



**HAL**  
open science

# Elaboration de mousses solides par émulsions hautement concentrées. Etude de la relation liant le comportement mécanique avec la structure mésoscopique et la nature physico-chimique

Charles Barrand

► **To cite this version:**

Charles Barrand. Elaboration de mousses solides par émulsions hautement concentrées. Etude de la relation liant le comportement mécanique avec la structure mésoscopique et la nature physico-chimique. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017. Français. NNT : 2017PA066388 . tel-01767011

**HAL Id: tel-01767011**

**<https://theses.hal.science/tel-01767011>**

Submitted on 15 Apr 2018

**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.

# Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale 397

*Science et Ingénierie de la Matière Molle - UMR 7615*

## **Elaboration de mousses solides par émulsions hautement concentrées**

*Etude de la relation liant le comportement mécanique avec la  
structure mésoscopique et la nature physico-chimique*

Par Charles Barrand

Thèse de doctorat de Physico-chimie des Matériaux

Dirigée par Christian Frétygny

Présentée et soutenue publiquement le 13/10/2017

Devant un jury composé de :

Jannick Duchet-Rumeau	Professeur	Rapportrice
Daniel Grande	Directeur de Recherche	Rapporteur
Véronique Schmitt	Directrice de Recherche	Examinatrice
Philippe Guégan	Professeur	Examineur
Christian Frétygny	Directeur de Recherche	Directeur de thèse
Nadège Pantoustier	Maître de Conférence	Co-Directrice de thèse



# Table des matières

Chapitre 1. Introduction .....	1
Chapitre 2. Contexte et état de l'art .....	5
I. Matériaux poreux.....	7
1. Définition.....	7
2. Propriétés des mousses solides et applications.....	8
a. Propriétés des mousses solides .....	8
b. Applications des matériaux poreux.....	10
3. Voies de synthèse des mousses solides polymères.....	11
a. Expansion d'un gaz .....	11
b. Séparation de phase.....	12
c. Utilisation d'un moule .....	13
4. Conclusion .....	15
II. Mousses solides élastomères .....	16
1. Mousses polyHIPES .....	16
a. Porosité à plusieurs échelles.....	17
b. Les deux types de polyHIPES.....	18
c. Familles de polyHIPES.....	19
2. Mousses élastomères .....	21
a. Polyuréthane.....	21
b. Silicone.....	23
3. Conclusion .....	24
Chapitre 3. Formulation de mousses élastomères .....	31
I. La synthèse de polyHIPES – Etat de l'art.....	34
1. Les émulsions et les HIPES.....	34
a. Les émulsions : définition .....	34
b. Les émulsions hautement concentrées : HIPES .....	35
c. Les mécanismes de déstabilisation des HIPES et les solutions pour les contrer .....	36

2.	Obtention de mousses solides à partir des HIPES .....	45
a.	HIPES : les ingrédients.....	45
b.	L'émulsification .....	46
c.	Polymérisation/réticulation de l'émulsion concentrée .....	46
d.	Obtention de la mousse polyHIPE.....	46
3.	Structure des polyHIPES .....	47
a.	Les paramètres d'émulsification .....	48
b.	La phase continue .....	49
c.	La phase dispersée .....	52
4.	Conclusion .....	54
II.	Synthèse de mousses polyHIPES élastomères - Résultats.....	56
1.	De l'émulsion au monolithe .....	56
a.	La démarche de synthèse des polyHIPES.....	56
b.	Etude de la taille des gouttes.....	61
c.	Obtention de polyHIPES élastomères.....	67
d.	Etude de la taille des pores.....	70
2.	Effondrement de mousses élastomères .....	78
3.	Conclusion .....	82
Chapitre 4. Comportement mécanique de polyHIPES élastomères .....		89
I.	Mécanique des mousses – Etat de l'art.....	92
1.	Mousses de polyHIPES .....	92
2.	Etudes du comportement des mousses par simulations et modèles .....	94
a.	Les simulations par éléments finis .....	94
b.	Modèle de Gibson et Ashby.....	96
3.	Conclusion .....	97
II.	Comportement de polyHIPES élastomères à base de méthacrylates d'alkyle - Résultats.....	99
1.	Présentation des essais mécaniques – choix des conditions expérimentales.....	99
a.	Module apparent et énergie de dissipation .....	99
b.	Recouvrance.....	102
2.	Etude de la partie élastique de mousses polyHIPES élastomères.....	104
a.	Module apparent : effet de la température de transition vitreuse $T_g$ .....	104

b.	Module apparent : effet de le taux de réticulation .....	105
c.	Module apparent : effet du diamètre des pores $d_p$ .....	110
3.	Etude de la dissipation .....	115
a.	Energie dissipée en fonction de la température de transition vitreuse $T_g$ .....	117
b.	Energie dissipée en fonction du taux de réticulation .....	118
c.	Energie dissipée en fonction du diamètre des pores $d_p$ .....	119
4.	Recouvrance .....	120
a.	Recouvrance en fonction du temps de maintien.....	121
b.	Recouvrance en fonction du taux de réticulation.....	121
c.	Recouvrance en fonction du diamètre des pores $d_p$ .....	124
5.	Modèles théoriques de recouvrance .....	128
a.	Modèle de Chasset et Thirion .....	128
b.	Loi de Chasset et Thirion adapté à notre système.....	129
c.	Modèle de Zener fractionnaire .....	131
d.	Comparaison des résultats issus du modèle de Zener fractionnaire à notre système.	134
6.	Conclusion .....	137
Chapitre 5.	Conclusion.....	145
Chapitre 6.	Annexes .....	147



### Chapitre 1. Introduction

Est-il possible de trouver un point commun entre une automobile, un bouchon de champagne, un matelas, une bouée de sauvetage, un os ou encore une éponge ? Tous ces matériaux naturels ou synthétiques ont une structure poreuse et appartiennent à la famille des mousses solides polymères. Les mousses solides sont présentes partout autour de nous. Elles sont utilisées pour améliorer le confort de vie dans les matelas, les canapés ou encore les sièges des voitures. Elles améliorent notre sécurité (pare-chocs de voiture ou casques de vélo). Elles nous protègent de l'environnement extérieur en nous isolant du son (studio d'enregistrement) ou de la température (lanceurs de fusée) par exemple. Tous ces exemples, non exhaustifs, pour montrer à quel point les mousses solides sont importantes et essentielles dans notre société.

Beaucoup de leurs propriétés d'usage découlent de leurs propriétés mécaniques qui sont très spécifiques. Leurs propriétés sont le plus souvent liées au couplage entre leur topologie, leur géométrie et les caractéristiques des matériaux dont ils sont constitués.

De nombreux aspects de leur comportement ont été étudiés et une compréhension générale émerge, fondée sur de nombreux résultats empiriques. C'est tout particulièrement le cas des propriétés mécaniques qui font l'objet de nombreuses recherches, aussi bien numériques que théoriques, sur des géométries modèles. Les méthodes analytiques sur des structures simplifiées ne prennent pas en compte le désordre, les grandes déformations et la viscoélasticité qui sont des ingrédients essentiels des réponses macroscopiques.

A cause de la complexité des modes de déformation des mousses, qui mêlent propriétés non-linéaires des matériaux et structures très hétérogènes, les simulations numériques ne parviennent qu'à des descriptions très imparfaites.

Les études expérimentales des mousses solides de polymères se sont principalement concentrées sur leur réponse en compression et en régime quasi-statique. Ces matériaux présentent pourtant d'autres caractéristiques originales concernant notamment leurs réponses temporelles. Une description claire des facteurs qui affectent les réponses de ces systèmes ouvrirait la voie à une meilleure compréhension des modes de déformation et, à terme, à une optimisation de leurs propriétés pour la conception de nouveaux matériaux. C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse.

Une mousse solide, ou matériau poreux, est un système qui peut être perçu comme un solide poreux dont les pores sont remplis d'un gaz. Il existe deux grandes familles de matériaux poreux :

- Les matériaux poreux dits à « porosité ouverte » lorsque les pores sont connectés entre eux par des fenêtres permettant au gaz de circuler librement à l'intérieur du matériau.
- Et les matériaux poreux dits à « porosité fermée » pour lesquels le gaz utilisé lors de la fabrication de la mousse est piégé à l'intérieur.

La structure interne de ces matériaux influence leurs propriétés de transport de matière. La manière dont les pores sont distribués ou connectés est une caractéristique importante du matériau et elle conditionne l'application. D'autre part la dimension des pores contrôle également ces mécanismes qui ont lieu lors du transport de matière.

On distingue trois catégories de pores selon leur taille :

- Les macropores dont la taille est supérieure à 50 nm.
- Les micropores dont la taille est inférieure à 2 nm.
- Les mésopores dont la taille est comprise entre de 2 nm et 50 nm. (selon IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry))

Certaines applications nécessitent l'emploi de matériaux à porosité « hiérarchisée » c'est-à-dire des matériaux possédant différents types de pores (selon IUPAC). Le contrôle de la porosité (taille, structure, volume) est donc très important.

La notion de structure mésoscopique (qui sera abordé tout au long de cette thèse) fait référence au type de porosité ainsi qu'au diamètre de pore. La morphologie des mousses (à porosité ouverte ou fermée) est liée à la méthode de synthèse des matériaux.

La richesse des matériaux poreux polymères provient du couplage entre leur structure mésoscopique et la nature physico-chimique de la matrice. La littérature présente beaucoup de résultats empiriques mais ces études, tout comme les modèles théoriques, ne décrivent pas les effets de structure mésoscopique et de nature physico-chimique de la matrice. Afin de pouvoir étudier la réponse mécanique d'une mousse polymère, il est nécessaire de pouvoir contrôler à la fois sa structure et sa nature physico-chimique. Il est donc important de fabriquer des systèmes modèles qui permettent d'étudier chacun des paramètres indépendamment l'un de l'autre.

Parmi toutes les méthodes de synthèse des mousses, la technique de 'template' par émulsion hautement concentrée, appelée HIPE (pour High Internal Phase Emulsion en anglais) permet de faire varier la structure et la composition chimique de la matrice. Le contrôle des paramètres de l'émulsion (fraction de phase dispersée, quantité de tensioactif et de réticulant, nature de la phase continue) permet de moduler la morphologie des matériaux obtenus et une grande diversité de monomères sont applicables via cette technique. De plus il est possible de changer un des paramètres indépendamment de tous les autres c'est pourquoi cette technique a été retenue. Cette technique a été particulièrement utilisée pour des matrices polymères de type styrène. Dans cette thèse, nous nous intéresserons à la fabrication de mousses solides élastomères via cette technique « HIPE ». Compte tenu de la nature déformable de la matrice polymère nous avons mis en évidence un phénomène d'effondrement des mousses pour de très faibles taux de réticulation, cependant il a été possible d'élaborer un panel de mousses élastomères modèles à façon à structure mésoscopique contrôlée.

Grâce à cette série de matériaux, le comportement mécanique a été étudié en fonction des trois paramètres physiques qui ont été choisis : la température de transition vitreuse de la matrice polymère, le taux de réticulation et le diamètre des pores de la mousse.

Une étude du module élastique des mousses, de la dissipation d'énergie et de la recouvrance des mousses a été effectuée dans l'optique de mieux comprendre le lien entre la nature physico-chimique et la structure mésoscopique des mousses. Une dernière partie de modélisation a été

réalisée afin de définir un modèle permettant de prévoir la recouvrance particulière de ce type de matériau.

Ainsi cette thèse intitulée « *Elaboration de mousses solides élastomères à partir d'émulsions hautement concentrées. Etude de la relation liant le comportement mécanique avec la structure et la nature* » a pour objectif principale de :

Faire le lien entre les propriétés mécaniques et :

- la structure mésoscopique
- la nature physico-chimique de mousses solides élastomères.

La thèse s'articulera en trois chapitres.

Le premier chapitre présentera une introduction générale sur les mousses solides, sur leurs propriétés et les domaines d'application. Nous nous focaliserons sur les mousses solides à matrice polymère en explicitant les différents modes de fabrication de ces matériaux. Ensuite un état de l'art succinct sur les mousses issues de la technique choisie HIPE et sur celles élastomères sera exposé.

Le deuxième chapitre présentera plus en détail la technique de mise en œuvre de nos mousses et les choix qui ont été fait. On montrera comment nous avons réussi à synthétiser un panel de mousses calibrées avec une nature physico-chimique et une structure modifiée à façon. Pour cela, des monomères de type méthacrylate, avec différentes longueurs de chaînes alkyles, seront utilisés pour modifier la température de transition vitreuse. Le taux de tensioactif et le pourcentage de phase dispersée permettront de modifier le diamètre des pores de la mousse. Enfin le taux de réticulant sera varié afin d'étudier le comportement mécanique des mousses élastomères. Nous nous attacherons à clarifier le lien entre la géométrie du 'template' émulsion et la structure finale de la mousse solide, ce qui est systématiquement éludé dans la littérature sauf dans le cas de de l'équipe de V. Schmitt<sup>1-4</sup>. On abordera aussi une spécificité de ce genre de matériau lié aux très faibles taux de réticulation des mousses élastomères : l'effondrement des pores.

Enfin, dans le troisième chapitre on présentera la réponse mécanique de ces mousses en fonction des trois paramètres physiques (température de transition vitreuse de la matrice polymère, taux de réticulation et diamètre de pores de la mousse). La réponse mécanique sera étudiée à travers le module d'Young apparent, l'énergie dissipée et le phénomène de recouvrance des mousses. Enfin des modèles seront comparés aux résultats expérimentaux avant de conclure.

En annexe sera reportée la partie expérimentale reprenant les méthodes de synthèse ainsi que les descriptions des techniques de caractérisation utilisées.



## Chapitre 2. Contexte et état de l'art

Les matériaux poreux sont présents partout dans notre environnement, on les utilise pour l'isolation, pour l'emballage, et dans bien d'autres domaines. Il est donc important d'avoir une connaissance la plus précise de sa structure mésoscopique de ce type de matériau ainsi qu'une bonne compréhension des propriétés qui en découlent. Maîtriser leur structure, leur nature et prédire leur comportement est essentiel pour en faire une bonne utilisation. Les mousses solides de différentes natures existent, aussi bien sous forme de métal que de polymère et il existe de nombreuses techniques de mises en forme. Dans ce projet on s'intéressera plus particulièrement aux mousses élastomères et on se basera sur une technique d'obtention de choix ('template' HIPE) qui sera détaillée dans le chapitre suivant.

Afin de replacer notre sujet dans le contexte et de présenter les raisons qui ont motivées cette étude une première partie permettra de présenter la grande diversité de mousses solides. Naturellement les mousses les plus présentes sont celles à base de polymères que l'on trouve dans les éponges ou les coussins mais il en existe de toute autre nature aussi : en métal, en céramique et même en verre. Ces matériaux possèdent, grâce à leur structure, des propriétés très particulières qui seront exposées. Elles leur confèrent une place de choix dans de très nombreux domaines. Enfin les différentes voies de synthèses des mousses seront présentées.

Après ce paragraphe introductif sur les généralités des mousses, la seconde partie sera consacrée aux matériaux élastomères utilisés industriellement. Cette thèse impliquant l'élaboration et l'étude de mousses élastomères on débutera par une présentation des mousses élastomères présentes dans la littérature. En particulier la famille des polyuréthanes et celle de silicones. Dans un deuxième temps les mousses solides appelées polyHIPEs (dénomination signifiant que la mousse polymère a été mise en forme par une technique d'émulsion hautement concentrée) seront présentées puisque c'est la technique qui a été retenue dans cette thèse. On pourra alors conclure sur l'intérêt de cette technique pour déterminer le lien entre la nature et la structure de mousses élastomères et leur comportement mécanique afin d'obtenir une meilleure compréhension de ce type de mousse omniprésent dans notre société.

