phi_4 C M_1 \quad (17)$$

$M_k$  désigne la masse molaire et  $C$  la concentration en cations relative au volume de la solution. On suppose les fluctuations de  $C$  négligeables sur le V.E.R..

#### 3.2 Equations électriques

L'équation de conservation de la charge électrique s'écrit :

$$div \vec{I} + \frac{\partial \rho Z}{\partial t} = 0 \quad (18)$$

où :

$$\rho Z = \sum_{3,4} \rho_k Z_k + Z_i \quad \vec{I}_3 = \rho_3 Z_3 \vec{V}_3 \quad \vec{I}_4 = \rho_1 Z_1 \vec{V}_1 \quad (19)$$

$Z_k$  désigne la charge électrique massique et  $\vec{I}_k$  la densité volumique de courant de la phase  $k$ ;  $Z_i$  est la densité surfacique de charges de l'interface. Le champ électrique  $\vec{E}_k^0$  et l'induction électrique  $\vec{D}_k^0$  vérifient les équations de Maxwell et leurs conditions aux limites. On admet que les fluctuations du champ électrique à l'échelle du V.E.R. sont négligeables et qu'il a même valeur dans toutes les phases. On en déduit que le polymère se comporte comme un milieu diélectrique linéaire, homogène et isotrope :

$$\vec{rot} \vec{E} = \vec{0} \quad div \vec{D} = \rho Z \quad \vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad (20)$$

où la permittivité diélectrique  $\varepsilon$  de la phase  $k$  s'écrit :

$$\varepsilon = \sum_{3,4} \phi_k \langle \varepsilon_k^0 \rangle_k \quad (21)$$

### 3.3 Bilan de la quantité de mouvement

La seule force volumique appliquée est la force électrique. Pour le matériau complet :

$$\rho \frac{D\vec{V}}{Dt} = \overrightarrow{div} \underline{\sigma} + \rho Z \vec{E} \quad (22)$$

On vérifie que  $\underline{\sigma}$ , tenseur des contraintes du matériau global, est symétrique et qu'en l'absence de forces extérieures, la quantité de mouvement se conserve.

### 3.4 Equations de bilan d'énergie

Les deux phases peuvent être assimilées à des milieux linéaires isotropes non dissipatifs. Le théorème de Poynting prend alors la forme intégrale suivante si aucune charge ne sort du volume  $\Omega$  de frontière  $\partial\Omega$  [10] :

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} \frac{1}{2} (\vec{E} \cdot \vec{D} + \vec{B} \cdot \vec{H}) dv = - \oint_{\partial\Omega} (\vec{E} \wedge \vec{H}) \cdot \vec{n} ds - \int_{\Omega} \vec{E} \cdot \vec{I} dv \quad (23)$$

Le membre de gauche représente la variation de l'énergie potentielle du domaine  $\Omega$  en suivant le mouvement des charges. Pour le matériau complet l'énergie potentielle  $E_p = \frac{1}{2} \vec{D} \cdot \vec{E}$  vérifie :

$$\rho \frac{D}{Dt} \left( \frac{E_p}{\rho} \right) = - \vec{E} \cdot \vec{I} \quad (24)$$

Les vitesses relatives des différentes phases  $\vec{V}_k - \vec{V}$  sont petites par rapport aux vitesses  $\vec{V}_k$  mesurées dans le référentiel du laboratoire ; dans l'expérience évoquée précédemment pour le Nafion, on obtient ainsi des vitesses relatives de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-4} m s^{-1}$  et des vitesses absolues voisines de  $4 \cdot 10^{-3} m s^{-1}$ . En première approximation, on peut donc identifier l'énergie cinétique du matériau complet  $E_c = \frac{1}{2} \rho V^2$  et la somme des énergies cinétiques des constituants  $\sum_{3,4} \frac{1}{2} \rho_k V_k^2$ . L'équation de bilan de l'énergie cinétique se déduit de l'équation de bilan de la quantité de mouvement et s'écrit, pour le matériau complet :

$$\rho \frac{D}{Dt} \left( \frac{E_c}{\rho} \right) = \sum_{3,4} \left[ div (\underline{\sigma}_k \cdot \vec{V}_k) - \underline{\sigma}_k : \underline{grad} \vec{V}_k \right] + (\vec{I} - \vec{i}) \cdot \vec{E} \quad (25)$$

où :

$$\vec{i} = \vec{I} - \sum_{k=3,4} (\rho_k Z_k \vec{V}_k) - Z_i \vec{V}_i \quad (26)$$

est le courant de diffusion des cations dans la solution.

L'équation de conservation de l'énergie totale  $E$  s'écrit :

$$\rho \frac{D}{Dt} \left( \frac{E}{\rho} \right) = div \left( \sum_{k=3,4} \underline{\sigma}_k \cdot \vec{V}_k \right) - div \vec{Q} \quad (27)$$

où  $\vec{Q}$  désigne le flux de chaleur par conduction.

