

Les mousses polymères appartiennent à la famille des mousses solides qui sont des matériaux polyvalents, largement utilisés dans un grand nombre d'applications telles que l'automobile, l'emballage, produits de sport, isolants thermiques et acoustiques ou l'ingénierie tissulaire. Composée de bulles d'air piégées dans un réseau continu solide, elles allient les propriétés du polymère avec ceux de la mousse pour créer un matériau intéressant et complexe. L'intégration d'une mousse dans un réseau de polymère permet non seulement d'utiliser la vaste gamme de propriétés intéressantes offertes par les polymères, mais permet aussi de profiter des propriétés avantageuses des mousses telles que la légèreté, la faible densité, la compressibilité et un rapport surface/volume grande surface élevé.

Ces matériaux sont au cœur des dernières applications de haute technologie grâce à leurs innombrables qualités, ce qui conduit en parallèle à un nombre croissant de questions fondamentales qui cherchent une meilleure compréhension de leurs propriétés.

En général, les propriétés des mousses polymères sont fortement liées à leur densité et leur structure (la taille des bulles, l'arrangement des bulles dans l'espace, la structure des cellules ouvertes ou fermées). Le contrôle des propriétés finales de ces mousses est donc régi par le contrôle de sa densité et sa structure. Les mousses de faible densité, par exemple, ont une bonne absorption d'énergie et sont donc utilisées dans la fabrication de rembourrage et d'emballage. La conductivité thermique se trouve réduite lorsque la taille des bulles diminue en raison de la suppression de la convection dans le gaz piégé à l'intérieur des bulles. Les mousses à cellules ouvertes ont un taux d'absorption élevé et sont utilisées comme des éponges.

Avoir une bonne maîtrise des propriétés de la mousse ne peut être obtenu qu'en contrôlant d'abord sa densité et sa structure. Dans cet esprit, les dernières décennies ont vu le développement d'une variété de techniques de formation de mousse. Cependant, la plupart de ces techniques sont complexes puisqu'elles combinent le moussage simultané et la solidification d'un mélange initialement liquide.

En parallèle, la compréhension des mousses liquides s'est considérablement développée au cours des 20 dernières années, en fournissant une description plus robuste de leurs propriétés physico-chimiques et structurales. Les scientifiques bénéficient actuellement d'un large éventail d'agents tensio-actifs (de bas poids moléculaire, des protéines, des polymères, particules, etc) pour créer des mousses stables à partir de divers liquides (y compris ceux non polaires). En particulier les mousses stabilisées par des particules peuvent être "superstable", ce qui se traduit par la stabilité de la structure de la mousse durant plusieurs mois. En outre, les scientifiques ont mis au point un grand nombre de techniques de moussage qui fournissent un excellent contrôle sur la taille des bulles et les distributions de la taille des bulles. La taille des bulles varient entre quelques dizaines de micromètres à plusieurs millimètres (et même mètres. Par ailleurs, il est maintenant très bien compris comment les bulles s'organisent ensemble au sein des mousses liquides, c'est à dire la façon

dont le contenu liquide, la distribution de la taille des bulles et la structure de la mousse sont liés.

Afin de tirer profit de cette expertise sur les mousses liquides, il est souhaitable de développer des techniques où les mousses solides sont générées essentiellement suivant un processus à deux étapes dans lequel une mousse liquide suffisamment stable ayant des propriétés bien contrôlées est générée dans une première étape, puis solidifiée. Ces deux étapes peuvent être complètement séparés par le choix d'un mécanisme de solidification qui est initié extérieurement à un moment souhaité (UV, température ...). Ou, le moussage et le début de solidification peut se produire simultanément, mais les temps de production de mousse et la solidification ont besoin d'être identifiés, afin de faire en sorte que la mousse désirée peut être créée à l'état liquide, c'est à dire avant que la solidification bloque la circulation du liquide et des bulles. Avec une telle approche, la production des mousses solides peut être divisé en un certain nombre de sous-tâches qui peuvent être contrôlées et optimisées séparément. Le passage de l'état liquide à l'état solide est essentiellement composé de trois étapes principales: la production de la mousse, le mélange des réactifs et la solidification de la mousse. Ce dernier nécessite l'optimisation de la stabilité de la mousse et des paramètres expérimentaux tels que le choix du temps de moussage et de solidification. En outre, une bonne homogénéité de la mousse polymère appelle à un bon mélange des différents réactifs impliqués dans la formulation de la mousse et de la polymérisation.