Chapitre 2. Contexte et état de l'art .....	5
I. Matériaux poreux.....	7
1. Définition.....	7
2. Propriétés des mousses solides et applications .....	8
a. Propriétés des mousses solides .....	8
b. Applications des matériaux poreux.....	10
3. Voies de synthèse des mousses solides polymères.....	11
a. Expansion d'un gaz .....	11
b. Séparation de phase.....	12
c. Utilisation d'un moule .....	13
4. Conclusion .....	15
II. Mousses solides élastomères .....	16
1. Mousses polyHIPES .....	16
a. Porosité à plusieurs échelles.....	17
b. Les deux types de polyHIPES.....	18
c. Familles de polyHIPES .....	19
2. Mousses élastomères .....	21
a. Polyuréthane.....	21
b. Silicone.....	23
3. Conclusion .....	24

## I. Matériaux poreux

Les matériaux poreux sont aussi appelés matériaux cellulaires. Le mot cellule provient du Latin *cella* qui représente un petit compartiment, un espace clos. Les matériaux poreux correspondent à un assemblage de cellules avec des arêtes solides ou des faces, collées les unes aux autres afin de remplir l'espace. Ce type de matériau est courant dans la nature : bois, éponge, liège et corail par exemple. Les hommes utilisent ce type de matériau cellulaire depuis des siècles : la construction des pyramides d'Égypte a nécessité l'utilisation d'objet en bois il y a environ 5 000 ans. Les Romains se servaient de liège comme bouchon de bouteilles de vin. Plus récemment, les hommes ont fabriqué leur propre matériau cellulaire. On les retrouve ainsi des objets les plus simples et courants (gobelets jetables) jusqu'aux matériaux les plus techniques (cockpits des avions).

Bien qu'utilisé depuis des siècles, ce type de matériau suscite un engouement important récent dans le domaine de la recherche. Comme le montre la Figure 7 (cf. partie « Mousses polyHIPEs») le nombre d'étude concernant les matériaux poreux est en constante progression depuis 1990. Il existe de nos jours des mousses solides de différentes natures : non seulement en polymère mais aussi en métal, en céramique ou encore en verre. Elles sont de plus en plus utilisées dans de nombreux domaines qui exploitent les propriétés liées à la combinaison de leur nature et de leur structure particulière.

Dans cette première partie les matériaux poreux seront présentés ainsi que les différents domaines d'application montrant l'importance de la connaissance et de la maîtrise de ce type de matériau. Une attention particulière sera donnée aux mousses solides polymères et à leurs différentes techniques d'obtention.

### 1. Définition

Les matériaux poreux sont définis comme des matériaux qui contiennent des pores (ou cellules) de gaz entourées par une matrice dense qui est généralement un liquide ou un solide<sup>5</sup>. Ils forment un réseau interconnecté de poutres et/ou de plaques solides qui représentent respectivement les arêtes et les faces des pores.

Il est possible de créer des mousses de natures différentes, les plus courantes étant celles à base de polymère, mais il en existe aussi en métal, en céramique ou encore en verre. Les familles de mousses polymères les plus présentes actuellement sur le marché sont à base de polyuréthane, de polystyrène ou de polyvinyle mais il est possible d'en trouver synthétisées à partir de nombreux autres polymères. Les premières tentatives d'élaboration de mousses métalliques remontent aux années 1960<sup>6</sup>. On trouve ainsi sur le marché des mousses de différents types de métal et d'alliage allant de l'aluminium à l'acier en passant par le zinc, le cuivre et le nickel. Les mousses céramiques sont très intéressante pour des applications à haute température<sup>7</sup> ou pour des applications médicales<sup>8</sup>. Elles utilisent majoritairement de la zirconne ou de l'alumine. D'autre part, on retrouve dans le domaine du médical des mousses en verre comme échafaudage pour la régénération osseuse par exemple<sup>9</sup>.

Les mousses peuvent être classées selon 2 catégories :

- Les mousses à porosité ouverte : 2 pores adjacents sont séparés par des arêtes ou des faces trouées. Les pores ne sont pas complètement enfermés par des faces pleines, il y a donc des interconnexions entre les pores voisins.
- Les mousses à porosité fermée : 2 pores adjacents sont séparés par des faces pleines fermées. Il n'y a pas de interconnexion entre 2 pores voisins.

La Figure 1 montre un exemple de mousses polymères (a) à base de polyéthylène avec une structure à porosité fermée<sup>10</sup> et (b) à base de polyéthylène et polypropylène (50-50) à porosité ouverte<sup>11</sup>.

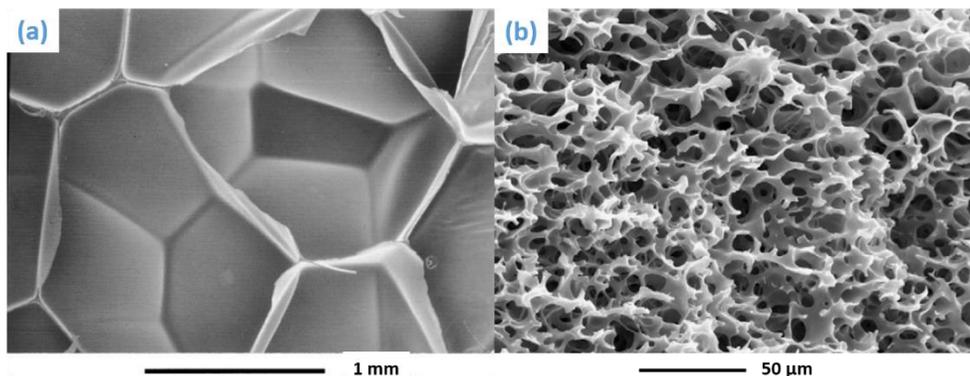


Figure 1 : Mousses à base de polyéthylène avec une porosité (a) fermée<sup>10</sup> et (b) ouverte.<sup>11</sup>

Sur la Figure 1 (a) le pore est isolé de ses voisins par un film mince continu. Sur la Figure 1 (b) le pore est connecté à ses voisins par des « fenêtres », appelée interconnexions, présentes au milieu du film mince qui définit la limite avec ses voisins.

D'après la définition IUPAC on distingue trois catégories de pores selon leur taille :

- Les micropores dont la taille est inférieure à 2 nm.
- Les mésopores dont la taille est comprise entre de 2 nm et 50 nm.
- Les macropores dont la taille est supérieure à 50 nm.

Il existe des matériaux à porosité « hiérarchisée » c'est-à-dire des matériaux possédant différents types de pores.

## 2. Propriétés des mousses solides et applications

### a. Propriétés des mousses solides

Les mousses solides permettent d'étendre de manière considérable la gamme des propriétés disponibles. Elles combinent une matrice polymère remplie de gaz leur procurant une très faible densité. La combinaison des propriétés, dues à la structure mésoscopique de la mousse et à la nature physico-chimique du polymère, leur permet ainsi de fournir des matériaux pour des applications qui ne peuvent être réalisées facilement avec des solides denses. La Figure 2 présente les quatre caractéristiques typiques des mousses : la densité, le module d'Young, la

résistance à la compression et la conductivité thermique. Les rectangles noirs représentent la gamme atteinte par les matériaux denses solides et les rectangles bleus ceux des mousses.

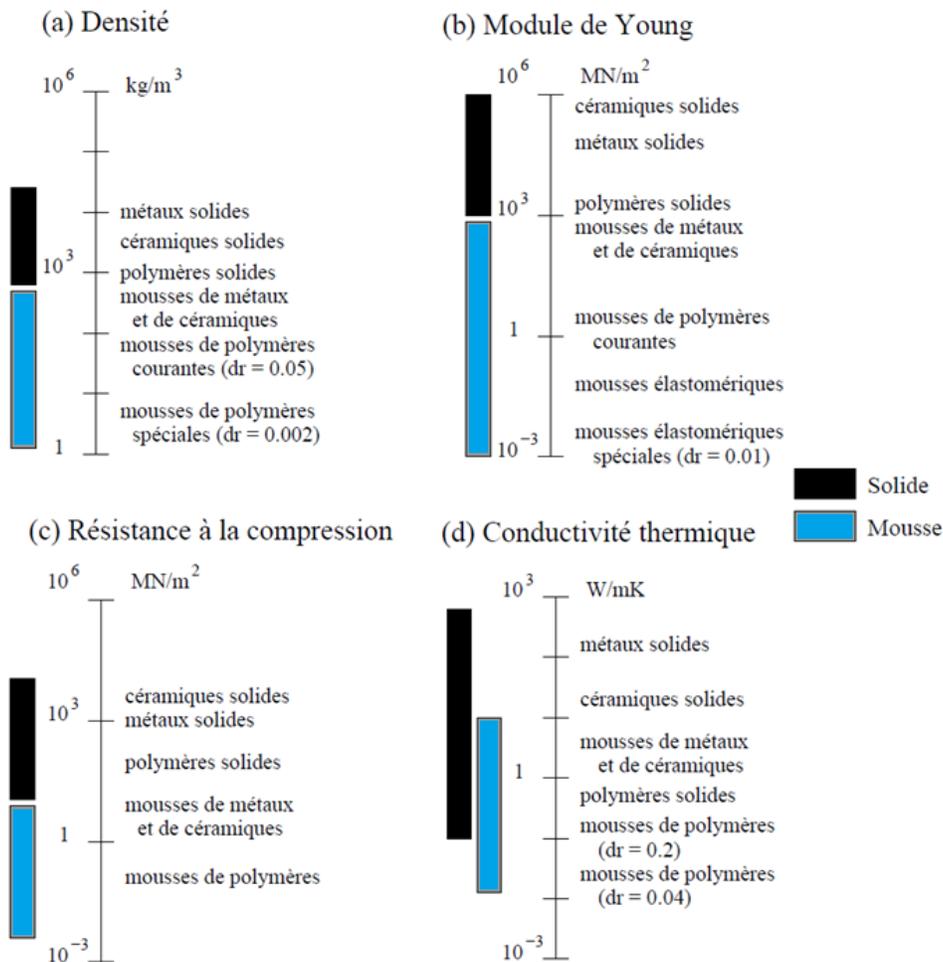


Figure 2 : Plages accessibles pour les mousses et les solides pour 4 propriétés différentes: (a) la densité, (b) le module d'Young, (c) la résistance à la compression et (d) la conductivité thermique<sup>12</sup>.

Pour ces quatre propriétés l'utilisation de mousse solide permet de gagner une décade à minima pour la conductivité thermique et au moins 3 décades pour les autres propriétés. Les mousses permettent donc d'accéder à des ordres de grandeurs pour la densité, le module d'Young, la résistance à la compression et la conductivité thermique que les polymères en masse ne peuvent pas atteindre.

Les polymères en masse ont des densités très faibles et peuvent accepter des déformations très importantes (0,7 et plus). Les métaux bruts se distinguent par une forte densité, une très bonne conductivité thermique mais une faible capacité de déformation. Les verres et les céramiques présentent une densité et une conductivité thermique intermédiaire entre les polymères et les métaux. Ils ont une très bonne résistance à la chaleur. En revanche ils ont un comportement fragile qui leur offre une très faible résistance aux déformations mécaniques.

Tous ces types de matériaux peuvent aussi être synthétisés sous forme de mousse leur conférant des propriétés adaptées à des applications pour lesquelles des solides denses ne pourraient pas convenir.

### b. Applications des matériaux poreux

Les 4 diagrammes présentés à la Figure 2 sont directement liés à 4 domaines d'applications majeurs des mousses solides : l'isolation thermique, l'emballage, les matériaux de structures – de construction, et la flottabilité<sup>12</sup>.

#### i. Isolation thermique

La plus large application faisant appel aux mousses polymères et en verre est l'isolation thermique. Il y a plus de mousses utilisées dans le domaine de l'isolation thermique que dans tous les autres domaines. Des matériaux aussi simples que ceux utilisés pour fabriquer certaines tasses à café ou aussi élaborés que les revêtements des propulseurs des fusées reposent sur la faible conductivité des mousses. Les bâtiments récents, les systèmes de transports réfrigérés ou les bateaux de transport de gaz naturels utilisent tous les avantages de la faible conductivité thermique des mousses polymères expansées. Tous ces exemples utilisent des mousses à porosité fermée. Lors d'une mise à température d'un système (aussi bien pour des températures très basses que très hautes), une grande quantité de l'énergie est dépensée pour amener à température le contenant, or pour les matériaux poreux l'énergie est d'autant plus faible que la masse thermique est faible, augmentant ainsi l'efficacité du contenant.

#### ii. Emballage

Le deuxième domaine d'application utilisant le plus les mousses solides est celui de l'emballage. Un emballage efficace doit absorber l'énergie d'un impact ou d'une force générée par décélération sans transférer au contenu des contraintes pouvant entraîner des dommages. Les mousses sont particulièrement adaptées pour ce genre de fonction puisqu'elles peuvent accepter de grandes déformations (70% et plus) à contrainte constante, leur permettant ainsi d'absorber une grande quantité d'énergie. Les mousses offrent aussi des avantages : la facilité de moulage permet de bien emballer des objets de formes compliqués pour le protéger et ce à un moindre coût. Les polymères les plus utilisés pour réaliser ces matériaux sont le polystyrène, le polyuréthane et le polyéthylène. Ce sont fréquemment des mousses à porosité fermée comme dans le cas des emballages alimentaires.

#### iii. Matériaux de structure

Nombre de matériaux naturels de structures sont des solides poreux : le bois, le corail et les os supportent des cycles de chargement sur de très longues périodes. Citons comme autre exemple synthétique les échafaudages servant de support à la reformation d'os suite à une fracture dans le domaine biomédical. Ce sont ici des exemples de matériaux à porosité ouverte.

#### iv. Flottabilité

Les matériaux poreux sont utilisés dans le domaine maritime. Les plastiques poreux à porosité fermée sont largement utilisés comme support de structures flottantes ou dans la flottaison des

bateaux. Les mousses résistent bien mieux aux dégâts que les sacs de flottaison même lorsqu'elles sont très endommagées. De plus elles ne s'oxydent pas et ne rouillent pas dans le temps permettant d'avoir un matériau très stable.

En résumé, les mousses permettent d'élargir la gamme des propriétés physiques, mécaniques et thermiques des matériaux denses. Ainsi il est possible d'obtenir des matériaux poreux adaptés à des applications qui seraient très difficiles à obtenir avec des matériaux denses.

Les matériaux poreux sont des matériaux qui sont très utilisés grâce en particulier à leur faible densité. Grâce à leur couplage structure poreuse et nature physico-chimique elles accèdent à des gammes de propriétés physiques leur permettant de répondre à des besoins industriels impossibles à atteindre avec des matériaux denses.

D'autre part il est possible de réaliser des mousses avec des métaux, des céramiques ou encore des verres bien qu'ici seules les mousses solides polymères seront étudiées.

Les différentes applications font appel à des structures différentes (porosité ouverte ou fermée) qui proviennent des différentes techniques de mise en œuvre.

### 3. Voies de synthèse des mousses solides polymères

Il existe de nombreuses voies pour synthétiser des matériaux poreux. Pour les mousses de polymères on dénombre 3 méthodes principales :

- L'expansion d'un gaz
- Un phénomène de séparation
- Une polymérisation via l'utilisation d'un moule (appelé 'template' en anglais)

D'autres méthodes de fabrication pour les mousses de type métallique, céramique ou à base de verre existent mais elles ne seront pas développées ici car cela ne fait pas l'objet de ce travail.

#### a. Expansion d'un gaz

La méthode dite d'expansion d'un gaz pour les matériaux polymères implique la mise en œuvre d'un porogène gazeux durant l'étape de polymérisation afin de générer de la porosité dans la matrice polymère avant qu'elle ne soit totalement réticulée. Ce dégagement gazeux peut être soit induit par la réaction de polymérisation elle-même soit généré par la décomposition ou la vaporisation d'un additif. La macroporosité peut également être directement générée par l'utilisation de gaz tels que le dioxyde de carbone, l'azote ou l'air dans des polymères fondus.

La Figure 3 représente un schéma illustrant les différentes étapes de cette méthode<sup>13</sup>.

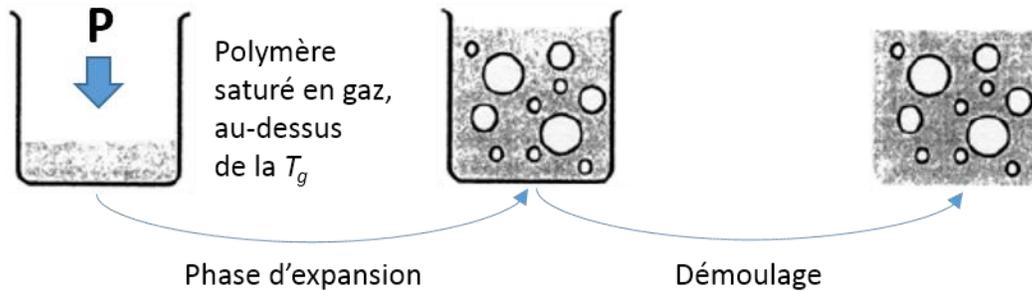


Figure 3 : Technique d'élaboration de mousse par expansion d'un gaz<sup>13</sup>.