L'énergie interne  $U$  s'obtient par différence entre les énergies totale, potentielle et cinétique :

$$\rho \frac{D}{Dt} \left( \frac{U}{\rho} \right) = \sum_{3,4} \left( \underline{\sigma}_k : \underline{grad} \vec{V}_k \right) + \vec{i} \cdot \vec{E} - \text{div} \vec{Q} \quad (28)$$

avec  $U = E - E_c - E_p$ . On peut également écrire cette équation en utilisant la dérivée en suivant le mouvement du barycentre des constituants du système :

$$\rho \frac{d}{dt} \left( \frac{U}{\rho} \right) = \underline{\sigma} : \underline{grad} \vec{V} + \vec{i}' \cdot \vec{E} - \text{div} \vec{Q}' \quad (29)$$

où :

$$\begin{aligned} \vec{i}' &= \vec{I} - \rho Z \vec{V} \simeq \sum_{k=1,3} \rho_k Z_k (\vec{V}_k - \vec{V}) \\ \vec{Q}' &= \vec{Q} - \sum_{k=3,4} U_k (\vec{V} - \vec{V}_k) - \sum_{k=3,4} \underline{\sigma}_k \cdot (\vec{V}_k - \vec{V}) \end{aligned} \quad (30)$$

On peut résumer les échanges d'énergies grâce au tableau suivant :

	flux	$E_c \longleftrightarrow E_p$	$U \longleftrightarrow E_p$	$E_c \longleftrightarrow U$
$E_p$		$-\left(\vec{I} - \vec{i}\right) \cdot \vec{E}$	$-\vec{i} \cdot \vec{E}$	
$E_c$	$\sum_{3,4} \underline{\sigma}_k \cdot \vec{V}_k$	$+\left(\vec{I} - \vec{i}\right) \cdot \vec{E}$		$-\sum_{3,4} \underline{\sigma}_k : \underline{grad} \vec{V}_k$
$U$	$-\vec{Q}$		$+\vec{i} \cdot \vec{E}$	$+\sum_{3,4} \left( \underline{\sigma}_k : \underline{grad} \vec{V}_k \right)$
$E$	$\sum_{3,4} \underline{\sigma}_k \cdot \vec{V}_k - \vec{Q}$			

Le flux d'énergie cinétique est égal au travail des forces de contact, le flux d'énergie interne est le flux de chaleur et le flux d'énergie totale est la somme des deux ; on vérifie qu'il n'y a pas de terme source dans cette dernière équation.  $\left(\vec{I} - \vec{i}\right) \cdot \vec{E}$  est le travail des forces électriques et correspond à une conversion d'énergie potentielle en énergie cinétique.  $\vec{i} \cdot \vec{E}$  représente l'énergie potentielle convertie en chaleur par effet Joule.  $\sum_{3,4} \left( \underline{\sigma}_k : \underline{grad} \vec{V}_k \right)$  traduit la dissipation visqueuse, c'est à dire la conversion d'énergie cinétique en chaleur.

### 3.5 Equation de bilan d'entropie

L'équation de bilan de l'entropie volumique  $S$  s'écrit :

$$\rho \frac{D}{Dt} \left( \frac{S}{\rho} \right) = s - \text{div} \vec{\Sigma} \quad (32)$$

où  $\vec{\Sigma}$  et  $s$  désignent respectivement le flux et la création d'entropie. Dans le référentiel barycentrique, cette équation devient :

$$\rho \frac{d}{dt} \left( \frac{S}{\rho} \right) = s - \text{div} \vec{\Sigma}' \quad (33)$$

où :

$$\vec{\Sigma}' = \vec{\Sigma} - \sum_{k=3,4} S_k (\vec{V} - \vec{V}_k) \quad (34)$$

## 4 Fonction de dissipation

### 4.1 Relations thermodynamiques

La relation de Gibbs s'écrit pour les phases solide et liquide [11] :

$$\begin{aligned} \rho_3^0 \frac{d^0}{dt} \left( \frac{U_3^0}{\rho_3^0} \right) &= p_3^0 \frac{1}{\rho_3^0} \frac{d^0 \rho_3^0}{dt} + \underline{\sigma}_3^{0es} : \frac{d^0 \underline{\varepsilon}_3^{0s}}{dt} + \rho_3^0 T_3^0 \frac{d^0}{dt} \left( \frac{S_3^0}{\rho_3^0} \right) \\ \frac{d^0}{dt} \left( \frac{U_4^0}{\rho_4^0} \right) &= T_4^0 \frac{d^0}{dt} \left( \frac{S_4^0}{\rho_4^0} \right) - p_4^0 \frac{d^0}{dt} \left( \frac{1}{\rho_4^0} \right) + \sum_{k=1,2} \mu_k^0 \frac{d^0}{dt} \left( \frac{\rho_k'}{\rho_4^0} \right) \end{aligned} \quad (35)$$