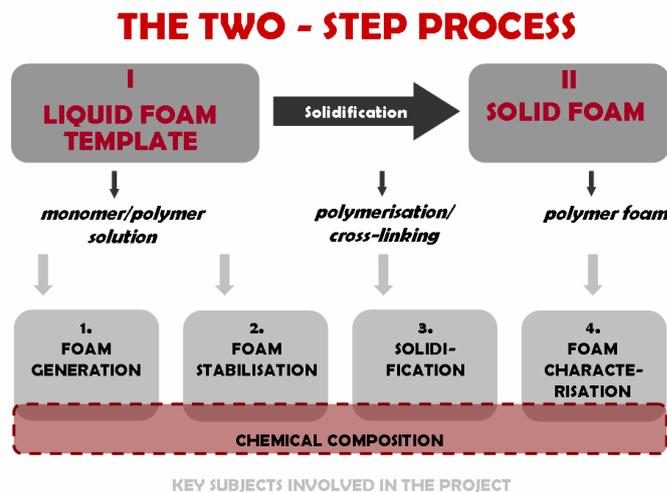


Figure 1: Les étapes de travail de notre étude. Un procédé à deux étapes est utilisé pour générer un modèle initial de mousse liquide qui est ensuite solidifié.

Le passage de l'état liquide à l'état solide est essentiellement composé de trois étapes principales: la production de la mousse, le mélange des réactifs et la solidification de la mousse. Ce dernier nécessite l'optimisation de la stabilité de la mousse et des paramètres expérimentaux tels que le choix du temps de moussage et de solidification. En outre, une bonne homogénéité de la mousse polymère appelle à un bon mélange des différents réactifs impliqués dans la formulation de la mousse et de la polymérisation.

Le mélange consiste à mélanger les différents produits chimiques nécessaires à la production de la mousse solide finale tels que: les agents tensio-actifs, les agents de réticulation, et le catalyseur. Cette étape peut être effectuée avant ou pendant le moussage.

Une illustration des avantages de cette approche est donnée par la solidification de mousses liquides monodisperses générées à l'aide de la technique millifluidique. Dans une telle mousse, des bulles de volume égal, s'auto-organisent sous l'effet de la gravité et du confinement pour former des structures cristallines. Ainsi, les mousses monodisperses permettent d'avoir un contrôle simultanément sur la taille et la distribution des bulles du matériau poreux final, ce qui donne lieu à une meilleure compréhension de la corrélation entre sa structure et ses propriétés.

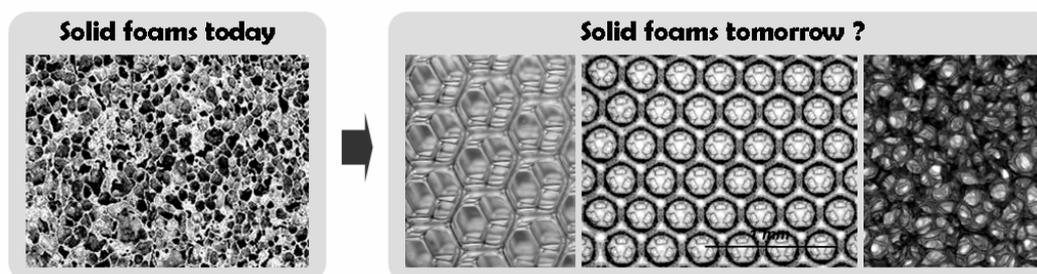


Figure 2: La compréhension actuelle des mousses liquides équilibre constitue une source féconde pour le développement de techniques qui fournissent un degré important de contrôle sur les propriétés structurales des matériaux poreux.