Cette méthode conduit à des mousses de faible densité possédant des porosités ouvertes (éponges, mousses souples) ou fermées. Le dégagement gazeux n'est pas facilement contrôlable ce qui implique une distribution de taille des pores très large.

Les additifs générateurs de mousse peuvent être des agents chimiques ou physiques. Les agents chimiques sont des composés qui produisent un gaz par réaction chimique entre plusieurs composés ou par décomposition thermique. Les agents physiques sont des substances qui peuvent passer d'un état liquide à un état gazeux soit par réduction de la pression, soit par augmentation de température. Cette élévation de température peut être induite par une source extérieure ou par une réaction exothermique.

#### b. Séparation de phase

Le phénomène de séparation de phase implique la génération de deux phases non miscibles, une phase riche en polymère et une phase riche en porogène, à partir d'une seule phase contenant des polymères dissous dans un solvant. Cette séparation peut être induite par des phénomènes physiques comme la température ou par la réaction de réticulation. Au cours de la réaction, des nodules de matière se forment et deviennent de moins en moins solubles dans le solvant. Ces nodules sphériques s'agglomèrent et forment des agglomérats appelés microsphères. La Figure 4 illustre les différentes étapes de méthode de synthèse des mousses par séparation de phase<sup>13</sup>.

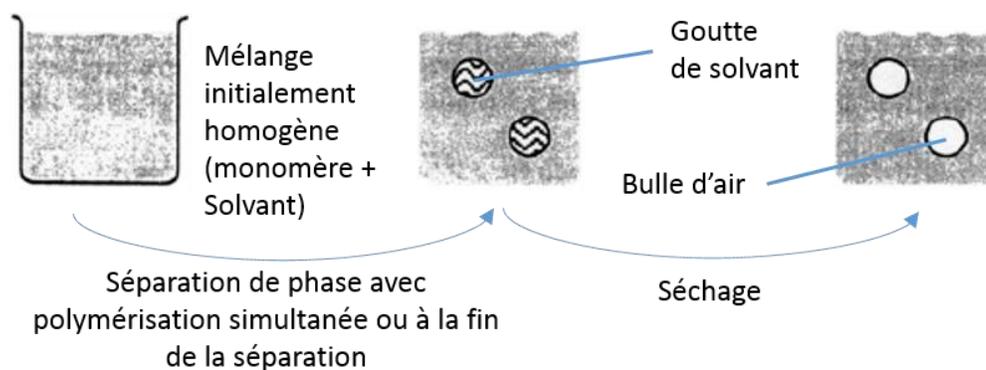


Figure 4 : Technique d'élaboration de mousse par séparation de phase<sup>13</sup>.

Les matériaux obtenus possèdent des pores dont la taille est comprise entre 1 et 100  $\mu\text{m}$  suivant la compatibilité entre les monomères et le porogène (solvant).

### c. Utilisation d'un moule

Le principe général de cette méthode est de réaliser une réplique d'une structure existante en utilisant une phase dispersée solide ou liquide comme moule durant l'étape de réticulation. L'élimination de ce porogène (solide ou liquide) permet de générer ensuite de la porosité au sein du matériau obtenu. La Figure 5 présente les différentes étapes de synthèse de mousse par utilisation d'un moule. Dans un premier temps l'empreinte est dispersée dans une solution de monomères. Après polymérisation un composite polymère/moule est obtenu. Enfin l'extraction du moule génère la porosité souhaitée de la mousse.

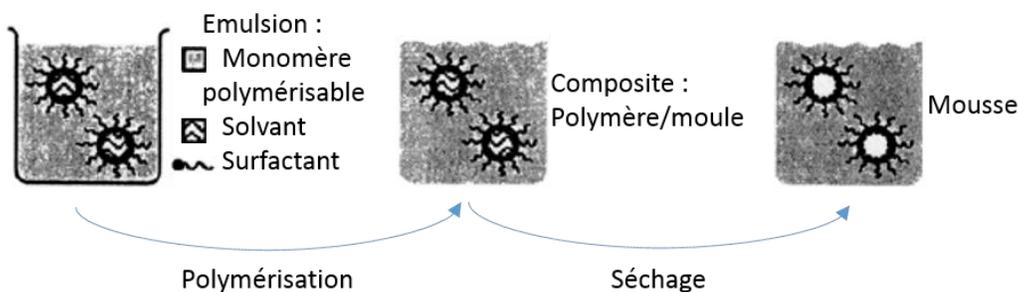


Figure 5 : Technique d'élaboration de mousse par l'utilisation d'un moule<sup>13</sup>.

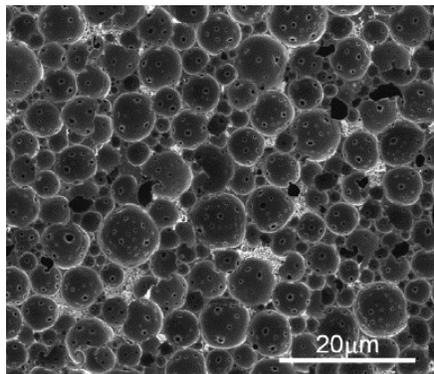
La Figure 5 présente le cas des émulsions avec un moule liquide mais il existe deux types de moule : les moules « solides » et les moules « liquides ».

L'utilisation d'un 'template' solide consiste à utiliser des particules solides de taille contrôlées (microsphères de latex ou de silice), en présence des monomères. Le tout est polymérisé. Ensuite le moule solide est retiré par l'utilisation d'un composé chimique<sup>14</sup> (par exemple avec de l'acide fluorhydrique pour la silice) ou par carbonisation du support<sup>15</sup>. L'inconvénient de cette technique est la méthode d'extraction qui peut affecter la matrice polymère.

La méthode de 'template' liquide fait référence à la polymérisation d'émulsions. Deux liquides non miscibles sont mélangés afin de former une dispersion d'un des liquides (phase dispersée) dans l'autre liquide (phase continue contenant les monomères). La polymérisation de la phase continue permet d'obtenir un réseau de polymère solide et après extraction de la phase dispersée, on obtient la structure poreuse. Ceci sera expliqué en détail dans le chapitre « Formulation de mousses élastomères »

A partir des années 80 une extension de cette méthode appelée HIPE utilisant des émulsions hautement concentrées (où la phase dispersée représentant plus de 74% du volume total de l'émulsion) permet d'obtenir des mousses solides à structure bien définie avec une porosité

ouverte. La Figure 6 présente une mousse synthétisée par la technique de polyHIPE à partir de styrène avec 50 mol% de divinylbenzène et 80 vol% de phase dispersée, correspondant au moule.



*Figure 6 : Image de polyHIPE à base de polystyrène avec 50 mol% de divinylbenzène comme réticulant et 80 vol% de phase dispersée correspondant au moule<sup>16</sup>.*

Les pores sphériques sont l'empreinte des gouttes d'eau présentes pendant la phase d'émulsion. On note aussi la présence de petits trous au sein des pores représentant des fenêtres entre pores adjacents, ils sont appelés « interconnexions ». Cette technique permet de contrôler la taille des pores et le type de porosité ouverte.

L'utilisation d'un émulsificateur de type Couette permet d'obtenir des émulsions avec des diamètres de gouttes monodisperses. Le principe repose sur 2 cylindres concentriques séparés par un gap d'épaisseur contrôlée (quelques micromètres) entre lesquels une pré-émulsion est injectée. Le cisaillement des gouttes conduit à l'élongation de celles-ci en longs cylindres qui se fragmentent en gouttelettes alignées de tailles identiques et régulièrement espacées<sup>17</sup>. Une autre technique consiste à réaliser l'émulsion dans un système de microfluidique. L'avantage est de pouvoir formuler à façon des émulsions directes ou inverses parfaitement homogènes avec des tailles qui peuvent être contrôlées par le choix du capillaire utilisé<sup>18</sup>. Grâce à cette technique il est aussi possible de refaire passer l'émulsion préparé dans le système et d'y introduire des bulles de gaz de tailles différentes permettant ainsi d'obtenir une porosité dite « hiérarchisée » car au moins deux échelles de tailles sont présentes.

En résumé, il existe de trois méthodes principales pour obtenir des mousses solides polymères :

- L'utilisation d'un gaz
- La séparation de phase
- L'utilisation d'un 'template'.

Les voies par expansion d'un gaz et par séparation de phase sont faciles à mettre en œuvre mais ne permettent pas de contrôler facilement la taille des pores ni la dispersion des tailles pendant la synthèse de la mousse.

L'utilisation d'un 'template' permet quant à elle d'avoir un bon contrôle de la porosité de la mousse et de sa taille de goutte. Ceci n'est pas possible pour les méthodes d'expansion de gaz et de séparation de phase. Cette technique, via un template, est particulièrement adaptée pour la synthèse des matériaux de notre étude.

#### 4. Conclusion

Cette première partie a mis en exergue la très grande importance des matériaux poreux. Ils sont présents partout autour de nous car ils permettent d'améliorer notre confort, notre sécurité et notre consommation énergétique. Ils permettent d'accéder à des gammes de propriétés physiques, mécaniques et thermiques très difficilement atteignables avec des matériaux bruts. Ces matériaux poreux peuvent aussi bien être réalisés en polymère, en métal, en céramique ou en verre. La combinaison de leur nature physico-chimique et de leur structure mésoscopique, leur confère des propriétés remarquables, et en font des matériaux de choix pour de très nombreux domaines d'applications. D'autre part il existe de très nombreuses techniques pour obtenir ce type de matériau poreux. Nous nous sommes focalisés sur les techniques spécifiques pour les matériaux poreux à matrice polymères car c'est ce qui nous intéresse dans cette étude. On notera que parmi les trois principales techniques, c'est la technique de polymérisation via l'utilisation d'un 'template' qui permet le mieux d'obtenir des matériaux poreux polymères à structure contrôlée. En effet, afin de comprendre le lien entre le lien structure/propriété, il est important pour notre étude d'obtenir une série de matériaux poreux de structure bien définie. Parmi les méthodes pouvant être utilisées pour générer de la porosité au sein d'une matrice polymérique, la méthode de polymérisation d'émulsions concentrées est particulièrement adaptée car elle permet de moduler efficacement la morphologie des matériaux obtenus par le contrôle des paramètres de l'émulsion. Tout ceci sera détaillé dans le chapitre suivant « Formulation de mousses élastomères ».

## II. Mousses solides élastomères

La première partie de ce chapitre a mis en avant l'omniprésence des matériaux poreux dans notre société par leur présence dans un très grand nombre de domaines d'application. A chaque domaine d'application correspond une structure de mousse (porosité ouverte ou fermée) qui est déterminée par la méthode de mise en œuvre. Afin de pouvoir étudier le lien entre le comportement mécanique et la structure de la mousse il est nécessaire d'obtenir un panel de matériaux poreux avec une structure mésoscopique bien contrôlée, par conséquent c'est la méthode d'émulsion qui a été retenue. Et plus particulièrement la méthode d'émulsion hautement concentrée, appelée HIPE, pour obtenir une porosité ouverte. Les matériaux poreux qui en découlent sont appelés les polyHIPES. Cette catégorie de matériaux se décompose essentiellement en 2 grandes familles qui seront présentées dans un premier paragraphe.

Dans notre étude on s'intéresse aux mousses polymères et plus particulièrement aux mousses élastomères. Par conséquent le deuxième paragraphe de cette partie présente les grandes familles de mousses élastomères et les difficultés à modifier leur structure et leur nature conjointement.

### 1. Mousses polyHIPES

Les polyHIPES sont les matériaux poreux issus de la méthode de synthèse par émulsion hautement concentrée (HIPE) permettant d'obtenir des mousses avec une porosité et une structure contrôlée. Cette méthode a été décrite pour la première fois en 1962<sup>19</sup> et est appelée sous différents noms tels que « émulsion de gels<sup>20</sup> », « polymères macroporeux<sup>21</sup> » ou encore « mousses microcellulaires ouvertes<sup>22</sup> ». Bien que certaines études aient été réalisées au milieu de 20<sup>ème</sup> siècle l'intérêt pour ces matériaux s'est multiplié depuis les années 90. La Figure 7 présente le nombre de publication sur les matériaux poreux polymères d'une part (ordonnée de gauche) et sur les polyHIPES d'autre part (ordonnée de droite) entre 1990 et 2017.

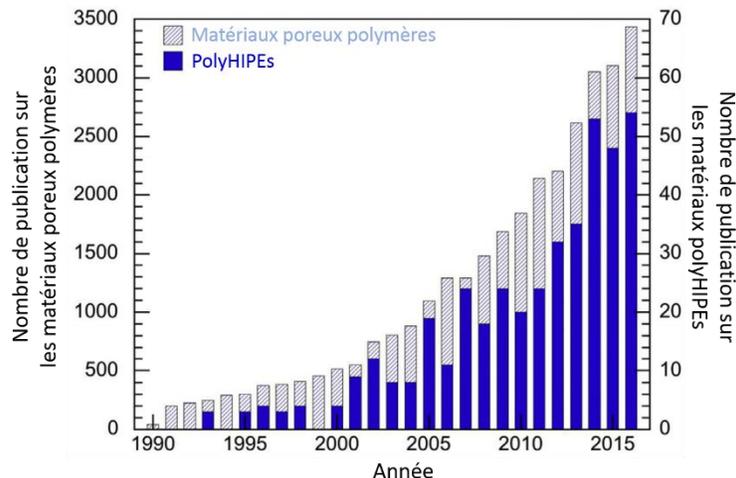


Figure 7 : Nombre de publications par année sur une recherche basé sur : « matériaux poreux » et « polymère » (ordonnée à gauche) et « polyHIPE » (ordonnée à droite) entre 1990 et 2017.<sup>23</sup>

Le nombre de publication sur les poreux polyHIPEs représente 1,5 % du total des publications sur tous les matériaux poreux polymères confondus à son maximum en 2017.

Dans ce paragraphe on verra d'abord que les polyHIPEs offrent une porosité hiérarchisée. Ensuite les deux types de polyHIPEs, qui sont fonction du type d'émulsion, seront présentés. Enfin on présentera les deux « grandes » familles de polymères qui constituent les mousses polyHIPEs.

#### a. Porosité à plusieurs échelles

Une des spécificités des polyHIPEs est de posséder une porosité importante, supérieur à 74%. Ceci leur confère une surface spécifique très supérieure à celle des matériaux denses ce qui est très utile pour des applications telles que des supports pour des réactions chimiques<sup>24,25</sup>, pour la culture de tissus vivants<sup>26</sup>, ou comme support d'extraction pour la purification<sup>27</sup>.

La première échelle de porosité correspond aux pores c'est-à-dire à l'empreinte du moule. Elle s'étale de quelques microns<sup>2</sup> à plusieurs centaines de microns<sup>22</sup>. La deuxième échelle correspond aux interconnexions (fenêtre entre deux pores adjacents). Elle s'étend de quelques microns<sup>28</sup> à une dizaine de microns<sup>29</sup>. La troisième échelle correspond aux trous présents dans les bords de Plateau. Elle s'étend sur quelques centaines de nanomètres<sup>30</sup>. La Figure 8 illustre ces différentes échelles de porosités.