où  $T_k^0$  désigne la température absolue,  $\underline{\varepsilon}_3^0$  et  $\underline{\sigma}_3^{0e}$  les tenseurs des déformations et des contraintes d'équilibre du solide.  $\underline{\varepsilon}_3^{0s}$  et  $\underline{\sigma}_3^{0es}$  sont les parties symétriques de traces nulles de ces mêmes tenseurs. La pression  $p_3^0$  du solide est définie à partir du tenseur des contraintes et vérifie la relation d'Euler, de même que celle du liquide :

$$\begin{aligned} p_3^0 &= -\frac{1}{3} \text{tr} \left( \underline{\sigma}_3^{0e} \right) = T_3^0 S_3^0 - U_3^0 + \mu_3^0 \rho_3^0 \\ U_4^0 - T_4^0 S_4^0 + p_4^0 &= \sum_{k=1,2} \mu_k^0 \rho_k' \end{aligned} \quad (36)$$

où  $\mu_k^0$  est le potentiel chimique massique du constituant  $k$ .  $\rho_k'$  désigne la masse volumique des constituants rapportée au volume de la solution :

$$\frac{\rho_k'}{\rho_4^0} = \frac{\rho_k}{\rho_4} \quad \rho_1' = CM_1 \quad \rho_2' = \frac{\rho_2^0 \phi_2}{\phi_4} \quad (37)$$

On peut raisonnablement supposer que les fluctuations des grandeurs intensives (pressions, températures, potentiels chimiques), des tenseurs des déformations  $\underline{\varepsilon}_3^0$  et des contraintes d'équilibre  $\underline{\sigma}_3^{0e}$  sont négligeables à l'échelle du V.E.R.. Si l'on fait de plus l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local, il vient :

$$\begin{aligned} p &= p_3 = p_4 = p_3^0 = p_4^0 \\ T &= T_3 = T_4 = T_i = T_3^0 = T_4^0 \end{aligned} \quad (38)$$

Cette hypothèse suppose entre autres que l'équilibre thermique s'établit suffisamment rapidement. Si les déformations du solide sont petites, on obtient les relations de Gibbs, d'Euler et de Gibbs-Duhem du matériau global :

$$\begin{aligned} T \frac{D}{Dt} \left( \frac{S}{\rho} \right) &= \frac{D}{Dt} \left( \frac{U}{\rho} \right) + p \frac{D}{Dt} \left( \frac{1}{\rho} \right) - \frac{1}{\rho} \underline{\sigma}_3^{es} : \frac{d_3 \underline{\varepsilon}_3^s}{dt} - \sum_{1,2} \mu_k \frac{\rho_k}{\rho} \frac{d_4}{dt} \left( \frac{\rho_k}{\rho_4} \right) \\ p &= TS - U + \sum_{k=1,2,3} \mu_k \rho_k \\ \frac{dp}{dt} &= S \frac{dT}{dt} + \sum_{k=1,2,3} \rho_k \frac{d\mu_k}{dt} - \underline{\sigma}^{es} : \underline{\text{grad}} \vec{V} \end{aligned} \quad (39)$$

La relation de Gibbs peut également s'écrire dans le référentiel barycentrique :

$$T \frac{d}{dt} \left( \frac{S}{\rho} \right) = \frac{d}{dt} \left( \frac{U}{\rho} \right) + p \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{\rho} \right) - \sum_{k=1,2,3} \mu_k \frac{d}{dt} \left( \frac{\rho_k}{\rho} \right) - \frac{1}{\rho} \underline{\sigma}^{es} : \underline{\text{grad}} \vec{V} \quad (40)$$



## 4.2 Forces et flux généralisés

Le tenseur des contraintes est l'addition du tenseur des contraintes d'équilibre  $\underline{\sigma}^e$  et du tenseur des contraintes visqueuses  $\underline{\sigma}^v$ , cette seconde partie étant nulle à l'équilibre :

$$\underline{\sigma} = \underline{\sigma}^e + \underline{\sigma}^v = -p\underline{1} + \underline{\sigma}^{e,s} + \underline{\sigma}^v \quad (41)$$

En combinant les bilans d'énergie interne (29) et d'entropie (33) avec la relation de Gibbs (40), on peut identifier la création et le flux d'entropie :

$$\begin{aligned} s &= \frac{\underline{\sigma}^v : \underline{grad} \vec{V}}{T} + \frac{\vec{i} \cdot \vec{E}}{T} - \vec{Q}' \cdot \frac{\underline{grad} T}{T^2} + \sum_{k=1,2,3} \rho_k (\vec{V} - \vec{V}_k) \cdot \underline{grad} \frac{\mu_k}{T} \\ \vec{\Sigma}' &= \frac{\vec{Q}'}{T} + \sum_{k=1,2,3} \frac{\mu_k \rho_k}{T} (\vec{V} - \vec{V}_k) \end{aligned} \quad (42)$$