L'objectif de cette étude est donc de mettre en place des techniques appropriées pour la production contrôlée de mousses polymères monodisperses. En tant que telles, nos investigations viennent se joindre à de nombreuses autres, qui tentent de relier les défis du monde industriel et l'approche académique exploratoire. En particulier, cette étude vise à d'explorer le nouveau spectre de propriétés, que des mousses polymère offrent lorsque l'on y introduit une structure ordonnée et de démontrer la faisabilité de l'approche à deux étapes pour différentes classes de polymères (hydrogel, polymère super-absorbant et polyuréthane).

Plus précisément, les trois systèmes étudiés dans cette thèse sont les suivants:

1. Chitosan un biopolymère largement utilisé pour de nombreuses applications telles que les applications médicales, l'ingénierie tissulaire et la délivrance de principes actifs.

2. Polymère Superabsorbant synthétique (SAP), qui est connu pour sa capacité à absorber, jusqu'à 100 fois son propre poids d'eau. Il est largement utilisé dans les couches jetables, le traitement des sols, ou LE contrôle d'humidité.

3. Polyuréthane (PU), l'un des polymères les plus utilisés dans diverses applications, y compris l'automobile, l'isolation thermique et acoustique.

La motivation de cette étude est différente pour chaque polymère:

Dans le cas du chitosane, la production de structure poreuse très contrôlée à partir de l'hydrogel biocompatible et biodégradable propose un nouveau matériau pour la culture cellulaire et l'échafaudage.

La préparation de mousses structurées dans un milieu superabsorbant augmente la qualité d'absorption du polymère en offrant une absorption rapide et homogène du liquide permettant ainsi d'améliorer les performances du matériau final.

L'exemple le plus prometteur des avantages de l'utilisation de cette technique est celui des mousses de polyuréthane monodisperses où une modification de la structure de la mousse conduit à un changement notable dans les propriétés mécaniques de la mousse finale.

Pour chaque système étudié, nous sommes partis de l'idée générale d'utiliser le processus en deux étapes pour la génération du polymère final que nous avons traduit en dispositifs expérimentaux, ce qui, dans certains cas, ont été entièrement construits par nous. Comme nous avons utilisé ces polymères pour la première fois, nous avons effectué une étude préliminaire d'optimisation et de faisabilité en vue de trouver les paramètres de travail les plus appropriés qui conviennent à chaque système.

Comme le montre la figure 1, notre recherche est divisée en quatre thèmes principaux:

1. Génération de la mousse à l'aide de technique millifluidique appropriée pour chaque système dans lequel des mousses hautement ordonnées sont produites. Parmi les défis de cette étape, on trouve le contrôle de la taille des bulles et la densité de la mousse (en particulier pour atteindre de faibles densités)

2. Stabilisation de la mousse qui vise à assurer sa stabilité pendant tout le processus de moussage et suffisamment longtemps après

3. Solidification de la mousse au cours de laquelle la réaction de polymérisation / réticulation se produit. Le point le plus complexe dans cette étape est le temps de solidification qui doit être choisi judicieusement (suffisamment long pour

permettre l'organisation des bulles, et suffisamment court pour figer la mousse avant sa déstabilisation).

4. Caractérisation de la mousse qui fournit des informations sur la structure et les propriétés des mousses solides finales et les relations entre elles. Cette étape n'a pas été réalisée pour tous les systèmes de polymères car elle nécessite, dans certains cas, des techniques expérimentales non disponibles dans notre laboratoire.

Ces quatre sujets sont étroitement liés, notamment à travers les questions de la formulation chimique.

La génération de ces mousses polymères structurées a été réalisée à l'aide d'un laboratoire sur puce qui permet le rétrécissement des dispositifs expérimentaux à l'échelle micro / millimétrique. Il permet également l'injection et le mélange divers ingrédients liquides et gazeux de la mousse.

On ajuste cette approche en fonction des exigences de chaque système de polymère, à savoir les techniques de mélange sont choisies en fonction des propriétés de chaque système (i.e, propriétés rhéologiques), et peut être échangé pour s'adapter aux propriétés des systèmes étudiés. Le réseau de canaux peut avoir principalement deux modèles (figure 3). Dans les premières conceptions, les solutions injectées sont d'abord mélangées, puis moussées, et dans la seconde, ces solutions sont d'abord moussées, puis mélangées. Le mélange des différentes solutions est assuré par le mouvement des bulles qui engendre un mouvement chaotique.