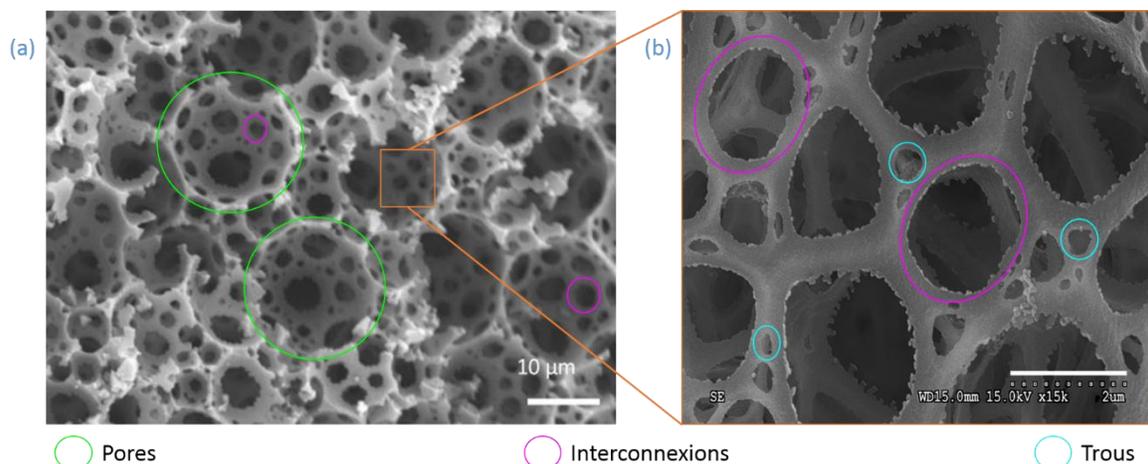


Figure 8 : Porosité à plusieurs échelles : (a) pores et interconnexions<sup>3</sup> et (b) interconnexions et des trous dans les bords de Plateau<sup>30</sup>.

On notera que les trous au cœur des bords de Plateau ne sont pas observables sur tous les polyHIPEs. La majorité des polyHIPEs présentent seulement une macroporosité et une microporosité. Les trous sont généralement obtenus avec addition supplémentaire d'un agent porogène<sup>31,32</sup> comme le toluène par exemple.

#### b. Les deux types de polyHIPEs

L'émulsion hautement concentrée est le moule servant à synthétiser la mousse polyHIPE. Le moule consiste en une phase liquide immiscible avec la phase contenant les monomères (phase qui engendrera la mousse). La difficulté liée à cette technique est la stabilisation des 2 phases immiscibles qui composent l'émulsion. Pour ce faire il existe deux types de stabilisant : les tensioactifs (petites molécules, polymères) et les particules de Pickering.

- Les émulsions classiques utilisent depuis longtemps des tensioactifs comme stabilisants<sup>22</sup>. Ce sont des molécules amphiphiles qui se positionnent à l'interface entre la phase dispersée et la phase continue. Ces tensioactifs peuvent être des molécules simples comme le Monooléate de sorbitane<sup>33</sup> ou des polymères comme les Synperonic<sup>34</sup>. Ils présentent l'avantage de pouvoir être retirés, à la fin de la polymérisation, par lavage permettant ainsi d'obtenir une mousse « purifiée » contenant seulement le(s) polymère(s) et le(s) réticulant(s).
- Depuis le début des années 2000 plusieurs études utilisent des particules de Pickering à la place des tensioactifs<sup>35-37</sup>, on parle alors d'émulsion de Pickering. Ces particules se présentent sous la forme de nanoparticules de silice<sup>38</sup>, de nanotubes de carbones<sup>39</sup> ou même des particules de polymères<sup>40</sup>. L'utilisation des particules permet de stabiliser facilement des émulsions pour des volumes de phase dispersée supérieur à 95%<sup>40</sup>. Un des intérêts de ces particules est l'utilisation d'une quantité beaucoup plus faible que pour les tensioactifs : de 0,4% à 5% pour les particules de Pickering contre 10% à 30% pour les tensioactifs. D'autre part ces particules peuvent jouer un rôle de centre de réticulation ou d'amorceur de polymérisation. Ils peuvent aussi modifier les propriétés mécaniques,

électriques ou magnétiques des mousses<sup>39</sup>. Cependant l'ancrage à l'interface est irréversible et il n'est pas possible de les retirer de la mousse une fois la synthèse terminée.

La Figure 9 présente deux polyHIPEs de polystyrène contenant 75 vol% de phase dispersée émulsifiés avec (a) du tensioactif Hypermer 2296 comme stabilisant et (b) des nanoparticules de silice comme seul stabilisant<sup>41</sup>.

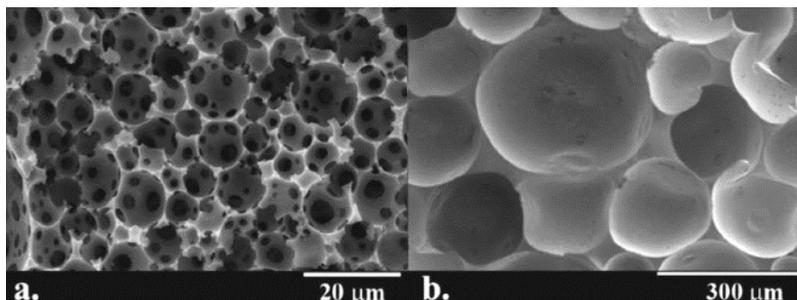


Figure 9 : PolyHIPEs de polystyrène avec 75 vol% de phase dispersée synthétiser avec : (a) du tensioactif Hypermer 2296 comme seul stabilisant, (b) des nanoparticules de silices comme seul stabilisant<sup>41</sup>.

Il apparaît premièrement que les deux types de stabilisant permettent d'obtenir des polyHIPEs avec des structures bien définies. Le tensioactif permet d'atteindre des tailles de pores plus petites que les particules de Pickering sur cet exemple.

Une autre différence générale est que les polyHIPEs à base de tensioactifs demeurent « propres » après les étapes de purification alors que ceux à base de particules de Pickering conservent dans leur matrice les particules stabilisantes.

Quel que soit le type de stabilisant (tensioactif ou particule de Pickering) il est possible d'en trouver de différentes natures pour stabiliser aussi bien des émulsions eau dans huile qu'inversement. Ceci permet d'utiliser cette voie pour synthétiser des mousses pour toutes les natures de monomère (hydrophiles ou hydrophobes).

### c. Familles de polyHIPEs

Parmi les polyHIPEs il se dégage une famille qui représente la grande majorité des mousses solides polymères synthétisées par cette technique : ce sont les polyHIPEs à base de polystyrène. Une autre famille, bien moins présente dans la littérature, s'articule autour des acrylates et des méthacrylates.

#### i. PolyHIPE à base de polystyrène

Le premier polyHIPE<sup>5</sup> a été obtenu par une émulsion inverse stabilisé avec un ester gras de sorbitan avec le styrène comme monomère et le divinylbenzène comme réticulant dans la phase continue<sup>42</sup>. Dès lors cette formulation reste, de loin, la plus étudiée et la plus utilisée dans les applications des polyHIPEs<sup>2,4,22,32</sup>. L'étude de ces paramètres tels que, le diamètre moyen des pores, la surface spécifique, la densité ou encore les propriétés mécaniques ont été intensément étudiées et le sont encore. La Figure 10 illustre la connaissance précise de ce système. Les

diagrammes présentent (a) la zone permettant d'obtenir un polyHIPE à base de polystyrène (PS) avec une bonne tenue mécanique, (b) et (c) les zones où les pores sont ouverts ou fermés respectivement pour un polyHIPE de PS et pour un polyHIPE de PS avec 50 % de divinylbenzène comme réticulant. Pour les 3 diagrammes ce sont les pourcentages d'eau (équivalent au pourcentage de phase dispersée dans cette étude), de monomère et de tensioactif (Span™80).

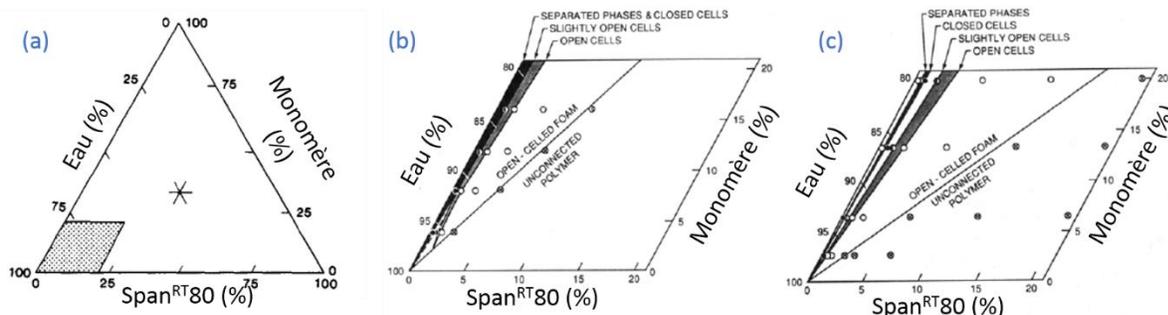


Figure 10 : Diagrammes montrant les zones permettant d'obtenir des polyHIPEs (a) à base de polystyrène (PS) avec une bonne tenue mécanique<sup>22</sup>, (b) à base de PS avec des pores ouverts ou fermés et (c) à base de PS avec 50% de divinylbenzène avec des pores ouverts ou fermés<sup>43</sup>.

La Figure 10 montre que les systèmes de styrène avec du divinylbenzène (réticulant) et du Span™80 (tensioactif) sont très bien maîtrisés permettant d'obtenir des zones bien délimitées informant sur la forme des pores ou l'intégrité mécanique (tenue mécanique détaillée dans la partie « I-4-b-i » du chapitre « Formulation des mousses élastomères ») des mousses<sup>22,43</sup>. De même pour chaque composition de ces trois constituants, des caractérisations ont permis de connaître la taille des pores et l'évolution du module par exemple. Des tendances sur la structure et le comportement mécanique sont clairement identifiées pour ce type de système. Tout cela sera vu plus en détail dans les chapitres II et III.

D'autres études ont été menées pour essayer d'améliorer les propriétés (abaisser le module élastique, la température de transition vitreuse, fonctionnaliser la mousse) de ces polyHIPEs<sup>3,44-46</sup>. Ces études utilisent en particulier des monomères à base d'acrylates ou de méthacrylates. Cette classe de monomère constitue également une deuxième famille de polyHIPE même si elle est bien moins importante que celle des styrènes.

#### ii. PolyHIPE à base de poly(méth)acrylate

Depuis les années 2000 des équipes se sont intéressées à l'utilisation des acrylates et des méthacrylates pour étendre la gamme des propriétés atteintes par les matrices à base de polystyrènes. Ainsi l'acrylate d'éthylhexyle et l'acrylate de n-butyle ont été utilisés et permettent par exemple d'atteindre des températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) très inférieures à celles des polyHIPEs à base de styrène<sup>47,48</sup> pour synthétiser des polyHIPEs hydrophobes. Le poly(méthacrylate de méthyle) a été étudié et possède une déformation à rupture plus importante ainsi qu'un module d'Young plus faible<sup>34,49</sup> que le polystyrène. Des matériaux à base de méthacrylate de glycidyle ou d'acrylate d'éthylhexyle ont été largement utilisés pour des applications de chromatographie<sup>50</sup>.

On retrouve plusieurs publications traitant de polyHIPEs à base d'acrylate et/ou de méthacrylates, cependant aucune n'a été étudiée avec autant de profondeur que le système styrène-divinylbenzène. Ces systèmes restent dès lors des études empiriques qui ne permettent pas en particulier d'établir de lien clair entre la microstructure et les propriétés mécaniques. Il arrive que le module élastique soit caractérisé néanmoins il est fréquemment manquant<sup>27,48,51-53</sup>. Le comportement mécanique de cette famille de polyHIPE reste encore très peu étudié. Les rares fois où celui-ci est étudié il varie de quelques dizaines à quelques centaines de méga Pascal<sup>34,54</sup>.

En résumé, les matériaux polyHIPEs représentent un axe de recherche de plus en plus important depuis les années 90 grâce à leur capacité à modifier facilement la structure et la nature des mousses solides.

La famille des polyHIPEs à base de polystyrène représente la majorité de ces études. En effet, elle a été très étudiée des points de vue de la nature physico-chimique et de la structure mésoscopique. Tous ces matériaux sont très rigides et des équipes se sont alors intéressées à tenter d'obtenir des matériaux plus ductiles et particulièrement à l'aide de copolymères (méth)acrylates.

Cependant la littérature actuelle sur la famille des polyHIPEs à base d'acrylates et de méthacrylates reste peu documentée et particulièrement quant à l'étude de ses propriétés thermiques et mécaniques où le lien entre ces propriétés n'est presque jamais étudié.

Un nouveau type de polyHIPE à base de silicone a été réalisé par l'équipe de A. Kovalenko<sup>55</sup> afin de réaliser des mousses élastomères adaptées au domaine de l'acoustique.

## 2. Mousses élastomères

Les mousses élastomères sont omniprésentes dans notre société. L'allègement des polymères par moussage permet de créer des structures légères, résistantes, ayant des propriétés mécaniques et thermiques intéressantes qui rendent possible leur utilisation dans de très nombreux domaines (cf. Applications des matériaux poreux). Ces mousses industrielles élastomères sont mises en œuvre par des méthodes différentes de celle des mousses solides polyHIPEs mais plutôt par l'utilisation d'un gaz. Bien qu'il existe des polyuréthanes rigides et semi-rigide<sup>56</sup>, ils constituent la plus grande famille de mousses élastomères. On trouve également d'autres mousses comme celles à base de silicone par exemple.

### a. Polyuréthane

Les mousses de polyuréthane sont très utilisées dans les activités industrielles car elles sont très faciles à mettre en œuvre (forme et temps de fabrication). La technique la plus utilisée pour synthétiser les mousses polyuréthanes consiste à mélanger tous les composés en une seule étape<sup>57,58</sup>. Tous les réactifs (isocyanate, alcool, tensioactif, eau ou agent volatil et catalyseur) sont mélangés ensemble. Le système est alors cuit pour obtenir la mousse finale. L'apparition de gaz

(formation de dioxyde de carbone et la vaporisation de l'agent volatil) entraîne la formation des pores. Les mousses finales sont particulièrement légères, en effet la masse volumique des mousses polyuréthanes s'étend de 10 à 800 kg.m<sup>-3</sup> et la porosité peut atteindre 98 %<sup>58</sup>.

Le contrôle de l'expansion du gaz, qui se fait en concomitance avec la polymérisation/réticulation, est relativement bien maîtrisé ce qui permet d'obtenir une mousse avec des pores relativement homogènes. La Figure 11 illustre la structure d'une mousse polyuréthane composée de bords de Plateau<sup>59</sup>.

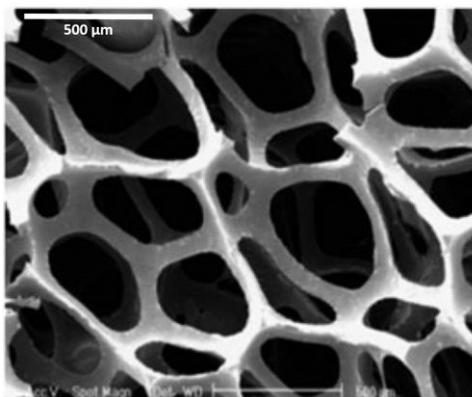


Figure 11 : Image de microscopie électronique à balayage d'une mousse de polyuréthane<sup>59</sup>.

Les pores sont identifiables et ont un diamètre relativement homogène. En contrôlant la pression il est possible de contrôler la densité des mousses de polyuréthane et indirectement la taille et la quantité des fenêtres entre deux pores adjacents (appelées interconnexions). Les pores ont en général une orientation préférentielle dans le sens où le gaz s'est extrait du milieu poreux. La taille des pores est donc relativement bien maîtrisée mais ils ne sont pas sphériques.

Ces matériaux étant très répandus, de nombreuses études numériques sur leur comportement mécanique ont été menées<sup>60,61</sup>. Ces études, essentiellement basées sur des simulations, seront détaillées dans le chapitre « Comportement mécanique de polyHIPes élastomères ». Il existe aussi quelques études théoriques essentiellement basées sur le modèle de Gibson et Ashby<sup>12</sup>. Les mousses de polyuréthane peuvent être également renforcées à l'aide de charges comme des nanotubes de carbones<sup>62</sup> par exemple.

Les mousses de polyuréthane ont une structure relativement bien ordonnée et homogène mais il n'est pas facile de la contrôler (obtenir une taille de pore ou un pourcentage de vide prédéfini). De plus leur comportement mécanique est encore mal maîtrisé. D'autre part la matrice de ces mousses n'est pas modifiable chimiquement et donc aucun lien n'a été établi entre la réponse mécanique des mousses polyuréthanes et la nature physico-chimique de la matrice. Pour conclure, le polyuréthane est un matériau relativement bien ordonné mais qu'il est difficile à modifier.