Introduisons dans  $s$  les flux de diffusion de masse des cations dans la solution  $\vec{J}_1$  et de la solution dans le solide  $\vec{J}_4$  :

$$\vec{J}_1 = \rho_1 (\vec{V}_1 - \vec{V}_2) \quad \vec{J}_4 = \rho_4 (\vec{V}_4 - \vec{V}_3) \quad (43)$$

Ces deux flux sont linéairement indépendants. On identifie un flux scalaire, trois flux vectoriels et un flux tensoriel ainsi que les forces généralisées associées :

Flux	Forces
$\frac{1}{3} tr \underline{\sigma}^v$	$\frac{1}{T} div \vec{V}$
$\vec{Q}'$	$\underline{grad} \frac{1}{T}$
$\vec{J}_1$	$\frac{\rho_2}{\rho_4} \left[ \frac{1}{T} Z_1 \vec{E} - \underline{grad} \frac{\mu_1}{T} + \underline{grad} \frac{\mu_2}{T} \right]$
$\vec{J}_4$	$\frac{\rho_3}{\rho} \left[ \frac{1}{T} \left( \frac{\rho_1}{\rho_4} Z_1 - Z_3 \right) \vec{E} - \frac{\rho_1}{\rho_4} \underline{grad} \frac{\mu_1}{T} - \frac{\rho_2}{\rho_4} \underline{grad} \frac{\mu_2}{T} + \underline{grad} \frac{\mu_3}{T} \right]$
$\underline{\sigma}^{v,s}$	$\frac{1}{T} \underline{grad} \vec{V}^s$

(44)

## 5 Equations constitutives

### 5.1 Loi rhéologique

Le milieu est isotrope. D'après le principe de Curie, il ne peut donc pas y avoir de couplage entre des forces et des flux d'ordres tensoriels différents [11]. Compte tenu de la symétrie du tenseur  $\underline{\sigma}^{v,s}$ , les flux scalaire et tensoriel d'ordre 2 s'écrivent donc :

$$\begin{aligned} \frac{1}{3} tr (\underline{\sigma}^v) &= \frac{L_1}{T} div \vec{V} \\ \underline{\sigma}^{v,s} &= \frac{L_2}{T} \underline{grad} \vec{V}^s \end{aligned} \quad (45)$$

où  $L_1$  et  $L_2$  sont deux coefficients phénoménologiques scalaires.  $\underline{grad} \vec{V}^s$  désigne la partie symétrique sans trace du tenseur  $\underline{grad} \vec{V}$ . En supposant que le tenseur des contraintes d'équilibre vérifie la loi de Hooke, on obtient :

$$\underline{\sigma} = \lambda (tr \underline{\varepsilon}) \underline{1} + 2G \underline{\varepsilon} + \frac{L_1'}{T} (tr \underline{\dot{\varepsilon}}) \underline{1} + \frac{L_2'}{T} \underline{\dot{\varepsilon}} \quad (46)$$

où  $L'_1 = L_1 - \frac{L_2}{3}$  ;  $\lambda$  est le premier coefficient de Lamé,  $G$  le module de cisaillement et  $\underline{\varepsilon}$  le tenseur des déformations du matériau complet. Si la phase liquide est un fluide newtonien et stokésien, la pression vérifie :

$$p = -\frac{1}{3} \text{tr}(\underline{\sigma}^e) = \left( \lambda + \frac{2}{3}G \right) \text{tr}\underline{\varepsilon} \quad (47)$$

La loi rhéologique obtenue s'identifie avec un modèle de Kelvin -Voigt de coefficients viscoélastiques  $\lambda_v$  et  $\mu_v$  :

$$\lambda_v \equiv \frac{L'_1}{T} \quad 2\mu_v \equiv \frac{L_2}{T} \quad (48)$$

Les différents coefficients peuvent être estimés en se basant sur le cas du Nafion saturé en eau, bien documenté dans la littérature. On obtient les ordres de grandeur suivants [12, 13, 14] :

$$G \sim 4.5 \cdot 10^7 \text{ Pa} \quad \lambda \sim 3 \cdot 10^8 \text{ Pa} \quad E \sim 1.3 \cdot 10^8 \text{ Pa} \quad \nu \sim 0.435 \quad (49)$$

où  $E$  désigne le module d'Young et  $\nu$  le coefficient de Poisson. Le temps de relaxation en traction est de l'ordre de  $15 \text{ s}$  [12, 15, 16] et il est proche de celui en relaxation en cisaillement [17]. Les coefficients viscoélastiques peuvent être déduits d'essais de traction [12, 13, 16] et des temps de relaxation :

$$\lambda_v \sim 7 \cdot 10^8 \text{ Pa s} \quad \mu_v \sim 10^8 \text{ Pa s} \quad (50)$$

On en déduit :

$$L'_1 \sim 2.1 \cdot 10^{11} \text{ Pa s K} \quad L_2 \sim 6 \cdot 10^{10} \text{ Pa s K} \quad (51)$$

Ces coefficients dépendent fortement de la température, qui est ici assez proche de la température de transition vitreuse.