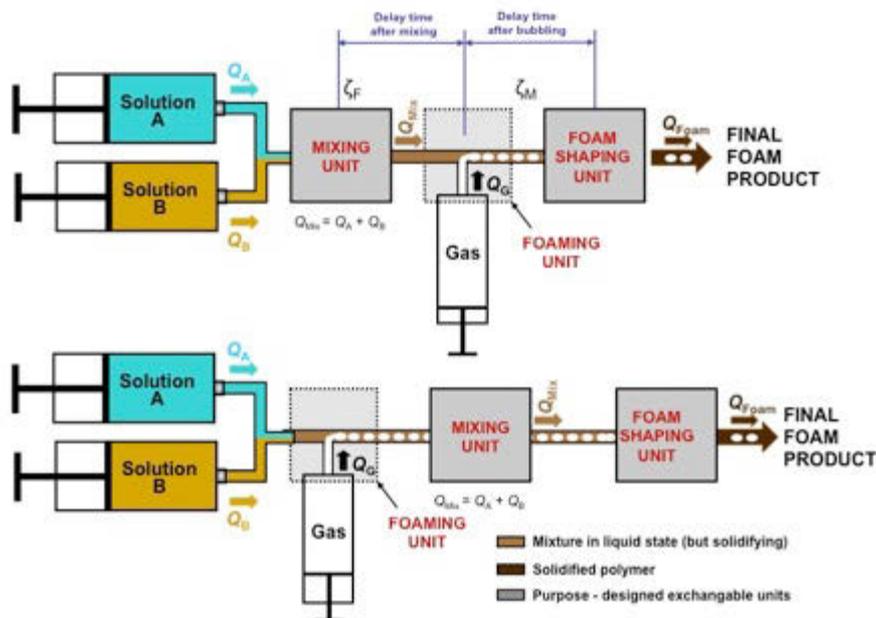


Figure 3: Lab-on-a-Chip conception des réseaux de canaux

Nous avons ainsi proposé un moyen approprié de générer des mousses monodisperses ordonnées en fonction des exigences de chaque système polymère étudié. Nous avons également fourni pour chaque système, les formulations chimiques appropriées, la manière la plus adaptée de la conception des géométries moussants et les paramètres les plus appropriés de travail. Dans le cas d'hydrogel et de mousses superabsorbantes, le travail a été arrêté dès que nous avons pu montrer comment obtenir des structures en mousse bien contrôlées alors que les enquêtes sur la relation structure-propriétés des mousses de polyuréthane ont été poursuivies. La figure 4 montre quelques mousses que nous avons produites à partir des trois polymères cités ci-dessus.

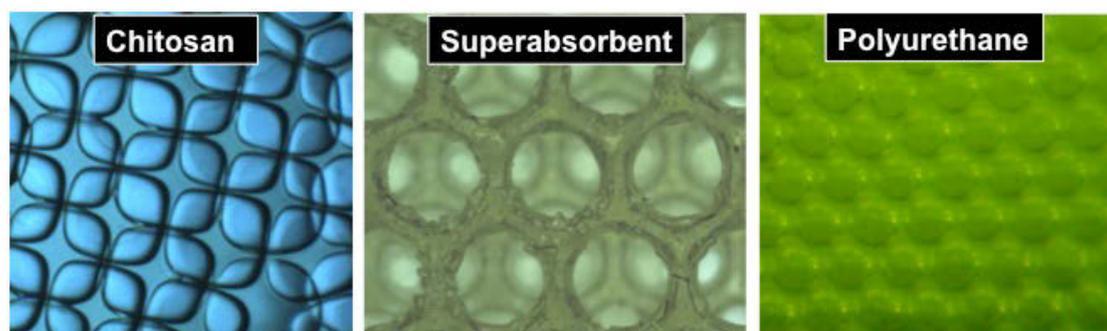


Figure 4 : Photos des mousses monodisperses générées à partir des trois polymères étudiés