### b. Silicone

Les silicones sont généralement viscoélastiques, biocompatibles, chimiquement et mécaniquement résistants avec une faible température de transition vitreuse ce qui en font des matériaux de choix dans de nombreuses applications. Depuis plusieurs dizaines d'années<sup>63</sup> des mousses sont élaborées à partir de silicone. Elles sont utilisées par exemple comme amortisseur pour protéger des chocs car elles sont très déformables, ont un fort taux de recouvrance et subissent très peu d'endommagement<sup>64</sup>. Elles servent aussi dans l'isolation thermique, phonique et pour les joints. Comme pour les polyuréthanes la structure des mousses silicones n'est pas évidente à contrôler<sup>63,64</sup>. En revanche il est plus facile de jouer sur la physico-chimie que pour les polyuréthanes, en particulier sur le taux de réticulation.

L'équipe de W. Drenckhan<sup>65</sup> a récemment synthétisé des polyHIPEs contrôlées à base de silicone à l'aide d'un dispositif de microfluidique. La phase dispersée représente 50 à 99,9% du volume total de l'émulsion. La Figure 12 présente des émulsions solides de silicone Sylgard 184 avec des gouttes de polyéthylène glycol 400.

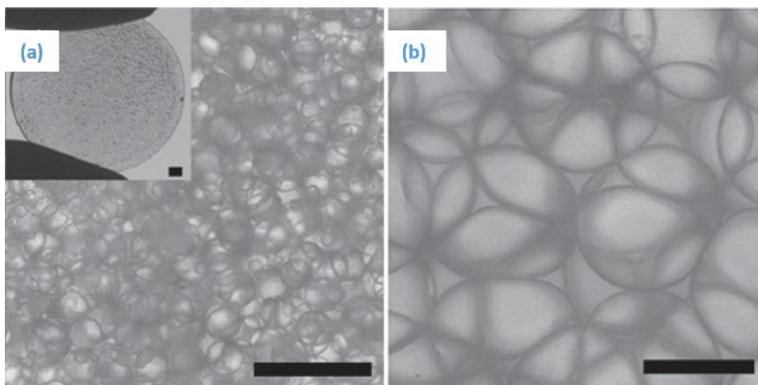


Figure 12 : Image d'émulsions solides de silicone Sylgard 184 préparées par un système de microfluidique avec des gouttes de polyéthylène glycol 400 de (a) 335  $\mu\text{m}$  et (b) 1390  $\mu\text{m}$ <sup>65</sup>.

Cet exemple de mousse silicone est la première mousse élastomère contrôlée. Grâce à la technique de microfluidique utilisée il est possible d'obtenir des tailles de gouttes contrôlées dans une gamme couvrant plusieurs décades<sup>65</sup>. Cependant cette mousse est une « émulsion solide » qui contient toujours sa phase dispersée emprisonnée dans la matrice. Ce n'est donc pas une mousse solide ouverte.

En résumé, il existe de nombreuses mousses élastomères mais leur structure est difficile à contrôler. De plus leur nature physico-chimique est difficile (silicone) ou impossible (polyuréthane) à modifier. Le couplage de leur nature élastomère et leur structure poreuse rend les caractérisations structurales et mécaniques de ces mousses difficiles. Il en découle que leur comportement mécanique reste encore largement incompris. L'intérêt que revêtent ces matériaux a poussé de nombreux chercheurs à essayer de modéliser<sup>66</sup> leur comportement. On trouve ainsi des études de simulation (présentées dans le paragraphe « Les simulations par éléments finis ») qui permettent de prédire le comportement mais seulement pour des matériaux modèles parfait non représentatifs des mousses réelles. Les études expérimentales sur des mousses réelles modèles sont quant à elles quasi-inexistantes ce qui ne permet pas d'avoir une connaissance précise du comportement des mousses élastomères.

### 3. Conclusion

Il a été vu dans ce chapitre, que les mousses élastomères sont des matériaux très présents dans notre société via de très nombreux domaines d'applications (isolation thermiques, phonique et acoustique, confort de l'ameublement, amortissement de chocs, etc.). Ce sont donc des matériaux de choix mais malheureusement ils sont encore largement méconnus d'un point de vue de leur comportement mécanique. En effet les méthodes de synthèses de ces matériaux industriels permettent d'obtenir une structure relativement homogène et ordonnée mais il est particulièrement difficile de la modifier pour faire varier ses propriétés. Ceci est en particulier le cas des mousses polyuréthanes qui représentent la grande majorité de ce type de matériau poreux. Il en va de même pour les autres types de mousses comme celles à base de silicone. Cependant l'équipe de W. Drenckhan<sup>65</sup> a très récemment (2016) réussi à synthétiser la première mousse à base de silicone avec des tailles de gouttes contrôlées grâce à une méthode de synthèse par microfluidique. Ceci amène donc une solution à la fabrication de mousses élastomères à structure contrôlée. Cependant une matrice telle que le silicone ne permet pas de facilement modifier la nature de la matrice pour étudier son impact sur le comportement mécanique.

Les mousses de polyHIPEs permettent d'obtenir des matériaux poreux avec des structures bien contrôlées. De plus la nature physico-chimique de la matrice peut être modifiée à façon en remplaçant l'un ou l'autre des composés sans modifier la structure mésoporeuse finale du polyHIPE.

On rappelle que le projet de cette étude est de réaliser des mousses élastomères à porosité ouverte à façon afin de pouvoir étudier les relations qui lient les propriétés mécaniques à la nature et à la structure de telles mousses. Afin de répondre au mieux aux objectifs de ma thèse, la méthode des polyHIPEs classiques (utilisant des tensioactifs) est la voie qui a été retenue pour

réaliser le panel de matériaux poreux nécessaires pour comprendre le lien qui existe entre le comportement mécanique avec la nature et la structure des mousses élastomères.

Le chapitre suivant « formulation de mousses élastomères » expose comment nous avons réussi à obtenir des mousses élastomères à façon grâce à cette technique. Nous montrerons ensuite dans le chapitre « Comportement mécanique des polyHIPEs élastomères » le lien fait entre leurs caractéristiques chimiques et structurales et leurs propriétés mécaniques.

1. Cégli, Gaétane, C. Elaboration et caractérisation de matériaux polymères poreux modèles à base d'émulsions contrôlées. (Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2001).
2. Ceglia, G. *et al.* Formulation and mechanical properties of emulsion-based model polymer foams. *Eur. Phys. J. E* **35**, (2012).
3. Ceglia, G., Merlin, A., Viot, P., Schmitt, V. & Mondain-Monval, O. Porous materials with tunable mechanical properties. *J. Porous Mater.* **21**, 903–912 (2014).
4. Maheo, L. *et al.* Elastic behavior of multi-scale, open-cell foams. *Compos. Part B Eng.* **44**, 172–183 (2013).
5. Brun, N., Ungureanu, S., Deleuze, H. & Backov, R. Hybrid foams, colloids and beyond: From design to applications. *Chem Soc Rev* **40**, 771–788 (2011).
6. Youssef, S. Etude par tomographie X et modélisation par éléments finis du comportement mécanique des mousses solides. (Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2004).
7. Zhang, Y. X. & Wang, B. L. Theoretical analysis of thermal shock resistance of ceramic foam coatings. *Mech. Compos. Mater.* **52**, 773–780 (2017).
8. He, X., Zhang, Y. Z., Mansell, J. P. & Su, B. Zirconia toughened alumina ceramic foams for potential bone graft applications: fabrication, bioactivation, and cellular responses. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **19**, 2743–2749 (2008).
9. Nommeots-Nomm, A. *et al.* Highly degradable porous melt-derived bioactive glass foam scaffolds for bone regeneration. *Acta Biomater.* **57**, 449–461 (2017).
10. Mills, N. J. & Zhu, H. X. The high strain compression of closed-cell polymer foams. *J. Mech. Phys. Solids* **47**, 669–695 (1999).
11. Liu, C. *et al.* Multifractal analysis of the fracture surfaces of foamed polypropylene/polyethylene blends. *Appl. Surf. Sci.* **255**, 4239–4245 (2009).
12. Gibson, L. J. & Ashby, M. F. *Cellular solids: structure and properties*. (Cambridge Univ. Press, 2001).
13. *Handbook of polymeric foams and foam technology*. (Hanser [u.a.], 2004).
14. Lee, M. N. & Mohraz, A. Bicontinuous Macroporous Materials from Bijel Templates. *Adv. Mater.* **22**, 4836–4841 (2010).
15. Han, S., Sohn, K. & Hyeon, T. Fabrication of New Nanoporous Carbons through Silica Templates and Their Application to the Adsorption of Bulky Dyes. *Chem. Mater.* **12**, 3337–3341 (2000).
16. Kovačič, S., Ferk, G., Drogenik, M. & Krajnc, P. Nanocomposite polyHIPEs with magnetic nanoparticles: Preparation and heating effect. *React. Funct. Polym.* **72**, 955–961 (2012).
17. Mabile, C. *et al.* Rheological and Shearing Conditions for the Preparation of Monodisperse Emulsions. *Langmuir* **16**, 422–429 (2000).
18. Quell, A., Elsing, J., Drenckhan, W. & Stubenrauch, C. Monodisperse Polystyrene Foams via Microfluidics - A Novel Templating Route: Monodisperse Polystyrene Foams via Microfluidics. *Adv. Eng. Mater.* **17**, 604–609 (2015).
19. Bartl, H. & Von Bonin, W. *Makromol Chem* **57**, 74–95 (1962).
20. Ruckenstein, E. & Kim, K.-J. Polymerization in gel-like emulsions. *J. Appl. Polym. Sci.* **36**, 907–923 (1988).
21. Vílchez, S., Pérez-Carrillo, L. A., Miras, J., Solans, C. & Esquena, J. Oil-in-Alcohol Highly Concentrated Emulsions as Templates for the Preparation of Macroporous Materials. *Langmuir* **28**, 7614–7621 (2012).

22. Williams, J. M. & Wroblewski, D. A. Spatial distribution of the phases in water-in-oil emulsions. Open and closed microcellular foams from cross-linked polystyrene. *Langmuir* **4**, 656–662 (1988).
23. Silverstein, M. S. Emulsion-templated polymers: Contemporary contemplations. *Polymer* (2017). doi:10.1016/j.polymer.2017.07.046
24. Mercier, A., Deleuze, H. & Mondain-Monval, O. Preparation and functionalization of (vinyl)polystyrene polyHIPE®. *React. Funct. Polym.* **46**, 67–79 (2000).
25. Deleuze, H., Maillard, B. & Mondain-Monval, O. Development of a new ultraporous polymer as support in organic synthesis. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **12**, 1877–1880 (2002).
26. Busby, W., Cameron, N. R. & Jahoda, C. A. B. Emulsion-Derived Foams (PolyHIPEs) Containing Poly( $\epsilon$ -caprolactone) as Matrixes for Tissue Engineering. *Biomacromolecules* **2**, 154–164 (2001).
27. Moine, L., Deleuze, H. & Maillard, B. Preparation of high loading PolyHIPE monoliths as scavengers for organic chemistry. *Tetrahedron Lett.* **44**, 7813–7816 (2003).
28. Tebboth, M., Kogelbauer, A. & Bismarck, A. Highly permeable macroporous polymers via controlled agitation of emulsion templates. *Chem. Eng. Sci.* **137**, 786–795 (2015).
29. Quell, A., de Bergolis, B., Drenckhan, W. & Stubenrauch, C. How the Locus of Initiation Influences the Morphology and the Pore Connectivity of a Monodisperse Polymer Foam. *Macromolecules* **49**, 5059–5067 (2016).
30. Yao, C. *et al.* A novel glycidyl methacrylate-based monolith with sub-micron skeletons and well-defined macropores. *J Mater Chem* **19**, 767–772 (2009).
31. Cameron, N. R. & Barbeta, A. The influence of porogen type on the porosity, surface area and morphology of poly(divinylbenzene) PolyHIPE foams. *J. Mater. Chem.* **10**, 2466–2471 (2000).
32. Hainey, P., Huxham, I. M., Rowatt, B., Sherrington, D. C. & Tetley, L. Synthesis and ultrastructural studies of styrene-divinylbenzene Polyhipe polymers. *Macromolecules* **24**, 117–121 (1991).
33. Williams, J. M. High internal phase water-in-oil emulsions: influence of surfactants and cosurfactants on emulsion stability and foam quality. *Langmuir* **7**, 1370–1377 (1991).
34. Huš, S. & Krajnc, P. PolyHIPEs from Methyl methacrylate: Hierarchically structured microcellular polymers with exceptional mechanical properties. *Polymer* **55**, 4420–4424 (2014).
35. Binks, B. P. & Lumsdon, S. O. Influence of Particle Wettability on the Type and Stability of Surfactant-Free Emulsions<sup>†</sup>. *Langmuir* **16**, 8622–8631 (2000).
36. Binks, B. P. & Lumsdon, S. O. Transitional Phase Inversion of Solid-Stabilized Emulsions Using Particle Mixtures. *Langmuir* **16**, 3748–3756 (2000).
37. Binks, B. P. & Lumsdon, S. O. Catastrophic Phase Inversion of Water-in-Oil Emulsions Stabilized by Hydrophobic Silica. *Langmuir* **16**, 2539–2547 (2000).
38. Kimmins, S. D. & Cameron, N. R. Functional Porous Polymers by Emulsion Templating: Recent Advances. *Adv. Funct. Mater.* **21**, 211–225 (2011).
39. Silverstein, M. S. PolyHIPEs: Recent advances in emulsion-templated porous polymers. *Prog. Polym. Sci.* **39**, 199–234 (2014).
40. Zhang, S., Zhu, Y., Hua, Y., Jegat, C. & Chen, J. Stability of surfactant-free high internal phase emulsions and its tailoring morphology of porous polymers based on the emulsions. *Polymer* **52**, 4881–4890 (2011).

41. Ikem, V. O., Menner, A., Horozov, T. S. & Bismarck, A. Highly Permeable Macroporous Polymers Synthesized from Pickering Medium and High Internal Phase Emulsion Templates. *Adv. Mater.* **22**, 3588–3592 (2010).
42. Barby, D. & Haq, Z. Un substrat portant un matériel poreux polymérique. (1983).
43. Williams, J. M., Gray, A. J. & Wilkerson, M. H. Emulsion stability and rigid foams from styrene or divinylbenzene water-in-oil emulsions. *Langmuir* **6**, 437–444 (1990).
44. Cameron, N. R. High internal phase emulsion templating as a route to well-defined porous polymers. *Polymer* **46**, 1439–1449 (2005).
45. Sevšek, U., Brus, J., Jeřabek, K. & Krajnc, P. Post polymerisation hypercrosslinking of styrene/divinylbenzene poly(HIPE)s: Creating micropores within macroporous polymer. *Polymer* **55**, 410–415 (2014).
46. Krajnc, P., Štefanec, D., Brown, J. F. & Cameron, N. R. Aryl acrylate based high-internal-phase emulsions as precursors for reactive monolithic polymer supports. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **43**, 296–303 (2005).
47. Cameron, N. R. & Sherrington, D. C. Preparation and glass transition temperatures of elastomeric PolyHIPE materials. *J. Mater. Chem.* **7**, 2209–2212 (1997).
48. Yu, H. *et al.* Synthesis and characterization of poly (n-butyl acrylate)-poly (methyl methacrylate) latex interpenetrating polymer networks by radiation-induced seeded emulsion polymerization. *Radiat. Phys. Chem.* **76**, 1746–1750 (2007).
49. *Physical properties of polymers handbook.* (Springer, 2006).
50. Jerenec, S. *et al.* Glycidyl methacrylate and ethylhexyl acrylate based polyHIPE monoliths: Morphological, mechanical and chromatographic properties. *React. Funct. Polym.* **78**, 32–37 (2014).
51. Zhou, S., Bismarck, A. & Steinke, J. H. G. Interconnected macroporous glycidyl methacrylate-grafted dextran hydrogels synthesised from hydroxyapatite nanoparticle stabilised high internal phase emulsion templates. *J. Mater. Chem.* **22**, 18824 (2012).
52. Paljevac, M., Jeřabek, K. & Krajnc, P. Crosslinked Poly(2-Hydroxyethyl Methacrylate) by Emulsion Templating: Influence of Crosslinker on Microcellular Structure. *J. Polym. Environ.* **20**, 1095–1102 (2012).
53. Kulygin, O. & Silverstein, M. S. Porous poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels synthesized within high internal phase emulsions. *Soft Matter* **3**, 1525 (2007).
54. Wang, W., Li, K., Wang, P., Hao, S. & Gong, J. Effect of interfacial dilational rheology on the breakage of dispersed droplets in a dilute oil–water emulsion. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **441**, 43–50 (2014).
55. Kovalenko, A., Zimny, K., Mascaro, B., Brunet, T. & Mondain-Monval, O. Tailoring of the porous structure of soft emulsion-templated polymer materials. *Soft Matter* **12**, 5154–5163 (2016).
56. Esmailzadeh, M., Danesh Manesh, H. & Zebarjad, S. M. Fabrication and characterization of functional graded polyurethane foam (FGPUF). *Polym. Adv. Technol.* (2017). doi:10.1002/pat.4100
57. Szycher, M. *Szycher's handbook of polyurethanes.* (CRC Press, 2013).
58. Boukrim, A. Mousse de polyuréthane à l'eau. (Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2011).