## 5.2 Loi de Fourier généralisée

La première équation constitutive vectorielle s'écrit :

$$\begin{aligned} \vec{Q}' = & L_3 \overrightarrow{\text{grad}} \frac{1}{T} + L_4 \frac{\rho_2}{\rho_4} \left[ \frac{1}{T} Z_1 \vec{E} - \overrightarrow{\text{grad}} \frac{\mu_1}{T} + \overrightarrow{\text{grad}} \frac{\mu_2}{T} \right] \\ & + L_5 \frac{\rho_3}{\rho} \left[ \frac{1}{T} \left( \frac{\rho_1}{\rho_4} Z_1 - Z_3 \right) \vec{E} - \frac{\rho_1}{\rho_4} \overrightarrow{\text{grad}} \frac{\mu_1}{T} - \frac{\rho_2}{\rho_4} \overrightarrow{\text{grad}} \frac{\mu_2}{T} + \overrightarrow{\text{grad}} \frac{\mu_3}{T} \right] \end{aligned} \quad (52)$$

La phase liquide est une solution diluée d'électrolyte fort. D'après [18] :

$$\begin{aligned} \mu_1(T, p, x) & \simeq \mu_1^0(T, p) + \frac{RT}{M_1} \ln \left( C \frac{M_2}{\rho_2^0} \right) \\ \mu_2(T, p, x) & \simeq \mu_2^0(T, p) - \frac{RT}{\rho_2^0} C \\ \mu_3(T, p, x) & = \mu_3^0(T) \end{aligned} \quad (53)$$

où  $\mu_2^0$  et  $\mu_3^0$  désignent les potentiels chimiques du solide et du solvant pur et où  $\mu_1^0$  dépend du solvant et du soluté. Ces expressions permettent de calculer  $\overrightarrow{\text{grad}} \mu_k$  compte tenu des relations de Gibbs-Duhem des phases solide et liquide.

## 6 Discussion

### 6.1 Propriétés physiques du Nafion

Nous allons approximer les deux autres relations vectorielles en nous limitant au cas isotherme et en nous basant sur le cas du Nafion [1, 19, 20, 21, 22]. On obtient les valeurs suivantes :

	Cations	Solvant	Solide
$M_k$ ( $kg\ mol^{-1}$ )	$10^{-2}$	$18\ 10^{-3}$	$10^2 - 10^3$
$\rho_k^0$ ( $kg\ m^{-3}$ )		$10^3$	$2.1\ 10^3$
$v_k$ ( $m^3\ mol^{-1}$ )	$\frac{M_1}{\rho_4^0} \sim 10^{-5}$	$18\ 10^{-6}$	
$\rho_k$ ( $kg\ m^{-3}$ )	$14$	$0.35\ 10^3$	$1.4\ 10^3$
$Z_k$ ( $C\ kg^{-1}$ )	$10^7$	$0$	$9\ 10^4$

où  $v_k$  est le volume molaire partiel du constituant  $k$ .  $C \sim 4\ 10^3\ mol\ m^{-3}$  et la viscosité dynamique de l'eau est  $\eta_2 = 10^{-3}\ Pa\ s$ . La masse équivalente du polymère ou masse de polymère par mole de sites ioniques vaut  $M_{eq} \sim 1.1\ kg\ eq^{-1}$ . On prendra en outre  $\phi_4 \sim 35\%$ ,  $T = 300\ K$  et  $\|\vec{E}\| \sim 10^4\ V\ m^{-1}$ . On en déduit  $\rho \sim 1.8\ 10^3\ kg\ m^{-3}$ . En première approximation, on peut donc considérer que :

$$Z_1 \gg Z_3 \quad \rho \sim \rho_2 \sim \rho_3 \gg \rho_1 \quad \rho_1 Z_1 \sim \rho_4 Z_3 \quad (54)$$