Nous avons également démontré que, pour ces trois systèmes polymère, on peut maîtriser avec une grande précision la génération de mousses monodisperses en utilisant des techniques millifluidique. Celles-ci permettent de bien contrôler les propriétés des mousses en termes de taille des bulles, de la structure et de la densité - ce qui permet de contrôler et d'améliorer les propriétés de la mousse polymère final. Cela a été assuré par l'étalonnage de l'appareil millifluidique moussant qui permet d'obtenir une simple loi de puissance donnée par $D_B = D_c (Q_g / Q_l)^b$ qui relie le diamètre des bulles au rapport des débits de gas et de liquide selon une loi de puissance qui dépend du régime de moussage mis en jeu

et avec une constante de proportionnalité définie par le diamètre de la constriction de la géométrie millifluidique.

Cette technique s'est avérée reproductible. En conséquence, nous avons été en mesure de générer des mousses avec des tailles de bulles et des densités contrôlées en choisissant les paires appropriées de débits de gaz et de liquides, et en ajustant correctement la géométrie du dispositif millifluidique. Les tailles de bulles générées sont généralement de l'ordre de 0,3 à 1,5 mm et peuvent atteindre quelques dixièmes de micromètres. Travailler avec les petites bulles aidera à résoudre un problème fréquent: en raison de la grande différence de densité entre le liquide et le gaz, le drainage conduit facilement à des densités hétérogènes.

Nous avons observé différentes structures cristallines des bulles tels que rapportés dans la littérature. Les structures les plus récurrentes sont la FCC et la HCP. Ces structures sont obtenues à condition que le temps de solidification soit bien maîtrisé pour laisser aux bulles, qui sortent de l'appareil millifluidique, le temps de s'auto-organiser sous l'effet de la gravité et le confinement avant complète solidification. Même si nous n'avons pas effectué une étude systématique de la structure cristalline de nos mousses, la caractérisation optique des échantillons de mousses cristallines a démontré que ces structures pourraient être facilement obtenues par le procédé en deux étapes.

La séparation de notre travail en étapes indépendantes, qui ont été traduites, en sous-unités à l'intérieur du réseau de canaux du laboratoire sur puce utilisé pour la production des mousses cristallines s'est avérée très efficace. Cela a permis d'étudier chaque sous-unité de façon indépendante et a rendu plus facile l'ajustement du réseau de canaux en fonction des exigences de chaque système étudié.

Il a également été déduit que l'on doit travailler d'abord avec les mousses qui ont une fraction liquide de plus de 30% afin de s'assurer que les bulles restent sphériques et qu'elles peuvent glisser facilement l'une devant l'autre pour trouver leur emplacement optimal dans une structure hexagonale compacte. Dans le cas de la mousse sèche, le réarrangement des bulles voisines est énergétiquement trop coûteux et ne peut donc se produire spontanément. Des mousses ordonnées avec de faibles fractions liquides peuvent donc être obtenues soit en profitant du drainage qui permet au liquide de s'écouler spontanément sous l'effet de la gravité ou par l'application de gradients de pression.

Nous avons également montré que les mousses à haute fraction liquide semblent maintenir leurs cellules fermées lors de la solidification, tandis que celles qui ont des basses densités semblent subir une rupture du film qui entoure les bulles lors de la solidification de telle sorte que des trous sont créés entre les bulles, ce qui donne lieu à des mousses à cellules ouvertes.

De façon plus particulière, notre étude a montré que:

Dans le cas du chitosane, nous avons démontré la faisabilité de produire de smousses ordonnées avec des bulles de taille égale à partir d'hydrogel, qui sont largement utilisés pour des applications biomédicales. En particulier, les applications de mousses d'hydrogel pour échafaudages ou la culture 3D de bactéries demandent un contrôle précis sur l'architecture des pores.

La production de ces mousses gélifiées entraîne deux questions fondamentales particulièrement intéressantes: la première concerne la compréhension du fonctionnement d'un certain nombre de techniques de micro-fluidique ou milli-en cas des fluides non-Newtoniens. La seconde concerne la stabilité à long terme des matériaux poreux gélifiés. Par exemple, dans certains cas, nous n'avons pas pu définitivement «geler» les structures en mousse. Dans ces cas, le module élastique du réseau-gel n'a pas suffi à contrebalancer les différences de pression entre les bulles, d'où la coalescence des bulles.