59. Bandarian, M., Shojaei, A. & Rashidi, A. M. Thermal, mechanical and acoustic damping properties of flexible open-cell polyurethane/multi-walled carbon nanotube foams: effect of surface functionality of nanotubes. *Polym. Int.* **60**, 475–482 (2011).
60. Ben-Dor, G., Mazor, G., Igra, O., Sorek, S. & Onodera, H. Shock wave interaction with cellular materials: Part II: open cell foams; experimental and numerical results. *Shock Waves* **3**, 167–179 (1994).
61. Kinney, J. H., Marshall, G. W., Marshall, S. J. & Haupt, D. L. Three-dimensional imaging of large compressive deformations in elastomeric foams. *J. Appl. Polym. Sci.* **80**, 1746–1755 (2001).
62. Verdejo, R. *et al.* Enhanced acoustic damping in flexible polyurethane foams filled with carbon nanotubes. *Compos. Sci. Technol.* **69**, 1564–1569 (2009).
63. Hartley, K. R. New Silicone Foam Enhances High-Performance Fabrics. *J. Ind. Text.* **17**, 279–287 (1988).
64. *Mechanics of Composite and Multi-functional Materials, Volume 7.* (Springer International Publishing, 2016). doi:10.1007/978-3-319-21762-8
65. Giustiniani, A., Guégan, P., Marchand, M., Poulard, C. & Drenckhan, W. Generation of Silicone Poly-HIPEs with Controlled Pore Sizes via Reactive Emulsion Stabilization. *Macromol. Rapid Commun.* **37**, 1527–1532 (2016).
66. Yang, L. M. & Shim, V. P. W. A visco-hyperelastic constitutive description of elastomeric foam. *Int. J. Impact Eng.* **30**, 1099–1110 (2004).
67. Depardieu, M., Kinadjian, N. & Backov, R. Integrative Chemistry: Advanced functional cellular materials bearing multiscale porosity. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **224**, 1655–1668 (2015).
68. Asano, I., So, S. & Lodge, T. P. Location and Influence of Added Block Copolymers on the Droplet Size in Oil-in-Oil Emulsions. *Langmuir* **31**, 7488–7495 (2015).
69. Aydın, D. & Kızilel, S. Water-in-Water Emulsion Based Synthesis of Hydrogel Nanospheres with Tunable Release Kinetics. *JOM* (2016). doi:10.1007/s11837-016-1969-z
70. Lissant, K. . The geometry of high-internal-phase-ratio emulsions. *J. Colloid Interface Sci.* **22**, 462–468 (1966).
71. Dickinson, E. *An introduction to food colloids.* (Oxford University Press, 1992).
72. *Emulsion science and technology.* (Wiley-VCH, 2009).
73. *Food colloids: fundamentals of formulation.* (Royal Society of Chemistry, 2001).
74. Kabalnov, A. ., Makarov, K. ., Pertzov, A. . & Shchukin, E. . Ostwald ripening in emulsions. *J. Colloid Interface Sci.* **138**, 98–104 (1990).
75. Griffin, W. C. Classification of surface-active agents by 'HLB'. *J Soc Cos Chem.* **5**, 311–326 (1949).
76. Kent, P. & Saunders, B. R. The Role of Added Electrolyte in the Stabilization of Inverse Emulsions. *J. Colloid Interface Sci.* **242**, 437–442 (2001).
77. Israelachvili, J. N. *Intermolecular and surface forces.* (Academic Press, 2011).
78. Kizling, J. & Kronberg, B. On the formation and stability of concentrated water-in-oil emulsions, aphrons. *Colloids Surf.* **50**, 131–140 (1990).
79. Aronson, M. P. & Petko, M. F. Highly Concentrated Water-in-Oil Emulsions: Influence of Electrolyte on Their Properties and Stability. *J. Colloid Interface Sci.* **159**, 134–149 (1993).
80. Hauser, E. A. & Perry, E. Emulsion Polymerization of Styrene. *J. Phys. Colloid Chem.* **52**, 1175–1186 (1948).

81. Smith, W. V. The Kinetics of Styrene Emulsion Polymerization <sup>1a</sup>. *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 3695–3702 (1948).
82. Pulko, I. & Krajnc, P. High Internal Phase Emulsion Templating - A Path To Hierarchically Porous Functional Polymers. *Macromol. Rapid Commun.* **33**, 1731–1746 (2012).
83. Abbasian, Z. & Moghbeli, M. R. Open porous emulsion-templated monoliths: Effect of the emulsion preparation conditions on the foam microstructure and properties. *J. Appl. Polym. Sci.* n/a-n/a (2009). doi:10.1002/app.31438
84. Krajnc, P., Leber, N., Štefanec, D., Kontrec, S. & Podgornik, A. Preparation and characterisation of poly(high internal phase emulsion) methacrylate monoliths and their application as separation media. *J. Chromatogr. A* **1065**, 69–73 (2005).
85. Jiang, Q., Menner, A. & Bismarck, A. Emulsion-templated macroporous polymer/polymer composites with switchable stiffness. *Pure Appl. Chem.* **86**, (2014).
86. Iba, H., Nishikawa, Y. & Urayama, K. Nonlinear stress-strain behavior of elastomer foams investigated by various types of deformation. *Polymer* **83**, 190–198 (2016).
87. Gong, L. & Kyriakides, S. On the Crushing Stress of Open Cell Foams. *J. Appl. Mech.* **73**, 807 (2006).
88. Romero, P. A., Zheng, S. F. & Cuitiño, A. M. Modeling the dynamic response of visco-elastic open-cell foams. *J. Mech. Phys. Solids* **56**, 1916–1943 (2008).
89. Gaitanaros, S., Kyriakides, S. & Kraynik, A. M. On the crushing response of random open-cell foams. *Int. J. Solids Struct.* **49**, 2733–2743 (2012).
90. Pampolini, G. & Del Piero, G. Strain localization in open-cell polyurethane foams: Experiments and theoretical model. *J. Mech. Mater. Struct.* **3**, 969–981 (2008).
91. Gioia, G., Wang, Y. & Cuitino, A. M. The energetics of heterogeneous deformation in open-cell solid foams. *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **457**, 1079–1096 (2001).
92. Lakes, R., Rosakis, P. & Ruina, A. Microbuckling instability in elastomeric cellular solids. *J. Mater. Sci.* **28**, 4667–4672 (1993).
93. Treloar, L. *The physics of rubber elasticity*. (Oxford University Press, 1975).
94. Mabilie, C. *et al.* Rheological and Shearing Conditions for the Preparation of Monodisperse Emulsions. *Langmuir* **16**, 422–429 (2000).
95. Martin, G., Barris, C., Cassagnau, P., Sonntag, P. & Garois, N. Viscoelasticity of randomly crosslinked EPDM networks. *Polymer* **49**, 1892–1901 (2008).
96. Curro, J. G. & Pincus, P. A theoretical basis for viscoelastic relaxation of elastomers in the long-time limit. *Macromolecules* **16**, 559–562 (1983).

### Chapitre 3. Formulation de mousses élastomères

Ce chapitre présente la synthèse de matériaux très déformables et à forte porosité. Les deux objectifs principaux de cette thèse sont d'une part d'obtenir des matériaux à matrice élastomère et d'autre part de réussir à contrôler la structure des mousses à façon, c'est-à-dire d'en maîtriser la taille des pores tout en contrôlant la composition de la matrice (nature et quantité des différents composés). Pour atteindre ces objectifs, c'est la méthode de 'template' par émulsion qui a été choisie car elle permet de synthétiser des mousses avec des structures bien définies (taille des pores). Le cas particulier des émulsions hautement concentrées, High Internal Phase Emulsion (HIPE), nous permettra d'obtenir des mousses solides à forte porosité appelées polyHIPEs. Cette technique a été particulièrement utilisée pour préparer des mousses solides à matrice rigide de type polystyrène. Nous avons utilisé la méthode polyHIPEs pour obtenir des matériaux poreux à matrices déformables élastomères et à porosité contrôlée en vue d'étudier leur comportement mécanique (ceci fera l'objet du prochain chapitre).

La première partie présente un état de l'art lié à la technique utilisée, HIPE, et présentera les avantages et les difficultés qui découlent de cette méthode. Les connaissances sur les mousses solides obtenues via le 'template' « HIPE » seront exposées et on présentera les différents matériaux synthétisés par cette méthode. La seconde partie sera consacrée à présenter nos résultats concernant la synthèse des mousses solides à matrice élastomère (à faible température de transition vitreuse ( $T_g$ )) à l'aide de cette technique. Nous expliquerons la démarche permettant de faire varier les différents paramètres que l'on souhaite contrôler dans nos mousses élastomères à savoir : la nature chimique de la matrice polymère (et donc la  $T_g$ ) des polyHIPEs et la structure (via les tailles de pores) et présenterons les résultats obtenus. Nous terminerons par une spécificité rencontrée lors de la synthèse des mousses élastomères faiblement réticulées : l'effondrement de la structure des mousses.

Chapitre 3. Formulation de mousses élastomères .....	31
I. La synthèse de polyHIPEs – Etat de l’art.....	34
1. Les émulsions et les HIPEs.....	34
a. Les émulsions : définition .....	34
b. Les émulsions hautement concentrées : HIPEs .....	35
c. Les mécanismes de déstabilisation des HIPEs et les solutions pour les contrer .....	36
i. Les mécanismes de déstabilisation .....	36
ii. Les solutions pour lutter contre les déstabilisations .....	40
2. Obtention de mousses solides à partir des HIPEs .....	45
a. HIPEs : les ingrédients.....	45
b. L’émulsification .....	46
c. Polymérisation/réticulation de l’émulsion concentrée .....	46
d. Obtention de la mousse polyHIPE.....	46
3. Structure des polyHIPEs .....	47
a. Les paramètres d’émulsification .....	48
b. La phase continue .....	49
i. Le tensioactif.....	49
ii. Le réticulant .....	50
c. La phase dispersée .....	52
4. Conclusion .....	54
II. Synthèse de mousses polyHIPEs élastomères - Résultats.....	56
1. De l’émulsion au monolithe .....	56
a. La démarche de synthèse des polyHIPEs.....	56
i. Mousses élastomères.....	56
ii. Le contrôle de la taille des gouttes .....	57
b. Etude de la taille des gouttes.....	61
i. Influence de la phase dispersée.....	61
ii. Influence de la phase continue .....	62
c. Obtention de polyHIPEs élastomères.....	67

## Chapitre 3 : Formulation de mousses élastomères

---

i.	Transition vitreuse de polyHIPE à base de poly(méthacrylate d'alkyle).....	67
ii.	Porosité des polyHIPES .....	69
d.	Etude de la taille des pores.....	70
i.	Rôle de la phase dispersée sur la taille des pores .....	71
ii.	Rôle de la phase continue sur la taille des pores.....	73
2.	Effondrement de mousses élastomères .....	78
3.	Conclusion .....	82

## I. La synthèse de polyHIPEs – Etat de l’art

Rappelons que la technique d’obtention des mousses solide par l’utilisation d’un ‘template’ liquide fait référence à la polymérisation d’émulsions concentrées. Deux liquides non miscibles sont mélangés de manière à créer une dispersion d’un des liquides (phase dispersée) dans l’autre liquide (phase continue). La polymérisation de la phase continue permet d’obtenir un réseau polymère solide et l’extraction de la phase dispersée génère la structure poreuse.

Dans cette partie, la méthode d’émulsion et le cas des émulsions hautement concentrées, nommées HIPEs (High Internal Phase Emulsion) seront présentées. Les avantages et les difficultés de cette méthode seront abordés et on montrera les paramètres d’ajustement permettant d’obtenir un ‘template’ HIPE stable. Ensuite on fera un état de l’art sur les matériaux préparés, polyHIPEs, par cette technique et on discutera du contrôle possible et des tendances obtenues pour les mousses polyHIPEs en termes de taille de pores et de composition chimique de la matrice à partir du contrôle de l’émulsion.

### 1. Les émulsions et les HIPEs

Cette partie sera consacrée à des généralités concernant la formulation des émulsions, et plus particulièrement des émulsions concentrées, et leurs conditions de stabilité.

#### a. Les émulsions : définition

Une émulsion est une dispersion de deux phases liquides non miscibles ; en général l’une est aqueuse (ou hydrophile) et l’autre est organique (ou lipophile). L’une des phases est dispersée dans la seconde sous forme de gouttelettes, elle est appelée *phase dispersée* ou *phase interne*. L’autre phase est appelée *phase continue* ou *phase externe*. Les émulsions peuvent être classées en deux grandes catégories en fonction de leur nature<sup>67</sup> :

-les émulsions dites *directes* ou ‘huile dans eau’ notées H/E : la phase organique est dispersée dans la phase aqueuse.

-les émulsions dites *inverses* ou ‘eau dans huile’ notées E/H : la phase aqueuse est dispersée dans la phase organique.

Notons que l’on trouve également des émulsions huile dans huile (notées H/H)<sup>68</sup>, des émulsions eau dans eau (notées E/E)<sup>69</sup> ou encore des émulsions plus complexes, les émulsions multiples (eau dans huile dans eau ou huile dans eau dans huile). Nous ne discuterons pas plus en détail ces 3 derniers types d’émulsions car cela ne fait pas l’objet de ce travail.

Une émulsion est caractérisée par le diamètre de goutte moyen,  $d_g$ , et la fraction volumique de phase dispersée,  $\Phi_{émulsion}$ , qui est définie comme le rapport du volume de phase dispersée sur le volume total de l’émulsion (volume de la phase dispersée plus volume de la phase continue). Lorsque cette fraction volumique de la phase dispersée,  $\Phi_{émulsion}$ , est supérieure à 74%, on parle d’émulsion concentrée. Dans le cadre de notre travail, c’est ce type d’émulsion qui nous intéresse, cela fera l’objet du prochain paragraphe (Les émulsions hautement concentrées : HIPEs).

b. Les émulsions hautement concentrées : HIPEs

« HIPE » est un terme anglais pour « High Internal Phase Emulsion » correspondant à une émulsion hautement concentrée. En effet, lorsque qu'une émulsion est réalisée avec une fraction volumique  $\Phi_{émulsion} \geq 74\%$ , c'est-à-dire supérieure à l'empilement compact de sphères, on parle alors de « HIPE ». Des études montrent la possibilité de monter jusqu'à plus de 95 vol% de phase dispersée<sup>40</sup>.