### 6.2 Equation de Nernst-Planck

Les coefficients phénoménologiques diagonaux sont généralement grands devant les coefficients non diagonaux :

$$L_6 \gtrsim L_7 \quad (55)$$

On en déduit :

$$\vec{J}_1 \simeq \frac{L_6 Z_1}{T} \vec{E} + \frac{1}{T} \left[ \frac{v_2}{M_2} \left( L_6 - \frac{\rho_3 L_7}{\rho} \right) - \frac{v_1 L_6}{M_1} \right] \overrightarrow{grad} p - \frac{R L_6}{M_1 C} \overrightarrow{grad} C \quad (56)$$

expression que l'on peut identifier avec la relation de Nernst-Planck [23] :

$$\vec{V}_1 = -\frac{D}{C} \left[ \overrightarrow{grad} C - \frac{Z_1 M_1 C}{RT} \vec{E} + \frac{C v_1}{RT} \left( 1 - \frac{M_1 v_2}{M_2 v_1} \right) \overrightarrow{grad} p \right] + \vec{V}_2 \quad (57)$$

$R = 8,314\ J\ K^{-1}$  est la constante universelle des gaz parfaits.  $D = \frac{R L_6}{M_1 \rho_1} \sim 2\ 10^{-9}\ m^2\ s^{-1}$  est le coefficient de diffusion de masse des cations [24]. On en déduit :

$$L_6 \sim 3,5\ 10^{-11}\ kg\ K\ s\ m^{-3} \quad L_7 \ll L_6 \quad (58)$$

On peut estimer les différents termes de l'équation. L'ordre de grandeur du gradient de concentration des cations peut être déduit de [1] et [25]. Le gradient de pression est de l'ordre de  $10^9 \text{ Pa m}^{-1}$ . D'où :

$$\begin{aligned} \left\| \overrightarrow{\text{grad}C} \right\| &\lesssim 10^8 \text{ mol m}^{-4} \\ \frac{M_1 C}{RT} Z_1 \left\| \overrightarrow{E} \right\| &\sim 1.6 \cdot 10^9 \text{ mol m}^{-4} \\ \frac{C v_1}{RT} \left( 1 - \frac{M_1 v_2}{M_2 v_1} \right) \left\| \overrightarrow{\text{grad}p} \right\| &\sim 1.1 \cdot 10^3 \text{ mol m}^{-4} \end{aligned} \quad (59)$$

Le champ électrique et la diffusion de masse sont donc les principaux responsables du déplacement des cations ; le gradient de pression a un effet négligeable.

### 6.3 Loi de Darcy généralisée

Compte tenu des hypothèses faites, le flux  $\overrightarrow{J}_4$  peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{J}_4 \simeq \frac{1}{T} \left[ L_7 Z_1 + L_8 \frac{\rho_3}{\rho} \left( \frac{\rho_1}{\rho_4} Z_1 - Z_3 \right) \right] \overrightarrow{E} - \frac{R}{M_1 C} L_7 \overrightarrow{\text{grad}C} \\ + \frac{1}{T} \left[ L_7 \left( \frac{v_2}{M_2} - \frac{v_1}{M_1} \right) - \frac{\rho_3 \phi_4}{\rho \rho_4} L_8 \right] \overrightarrow{\text{grad}p} \end{aligned} \quad (60)$$

En identifiant le terme de pression à la loi de Darcy, on obtient :

$$L_8 \sim \frac{KT}{\eta_2 \phi_4^2} \frac{\rho_2^2 \rho}{\rho_3} \sim 3.8 \cdot 10^{-5} \text{ kg s K m}^{-3} \gg L_7 \quad (61)$$

où  $K$  désigne la perméabilité intrinsèque de la phase solide et  $\eta_2$  la viscosité dynamique du solvant ; compte tenu de la taille des pores ( $100 \text{ \AA}$  ; [20]),  $K \sim 10^{-16} \text{ m}^2$ . Les ordres de grandeur des différents termes de l'équation sont les suivants :

$$\begin{aligned} \frac{K}{\eta_2 \phi_4} \left\| \overrightarrow{\text{grad}p} \right\| &\sim 2.8 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1} \\ \frac{K \rho_2^0}{\eta_2 \phi_4} \left( \frac{\rho_1}{\rho_4} Z_1 - Z_3 \right) \left\| \overrightarrow{E} \right\| &\sim 1.1 \text{ m s}^{-1} \\ \frac{R}{M_1 C \rho_4} L_8 \left\| \overrightarrow{\text{grad}C} \right\| &\ll 2 \cdot 10^{-6} \text{ m s}^{-1} \end{aligned} \quad (62)$$

La relation phénoménologique obtenue s'identifie avec une loi de Darcy généralisée :

$$\overrightarrow{V}_4 - \overrightarrow{V}_3 \simeq -\frac{K}{\eta_2 \phi_4} \left[ \overrightarrow{\text{grad}p} - \rho_4^0 (Z_4 - Z_3) \overrightarrow{E} \right] \quad (63)$$

Le second terme de cette expression traduit le mouvement de la solution sous l'action du champ électrique ; il s'agit donc d'un terme d'osmose. La distribution des cations est très hétérogène [25] : ils s'accumulent près de l'électrode négative où l'on peut écrire  $Z_4 \gg Z_3$ . L'équation constitutive obtenue coïncide alors avec celle de M.A. Biot [26]. Au voisinage de l'électrode négative,  $Z_4 \ll Z_3$  et l'on retrouve le résultat de Grimshaw et al [1, 27]. Au centre de la lame, les deux termes ont le même ordre de grandeur.