La production de mousses à partir du polymère superabsorbant était une tentative pour démontrer l'universalité de notre technique de génération de mousse structurée. L'étude qualitative que nous avons réalisée a montré que les mousses ordonnées de SAP présentent des propriétés d'absorption meilleures. Même si nous n'avons pas eu le temps d'étudier en détail les mousses générées par SAP, on peut facilement imaginer les promesses que ces mousses structurées peuvent apporter aux différents matériaux SAP existants (en remplaçant par exemple les systèmes granulaires utilisés actuellement dans l'industrie par les SAP mousse). Le taux d'absorption de mousses SAP dépend fortement de la taille moyenne des bulles et du degré d'ouverture des cellules. Les deux peuvent être contrôlées avec une grande précision grâce à notre approche, qui fournit une partie considérable des connaissances fondamentales dans les processus d'absorption complexes de mousses SAP.

Dans le cas des mousses de polyuréthane, la structure de la mousse a été corrélée à la densité de celle-ci. Il a été en effet constaté que les mousses à basse densité ont tendance à avoir des cellules ouvertes et vice-versa. Cette question est d'un grand intérêt dans les deux champs académiques et industriels. Il a été en effet, l'objet de diverses études scientifiques au cours des cinq dernières décennies qui ont lié la structure à cellules ouvertes de la mousse de polyuréthane à beaucoup de phénomènes parmi lesquels il on trouve l'effet de la composition chimique du tensioactif utilisé et la formation de l'urée. Les recherches devraient donc se poursuivre d'une manière plus systématique en vue d'élucider les mécanismes sous-jacents à la formation des mousses à cellules ouvertes.

Nous avons également étudié quantitativement les propriétés mécaniques des mousses de polyuréthane et les avons corrélées à la structure des mousses correspondantes. Il a été constaté que le comportement général des courbes contrainte-déformation obtenues pour tous les échantillons de mousse sont similaires à celles trouvées dans la littérature. Nous avons validé l'effet de la densité de la mousse sur le comportement mécanique de la mousse (raccourcissement de la longueur du plateau et l'augmentation du module d'Young avec la densité) en utilisant nos données.

Les données de caractérisation mécanique correspondent bien à ce qui est prévu dans la littérature relative aux mousses élastiques: Pour les hautes densités, les mousses ont principalement des cellules fermées et le module de Young suit une loi de puissance (ρ^2) donnée par le carré de la densité. Pour les basses densités les bulles sont polyédrique et ont la plupart du temps une structure avec des films qui sont si minces que leur contribution aux propriétés mécaniques peuvent être négligées. Cela conduit à négliger la contribution de l'étirage du film dans la réponse mécanique et à nouveau une dépendance de la densité quadratique du module d'Young, mais avec un pré-facteur d'environ un ordre de grandeur inférieur à celui obtenu pour les hautes densités.

L'influence de la monodispersité sur le module de Young est négligeable puisque aucune différence significative entre les modules de Young pour les mousses monodisperse et polydisperse n'a été observée.

Ces résultats constituent **une première étape** dans les investigations sur le comportement mécanique des mousses de polyuréthane. L'étude de l'effet de monodispersité sur la réponse mécanique générale peut être d'un grand intérêt pour les questions à la fois académiques et industrielles.

En outre, l'exploration de l'effet de la composition chimique des mousses de polyuréthane sur les propriétés mécaniques devraient être effectuées à l'aide de polyols de différentes structures chimiques afin de modifier de façon drastique les propriétés des mousses de polyuréthane final.

La polyvalence de notre approche a été démontrée pour une gamme de matériaux, y compris les polymères et les gels de particules. Elle est facilement transférable à une large gamme de polymères et réticulants. En général, l'utilisation milli-ou techniques microfluidiques est très prometteuse pour la fabrication d'une large gamme de matériaux avec des propriétés bien contrôlées.

La mise à l'échelle industrielle de la technique millifluidic est d'un grand intérêt pour diverses applications, mais demeure très complexe. Le parallélisation reste le moyen le plus approprié et le plus simple pour générer des échantillons de mousse de grande taille.