Le terme « MIPE » (Medium Internale Phase Emulsion) est parfois utilisé pour désigner une émulsion dont le pourcentage de phase dispersée est compris entre 30 et 74 %. En dessous de 30 % on parle de « LIPE » (Low Internale Phase Emulsion)

Pour de telles valeurs de  $\Phi_{émulsion}$  (>74 %), les gouttes vont se déformer et on va assister à une augmentation de la quantité d'interface. K.J. Lissant<sup>70</sup> a déterminé des zones correspondant à des géométries différentes en fonction de  $\Phi_{émulsion}$  :

- $\Phi_{émulsion} < 68\%$  : les gouttelettes sont sphériques et ont encore une certaine liberté de mouvement.
- $68\% < \Phi_{émulsion} < 74\%$  : les gouttelettes n'ont plus de liberté de mouvement et chacune d'elle se retrouve comprise dans « une cellule » dont la géométrie peut être soit un dodécaèdre rhombique (cf. Figure 13a), soit un tetrakaidécaèdre (cf. Figure 13b).
- $74\% < \Phi_{émulsion} < 94\%$  : la forme dodécaèdre rhombique (Figure 13a) est plus stable.
- $94\% < \Phi_{émulsion}$  : c'est la géométrie du tetrakaidécaèdre (Figure 13b) qui est plus stable.

La Figure 13 représente l'évolution de la géométrie d'une goutte en fonction du volume de phase interne.

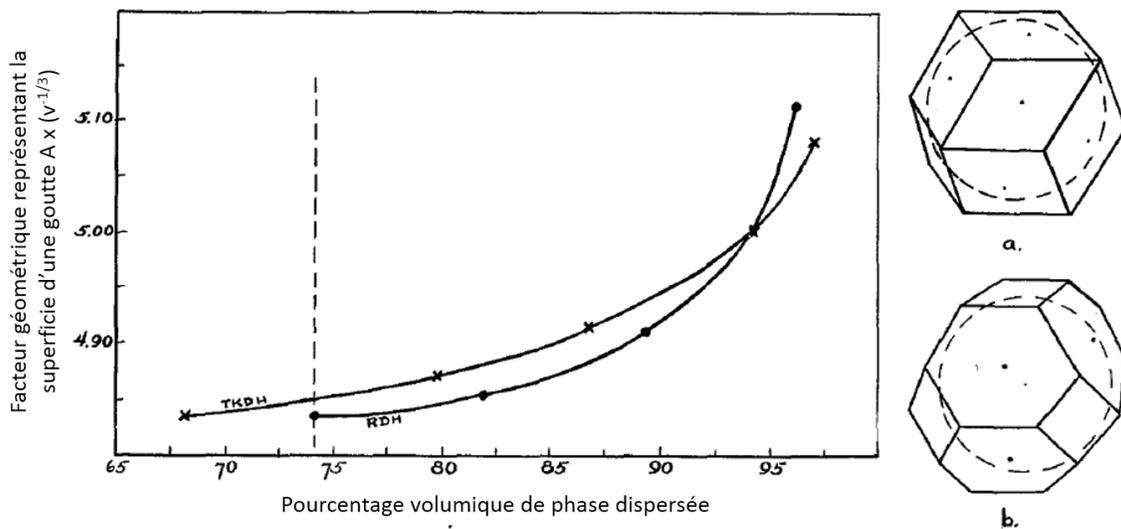


Figure 13 : Evolution de la surface d'une goutte en fonction du volume de phase interne (vol%). Schéma d'une géométrie dodécaèdre rhombique (a) et tetrakaidécaédrique (b)<sup>70</sup>.

La goutte d'une émulsion hautement concentrée est caractérisée par trois zones géométriques différentes : les nœuds (entre les sommets des gouttes voisines), les films minces (entre les parois

planes de deux gouttes voisines) et les bords de plateaux (limite entre le nœud et le film) illustrés sur la Figure 14 :

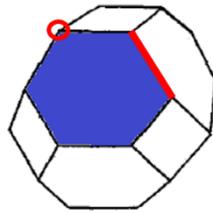


Figure 14 : Représentation d'une goutte d'émulsion composée de nœuds (cercle rouge), de bords de Plateaux (trait rouge) et de films minces (face bleue).

Une HIPE est une émulsion avec un pourcentage volumique de phase dispersée très supérieur à celui de la phase continue qui est thermodynamiquement instable et de nombreux phénomènes de déstabilisation peuvent se produire comme dans toutes les émulsions.

- c. Les mécanismes de déstabilisation des HIPEs et les solutions pour les contrer
  - i. Les mécanismes de déstabilisation

Les HIPEs sont des systèmes instables on parle de systèmes hors équilibres. Des phénomènes de déstabilisation peuvent apparaître. La Figure 15 présente différentes déstabilisations possibles pour ces systèmes. Elles sont détaillées dans les paragraphes suivants. On s'attardera plus particulièrement sur la coalescence et le mûrissement d'Ostwald qui sont des phénomènes de déstabilisation fréquemment rencontrés dans les émulsions concentrées.

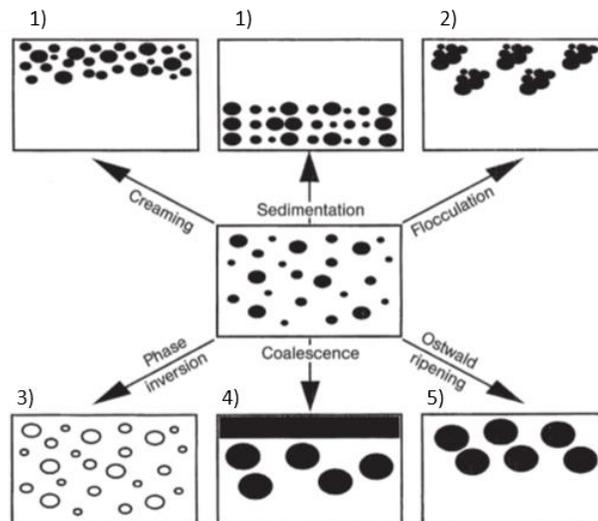


Figure 15 : Représentation de différents types de déstabilisations des émulsions<sup>71</sup>. 1) Crémage/Sédimentation 2) Flocculation 3) Inversion de phase 4) Coalescence 5) Mûrissement d'Ostwald.

### 1. Crémage et sédimentation

Ce phénomène résulte de forces extérieures, généralement gravitationnelles ou centrifuges. Lorsque ces forces deviennent plus importantes que le mouvement Brownien des gouttelettes, on a apparition d'un gradient de répartition des gouttelettes dans le système sans changement de la distribution des tailles de gouttes et cela se produit lorsque la différence de densité entre les deux phases est importante. Si la densité de la phase dispersée est inférieure à celle de la phase continue alors celle-ci crème, en revanche si elle est supérieure, les gouttelettes sédimentent<sup>72</sup>. Ce sont deux phénomènes réversibles<sup>71</sup>.

### 2. Flocculation

La flocculation correspond à l'agrégation des gouttes les unes avec les autres sans changement de leur forme d'origine. C'est la conséquence de l'attraction de Van der Waals ; en effet si les gouttes sont suffisamment proches et en l'absence de forces répulsives, les forces de Van der Waals regroupent les gouttes pour donner la naissance à des floccs.

### 3. Inversion de phase

Ce phénomène fait référence au passage d'une émulsion de type E/H à une émulsion H/E ou inversement. Cela peut être déclenché par différents types de stimuli tels que la lumière, la température ou encore une évolution du pH de la solution et cela se produit progressivement. Dans certains cas cette inversion de phase passe une étape où on a présence d'émulsions multiples E/H/E et/ou H/E/H.

### 4. Coalescence

La coalescence de gouttes est un phénomène irréversible initié par leur collision entre elles-mêmes. Lorsque deux gouttes se rapprochent, leur coalescence va dépendre de la stabilité du film de phase continue qui sépare les gouttes. En effet lors du rapprochement, les gouttes se déforment localement pour laisser apparaître un film mince (cf. Figure 16).

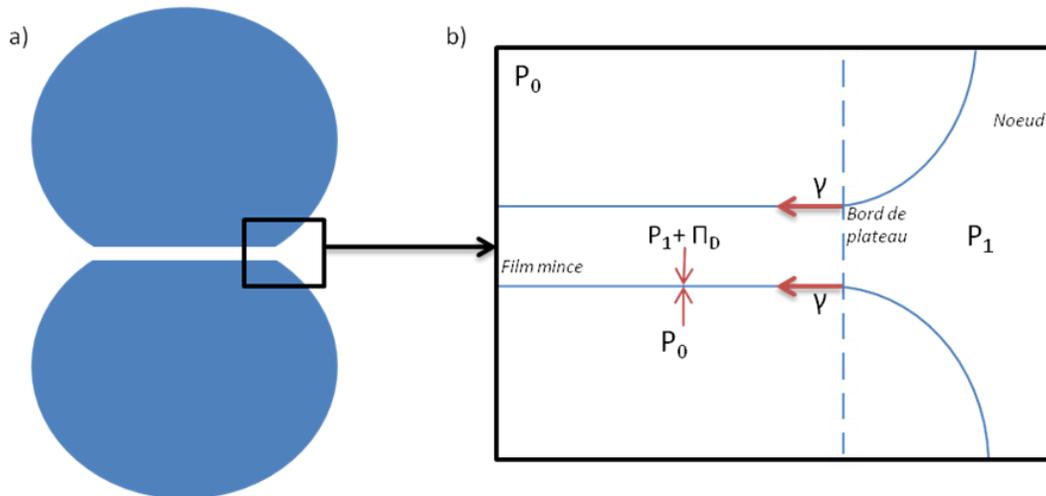


Figure 16 : Représentation d'un film mince a) à l'échelle de la goutte, b) à l'échelle du film mince.  $P_0$  représente la pression à l'intérieure de la phase dispersée,  $P_1$  la pression dans la phase continue,  $\Pi_D$  la pression de disjonction et  $\gamma$  la tension de surface.

Avec  $P_0$  la pression à l'intérieure de la phase dispersée,  $P_1$  la pression dans la phase continue,  $\Pi_D$  la pression de disjonction et  $\gamma$  la tension de surface.

Les propriétés de la phase continue (en particulier la viscosité) influencent directement la stabilité des gouttes. Cependant lorsque les gouttes sont suffisamment proches, les forces attractives (Van der Waals) et les forces de répulsions (électrostatiques et stériques) deviennent non négligeables. Ces forces se manifestent sous la forme d'une pression de disjonction  $\Pi_D$ . Le concept de pression de disjonction, qui a été introduit par Derjaguin, représente ici la notion d'interaction à travers un film mince. Sur la Figure 16 on peut apercevoir que la pression à l'intérieur des gouttes ( $P_0$ ) est différente de la pression présente dans la phase continue ( $P_1$ ). Du fait de l'interaction entre les gouttes, la pression qui s'exerce dans le film mince est elle aussi différente de  $P_0$  et  $P_1$  il faut donc un autre terme pour la caractériser : la pression de disjonction ( $\Pi_D$ ). Ainsi, si la pression de disjonction prend une valeur positive alors il y aura répulsion des gouttes, autrement il y aura coalescence des deux gouttes<sup>72</sup>.

Tout ceci peut être vu directement au niveau des forces d'interactions qui s'exercent entre les deux interfaces. En effet, la somme des forces d'interaction détermine si les gouttes vont coalescer, s'agréger ou se repousser. Si les forces attractives prédominent (équivalent de  $\Pi_D$  négatif) alors en deçà d'une épaisseur critique du film, celui-ci rompt et les deux gouttes fusionnent, en revanche si ce sont les forces répulsives qui prédominent (équivalent de  $\Pi_D$  positif) alors le film reste intact<sup>73</sup>.

### 5. Mûrissement d'Ostwald

Ce dernier a généralement lieu lorsque 2 phases sont en présence et que l'une a un volume bien inférieur à l'autre<sup>15</sup>. Le mûrissement d'Ostwald provient de la différence de solubilité entre les petites et les grosses gouttes. Plus une goutte est petite, plus la pression de Laplace et la solubilité sont élevées et donc plus les énergies associées sont importantes, or le système tend vers l'état

le plus stable. Cela a pour conséquence de voir les grosses gouttes grossir et les petites diminuer jusqu'à disparaître par échange de masse<sup>72</sup>. D'après la théorie de Lifschits-Slezov, dans un système polydisperse où le mûrissement d'Ostwald se produit, on peut trouver à chaque instant un diamètre de goutte,  $a_t$ , tel que pour toute goutte de diamètre  $a$ , on a :

- $a < a_t$  : la goutte se réduit
- $a > a_t$  : la goutte grossit.

Il découle de cette théorie que le diamètre critique  $a_t$  correspond au diamètre moyen des gouttes à l'instant  $t$  illustré par la Figure 17.

La Figure 16 représente la superposition de 2 images prises à 300 secondes d'intervalle pour le même endroit d'une émulsion H/E. On repère trois catégories de gouttes : (I) les gouttes de diamètre  $a > a_t$  qui grossissent, (II) les petites gouttes de diamètre  $a < a_t$  qui diminuent et disparaissent et (III) les gouttes de diamètre moyen  $a_t$  qui ne subissent pas de déformation.

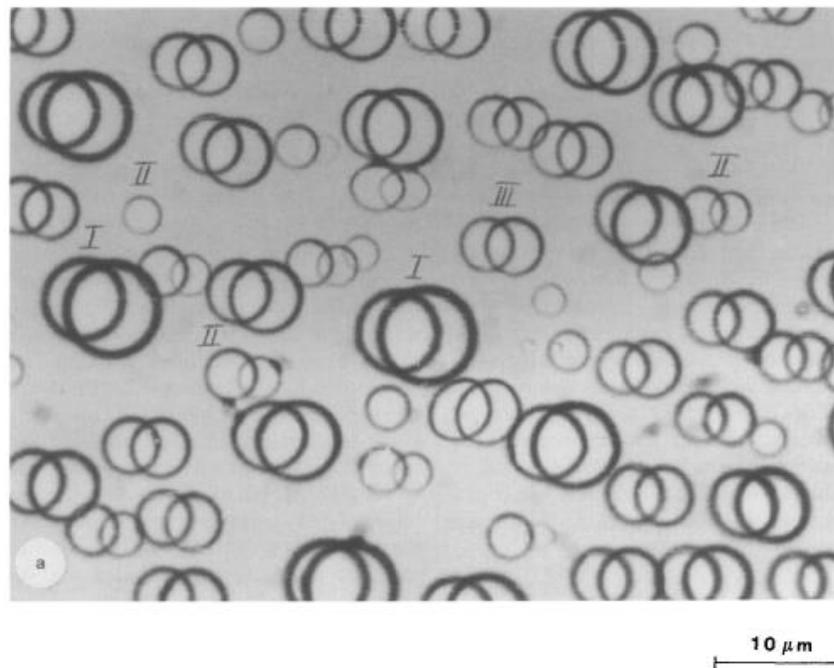


Figure 17 : Superposition de 2 images (à 300s d'intervalles) d'émulsion directe de 1,2-dichloroéthane dans l'eau illustrant le phénomène de mûrissement d'Ostwald. (I) gouttes qui grossissent, (II) gouttes qui diminuent et (III) gouttes qui restent stables<sup>74</sup>.

En résumé ces phénomènes de déstabilisations sont causés par 2 mécanismes principaux :  
-l'affinité entre les deux phases qui correspond à la capacité des deux phases à se mélanger,  
-l'interaction entre deux gouttes adjacentes qui correspond aux forces d'attractions/répulsions entre les gouttes de la phase dispersée.

Il est donc nécessaire d'améliorer la miscibilité entre les phases pour stabiliser les émulsions. Il faut donc abaisser la tension interfaciale entre la phase aqueuse et la phase organique, et accroître les interactions répulsives entre les gouttes.

## ii. Les solutions pour lutter contre les déstabilisations

Comme abordé dans la conclusion du paragraphe précédent (cf. paragraphe i), deux axes possibles pour améliorer la stabilité d'une émulsion sont de jouer sur 1) la tension interfaciale et/ou 2) la répulsion entre gouttes adjacentes. Grâce à la formulation des émulsions, il est possible d'ajouter des composés qui vont permettre d'une part d'abaisser cette tension interfaciale tel qu'un tensioactif et d'autre part d'augmenter la répulsion entre les gouttes dispersées dans le système, tel qu'un électrolyte. Voyons plus en détail l'action de ces différents composés :

### 1. Le tensioactif

Le tensioactif est une molécule amphiphile, possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe. Pour un mélange composé d'une phase organique et d'une phase aqueuse le tensioactif se place à l'interface, la partie hydrophobe orientée vers la phase organique et la partie hydrophile vers la phase aqueuse ce qui lui permet d'abaisser la tension interfaciale<sup>71</sup>. La tension interfaciale est définie comme le travail nécessaire à fournir pour augmenter l'aire de séparation des deux phases d'une unité de surface. Le travail réversible et l'énergie libre sont équivalents en thermodynamique permettant d'écrire pour la tension interfaciale, la relation (1) :

$$\gamma = \frac{\partial G}{\partial A_{T,P,N_i}} \quad (1)$$

Où G représente l'énergie libre de Gibbs du système, A l'aire de contact entre les 2 phases, P la pression, T la température et  $N_i$  la quantité totale de produit dans le système<sup>72</sup>.