## 7 Conclusion

Nous avons modélisé le comportement d'un polymère électroactif ionique saturé d'eau de type Nafion. La présence d'eau provoque une dissociation quasi totale du polymère et la libération de cations de petite taille. Nous avons représenté ce milieu par la superposition de trois systèmes ayant des champs de

vitesse différents : les cations, le solvant et le solide assimilé à un milieu poreux déformable. Nous avons écrit les équations de bilan de la masse, de la quantité de mouvement, de l'énergie et de l'entropie et les équations de Maxwell pour chaque phase (solide et liquide) à l'échelle microscopique. Un processus de moyenne nous a permis d'en déduire les équations relatives au milieu complet à l'échelle macroscopique. L'écriture des relations thermodynamiques nous permet d'obtenir la fonction de dissipation du matériau.

Nous en avons déduit ses lois de comportement : une loi rhéologique de type Kelvin-Voigt, une loi de Fourier et une loi de Darcy généralisées et une équation de Nernst-Planck. Nous avons fait une évaluation des coefficients phénoménologiques et des différents termes de ces relations en fonction des paramètres physiques des constituants.

Nous envisageons maintenant de comparer les résultats fournis par ce modèle aux données expérimentales publiées dans la littérature. Une piste d'amélioration pourrait être de remplacer la loi rhéologique par un modèle de Zener, mieux adapté au comportement viscoélastique des polymères.

## 8 Notations

Les indices  $k = 1, 2, 3, 4, i$  désignent respectivement les cations, le solvant, le solide, la solution et l'interface. Les quantités non indicées sont relatives au matériau complet. L'exposant <sup>0</sup> indique une quantité à l'échelle microscopique, l'absence d'exposant correspond à l'échelle macroscopique. Les quantités microscopiques sont rapportées au volume de la phase correspondante, les quantités macroscopiques au volume du matériau complet. L'exposant <sup>s</sup> désigne la partie symétrique sans trace d'un tenseur du second ordre, et <sup>T</sup> sa transposée.

- $C$  : concentration molaire en cations (relative à la phase liquide) ;
- $D$  : coefficient de diffusion de masse des cations dans la phase liquide ;
- $\vec{D}$  ( $D_k^0$ ) : induction électrique ;
- $\vec{E}$  ( $E_k^0$ ) : champ électrique ;
- $E$  ( $E_c, E_p, U, U_k^0$ ) : énergie volumique totale (cinétique, potentielle, interne) ;
- $G, \lambda, E, \nu$  : coefficients élastiques ;
- $\vec{I}$  ( $I_k$ ) : densité volumique de courant ;
- $\vec{i}$  ( $i^j$ ) : courant électrique de diffusion ;
- $\vec{J}_k$  : flux de diffusion massique ;
- $K$  : perméabilité intrinsèque de la phase solide ;
- $L_i, L'_i$  : coefficients phénoménologiques ;
- $M_k$  : masse molaire du constituant  $k$  ;
- $\vec{n}_k$  : normale sortante de la phase  $k$  ;
- $p$  ( $p_k, p_k^0$ ) : pression ;
- $\vec{Q}$  ( $Q^j$ ) : flux de chaleur ;
- $s$  : production volumique d'entropie ;
- $S$  ( $S_k$ ) : entropie volumique ;
- $T$  ( $T_k, T_k^0$ ) : température absolue ;
- $v_k$  : volume molaire partiel du constituant  $k$  (relatif à la phase liquide) ;
- $\vec{V}$  ( $V_k, V_k^0$ ) : vitesse ;
- $Z$  ( $Z_k$ ) : charge électrique massique ;
- $\varepsilon$  ( $\varepsilon_k^0$ ) : permittivité diélectrique ;

$\underline{\varepsilon}$  ( $\varepsilon_k, \varepsilon_k^0$ ) : tenseur des déformations ;  
 $\eta_2$  : viscosité dynamique de l'eau ;  
 $\lambda_v, \mu_v$  : coefficients viscoélastiques ;  
 $\mu_k$  ( $\mu_k^0$ ) : potentiel chimique massique ;  
 $\rho$  ( $\rho_k, \rho'_k, \rho_k^0$ ) : masse volumique ;  
 $\underline{\sigma}$  ( $\underline{\sigma}^v, \underline{\sigma}^e, \underline{\sigma}_k, \underline{\sigma}_k^{0e}$ ) : tenseur des contraintes totales (dynamiques, d'équilibre) ;  
 $\vec{\Sigma}$  ( $\vec{\Sigma}'$ ) : flux d'entropie par conduction ;  
 $\phi_k$  : fraction volumique de la phase  $k$  ;  
 $\chi_k$  : fonction de présence de la phase  $k$  ;

## Références

- [1] Nemat-Nasser S., Li J., Electromechanical response of ionic polymers metal composites, *Journal of Applied Physics*, 87 (2000) 3321–3331
- [2] Nigmatulin R.I., Spatial averaging in the mechanics of heterogeneous and dispersed systems, *Int. J. Multiphase Flow*, 5 (1979) 353–385
- [3] Drew D.A., Mathematical modeling of two-phase flows, *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 15 (1983) 261–291
- [4] Ishii M., Hibiki T., *Thermo-fluid dynamics of two-phase flow*, Springer, New-York, 2006
- [5] Lhuillier D., A mean-field description of two-phase flows with phase changes, *Int. J. Multiphase Flows*, 29 (2003) 511–525
- [6] Gierke T.D., Munn G.E., Wilson F.C., The morphology in Nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle X-ray studies, *Journal of Polymer Science*, 19 (1981) 1687
- [7] Coussy O., *Mechanics of porous continua*, Wiley, Chichester, 1995
- [8] Biot M.A., Variational Lagrangian-thermodynamics of nonisothermal finite strain. Mechanics of porous solids and thermonuclear diffusion, *Int. J. Solids Structures*, 13 (1977) 579–597
- [9] Tixier M., Pouget J., Conservation laws of an electro-active polymer, *Continuum Mech. Thermodyn.* 26, 4 (2014) 465–481
- [10] Jackson J.D., *Classical electrodynamics*, John Wiley & sons, New-York, 1975
- [11] De Groot S. R., Mazur P., *Non-equilibrium thermodynamics*. North-Holland publishing company, Amsterdam, 1962
- [12] Silberstein M. N., Boyce M. C., Constitutive modeling of the rate, temperature, and hydration dependent deformation response of Nafion to monotonic and cyclic loading. *J. Power Sources*, 195 (2010) 5692–5706
- [13] Barclay Satterfield M., Benziger J. B., Viscoelastic Properties of Nafion at Elevated Temperature and Humidity. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, 47 (2009) 11–24
- [14] Bauer, F., Denneler S., Willert-Porada M., Influence of Temperature and Humidity on the Mechanical Properties of Nafion17 Polymer Electrolyte Membrane. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, 43 (2005) 786–795
- [15] Silberstein N.N., *Mechanics of Proton Exchange Membranes : Time, Temperature and Hydration Dependence of the Stress-Strain Behavior of Persulfonated Polytetrafluoroethylene*, Thesis, Massachusetts Institut of Technology, Cambridge, MA, 2008

- [16] Silberstein M. N., Pillai P. V., Boyce M. C., Biaxial elastic-viscoplastic behavior of Nafion membranes. *Polymer*, 52 (2011) 529–539
- [17] Combette P., Ernoult I., *Pysique des polymères*, Hermann, Paris, 2006
- [18] Diu B., Guthmann C., Lederer D., Roulet B., *Thermodynamique*, Hermann, Paris, 2007
- [19] Heitner-Wirguin C., Recent advances in perfluorinated ionomer membranes : structure, properties and applications. *J. Membrane Sci.*, 120 (1996) 1–33
- [20] Gebel G., Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution. *Polymer*, 41 (2000) 5829–5838
- [21] Cappadonia M., Erning J., Stimming U., Proton conduction of Nafion@ 117 membrane between 140 K and room temperature. *J. Electroanal. Chem.*, 376 (1994) 189–193
- [22] Choi P., Jalani N.H., Datta R., Thermodynamics and proton transport in Nafion I. Membrane swelling, sorption and ion-exchange equilibrium. *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) 84–89
- [23] Lakshminarayanaiah N., *Transport phenomena in membranes*. Academic Press, New-York, 1969
- [24] Zawodsinski T.A., Neeman M., Sillerud L.O. and Gottesfeld S., Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes. *J. Phys. Chem.-US* 95 (1991) 6040–6044
- [25] Nemat-Nasser S., Micro-mechanics of actuator of ionic polymer-metal composites *Journal of Applied Physics*, 92 (2002) 2899–2915
- [26] Biot M. A. : Theory of elasticity and consolidation for a porous anisotropic solid. *J. Appl. Phys.*, 26 2 (1955) 182–185
- [27] Grimshaw P.E., Nussbaum J.H., Grodzinsky A.J., Yarmush M.L. : Kinetics of electrically and chemically induced swelling in polyelectrolyte gels. *J. Chem. Phys.*, 93 6 (1990) 4462–4472