La majeure influence de la monocouche de tensioactif est d'abaisser la tension de surface à l'interface ( $\gamma$ ), or d'après la relation d'énergie libre (G) de Gibbs d'une surface (2) :

$$dG^\sigma = -S^\sigma dT + A d\gamma + \sum n_i^\sigma d\mu_i \quad (2)$$

Où S représente l'entropie du système, A représente l'aire de la section étudiée,  $n_i$  représente le nombre de mole du composant i avec le potentiel chimique  $\mu_i$ . Le fait d'utiliser un agent

tensioactif favorise donc la stabilité du système puisqu'il tend à diminuer l'enthalpie du système. De plus, à l'équilibre et à température constante on peut simplifier selon la relation (3) :

$$d\gamma = - \sum \frac{n_i^\sigma}{A} d\mu_i = - \sum \Gamma_i^\sigma d\mu_i \quad (3)$$

Où  $\Gamma_i^\sigma$  correspond à la concentration surfacique des espèces présentes à l'interface. On retrouve ainsi l'équation d'adsorption de Gibbs. On peut écrire, pour la monocouche de tensioactif, l'expression du potentiel chimique (4) :

$$\mu_{TA} = \mu_{TA}^0 + RT \ln(a_{TA}) \quad (4)$$

Où  $\mu_{TA}^0$  est le potentiel chimique standard du tensioactif et  $a_{TA}$  son activité, qui en solution diluée, est égale à la concentration volumique  $C_{TA}$ . En combinant l'équation (4) et l'équation (3) on obtient l'équation (5) :

$$d\gamma_{TA} = -\Gamma_{TA}^\sigma d(\mu_{TA}^0 + RT \ln(C_{TA})) \quad (5)$$

D'où

$$\frac{d\gamma_{TA}}{d \ln(C_{TA})} = -\Gamma_{TA}^\sigma RT \quad (6)$$

L'équation (6) traduit la variation de la tension de surface entre deux phases non miscibles en fonction de la concentration de surface en tensioactif. La Figure 18 montre l'évolution théorique de la tension de surface ainsi que le cas expérimental d'une émulsion huile dans eau, pour laquelle le tensioactif Sorbitan Monooléate (aussi appelé Span™80) a été choisi comme tensioactif, en fonction de la concentration en agent tensioactif. On note la présence d'une concentration seuil au-delà de laquelle la tension de surface reste constante. Les molécules tensioactives ont la propriété de s'auto-associer dans le volume à partir d'une concentration critique appelée concentration micellaire critique et notée CMC, pour former des agrégats supramoléculaires de quelques nanomètres de diamètres : les micelles. Au-delà de la CMC, le potentiel chimique du tensioactif reste quasiment constant car toute molécule présente en plus dans le milieu est consommée pour former des micelles ; c'est pourquoi la tension de surface à la CMC est la plus petite possible.

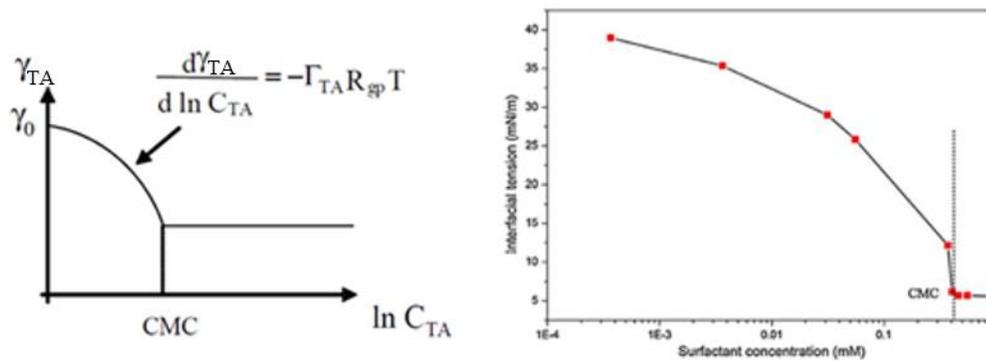


Figure 18 : Représentation théorique<sup>1</sup> (à gauche) et expérimentale<sup>54</sup> de l'évolution de la tension de surface en fonction de la concentration en tensioactif (Span80).

Il existe deux grandes familles de tensioactif : les tensioactifs ioniques et les tensioactifs non-ioniques. Les tensioactifs ioniques peuvent être soit anionique (possédant des groupes carboxylate par exemple), soit cationique (possédant des groupes ammonium quaternaire par exemple). Il existe aussi des tensioactifs zwitterioniques composés de deux groupements ioniques de charges opposées. Ils sont ainsi parfois considérés comme des tensioactifs non-ioniques. Les tensioactifs non-ioniques peuvent être moléculaire (comme la famille des SPAN™ et des TWEEN™) ou polymériques (comme les Pluronic™).

Afin de pouvoir anticiper la nature de l'émulsion (directe ou inverse) Griffin<sup>75</sup> a introduit une règle empirique permettant de classer les tensioactifs en fonction de leur solubilité préférentielle dans l'eau ou dans l'huile : elle est connue sous le nom de concept de HLB (Hydrophile-Lipophile-Balance). La HLB d'un tensioactif est défini par la relation empirique :

$$HLB = 7 + \Sigma \text{valeurs associées au groupes hydrophiles} + \Sigma \text{valeurs associées aux groupes hydrophobes}$$

Les valeurs des groupes hydrophiles et hydrophobes se trouvent dans des tables. Un tensioactif dont la HLB est inférieure à 10 conduira préférentiellement à des émulsions inverses (E/H). A l'inverse un tensioactif dont la HLB est supérieure à 10 conduira préférentiellement à des émulsions directes (H/E). La Figure 19 représente le type d'émulsion en fonction de la HLB du tensioactif.

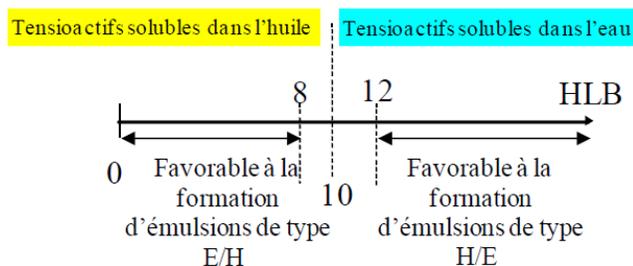


Figure 19 : Nature de l'émulsion en fonction de la HLB du tensioactif utilisé.<sup>1</sup>

## 2. L'électrolyte

La présence de sel est connue pour améliorer la stabilité des émulsions E/H via l'inhibition du mûrissement d'Ostwald d'une part, et d'autre part pour diminuer le phénomène de coalescence<sup>76</sup>. Ceci est expliqué plus loin.

Le premier intérêt de l'ajout de sel dans la phase aqueuse est de diminuer la tension de surface ce qui conduit à une meilleure stabilité. La Figure 20 présente l'évolution de la tension de surface dans un mélange eau-silicone avec 50% volumique de phase dispersée avec la concentration en sulfate de magnésium ( $MgSO_4$ ). Les mesures ont été effectuées après avoir laissé le système au repos pendant 24h. La tension de surface diminue lorsque la concentration en sel de sulfate de magnésium augmente.

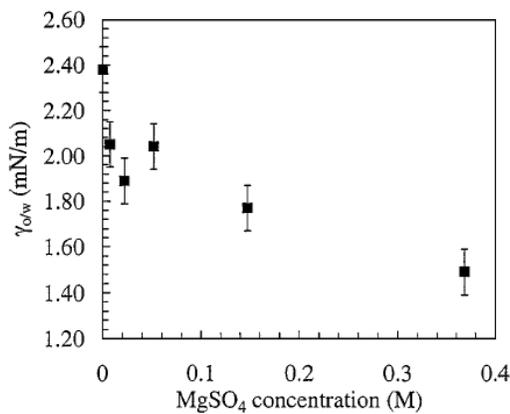


Figure 20 : Variation de la tension de surface ( $\gamma_{o/w}$ ) d'un mélange eau/silicone 50/50 (v/v) avec la concentration en  $MgSO_4$ . Les points correspondent aux mesures après un équilibre de 24h<sup>76</sup>

Le second intérêt de l'utilisation d'un sel est de jouer sur l'interaction entre les gouttes dispersées dans le milieu. En effet l'attraction entre les gouttelettes favorise le phénomène de coalescence. La force attractive  $A$ , entre deux gouttes d'eau dans une phase organique s'exprime selon l'équation (7)<sup>77,78</sup> :

$$A = a \left( \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right)^2 + b \frac{(n_1^2 - n_2^2)^2}{(n_1^2 + n_2^2)^{3/2}} \quad (7)$$

Où  $\varepsilon_i$  et  $n_i$  sont respectivement les constantes diélectriques et les indices de réfraction des phases  $i$ ,  $a$  et  $b$  étant des constantes.  $A$  est minimal lorsque la différence entre les indices optiques des deux phases sont très proches. L'indice de réfraction de la phase organique (aux alentours de 1,42 pour une phase aqueuse comprenant du méthacrylate de butyle) est supérieur à celui de l'eau (1,33). L'ajout de sel dans la phase aqueuse augmente la valeur de l'indice de réfraction et permet donc de diminuer les forces d'attraction entre les gouttes.

D'autre part une étude d'Aronson et al<sup>79</sup> met en évidence l'influence d'un sel de sulfate de magnésium  $MgSO_4$  sur la stabilité d'une émulsion inverse hautement concentrée (avec 91 vol% de phase dispersée). En effet la Figure 21 présente des images de microscopie optique

comparatives entre de 2 émulsions avec 91% de phase aqueuse dispersée, 9% huile minérale - 15% de tensioactif par rapport à la phase organique en présence ou en absence de sel ( $\text{MgSO}_4$ ). Dans la colonne de gauche, la phase aqueuse est composée d'eau distillée pure. Dans la colonne de droite 2,5% massique (par rapport à la phase aqueuse) de  $\text{MgSO}_4$  ont été dissout dans l'eau distillée.

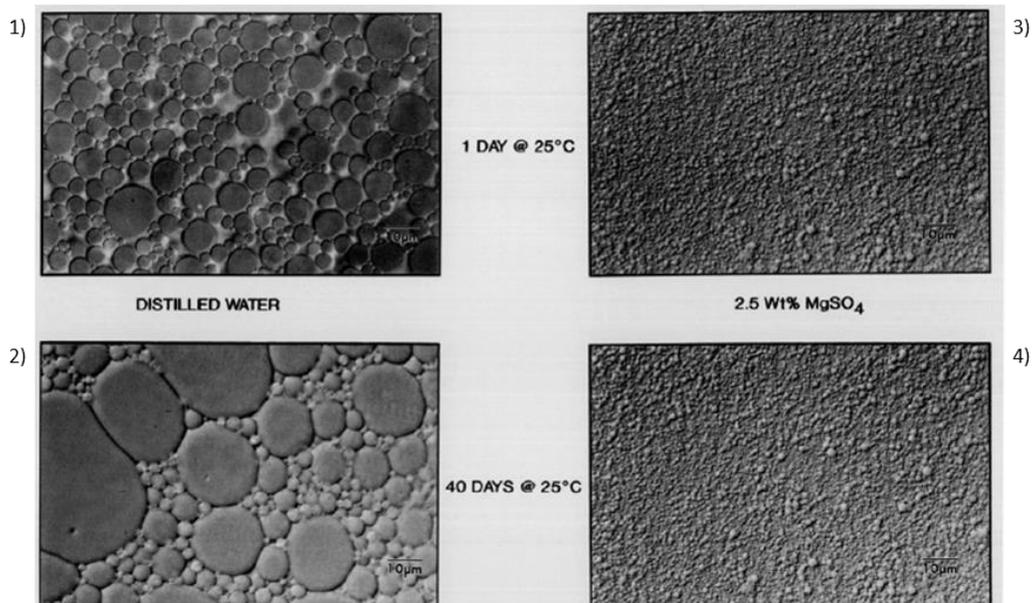


Figure 21 : Photographies de microscopie optique illustrant l'influence de l'électrolyte ( $\text{MgSO}_4$ ) sur la stabilité d'une émulsion E/H<sup>79</sup> pour un mélange avec 91% de phase aqueuse et 9% d'huile minérale avec 15% de tensioactif par rapport à la phase huileuse. Les images de gauche (1 et 2) sont des micrographies de l'émulsion sans électrolyte et les images de droite (3 et 4) sont des micrographies de l'émulsion avec électrolyte à 25°C. Les images 1) et 3) ont été prises 1 jour après l'émulsification et les images 2) et 4) après 40 jours.

Après 40 jours de stockage à température ambiante, l'émulsion contenant du sel est toujours stable ce qui n'est pas le cas pour l'émulsion qui ne contient pas de sulfate de magnésium. De plus pour l'émulsion sans sel, on constate de la coalescence et/ou du mûrissement d'Ostwald dès 24h de vieillissement ce qui illustre bien le pouvoir stabilisant du sel.

Le sel permet donc non seulement d'inhiber la coalescence mais aussi le mûrissement d'Ostwald. En effet en augmentant le taux de sel, la solubilité de la phase aqueuse dans la phase organique diminue ce qui diminue le transfert d'eau d'une goutte vers une autre.

En résumé, les émulsions sont des systèmes thermodynamiquement instables à cause de la faible affinité entre la phase continue et la phase dispersée. Ceci est dû essentiellement à deux paramètres : une tension de surface élevée et une forte interaction entre les gouttes. Les tensioactifs et les sels permettent tous deux d'abaisser la tension interfaciale. En effet en augmentant le taux de tensioactif, il est possible de couvrir une plus grande surface d'interface et ainsi d'abaisser la tension de surface. Pour le mécanisme lié à la concentration en sel, l'idée est que leur présence favorise l'adsorption des tensioactifs à l'interface favorisant ainsi une diminution de la tension interfaciale. D'autre part l'ajout de sel dans la phase dispersée permet de diminuer les interactions attractives entre les gouttes voisines, améliorant ainsi la stabilité du système. Le sel permet d'inhiber la coalescence et le mûrissement d'Ostwald. En conclusion l'utilisation de sel et de tensioactif permet d'améliorer efficacement la stabilité des émulsions hautement concentrées. Nous les utiliserons dans le cadre de ce travail.

### 2. Obtention de mousses solides à partir des HIPEs

L'un des intérêts de préparer des émulsions hautement concentrées est de les utiliser comme 'template' pour synthétiser des mousses solides à structure contrôlée. En effet travailler avec des volumes de phase interne très grands permet d'obtenir des matériaux avec une très grande porosité ce qui est utile dans de très nombreux domaines. Ce paragraphe sera consacré à expliquer le cheminement de la formulation de la HIPE à la synthèse de la mousse solide appelée polyHIPE en présentant les différentes étapes.

#### a. HIPEs : les ingrédients

Les HIPEs sont constituées de deux phases non miscibles. La composition de chaque phase peut être modifiée à façon. Cependant on retrouve toujours les mêmes catégories de composants lorsque l'émulsion sert de 'template' pour la synthèse d'une mousse :

- Le monomère : c'est l'élément constitutif de la future matrice de la mousse. Le monomère peut être soluble dans la phase organique, comme le styrène qui est largement étudié<sup>22,43,80,81</sup>, ou dans la phase aqueuse, comme l'acrylamide<sup>82</sup>. La solubilité du monomère conditionnera le type de mousse finale : si le monomère est hydrosoluble alors la mousse obtenue sera hydrophile, et inversement si le monomère est soluble en phase organique alors la mousse obtenue sera hydrophobe.
- Le tensioactif : molécule amphiphile qui permet d'améliorer la stabilité de l'émulsion. Il sera choisi en fonction du type d'émulsion à stabiliser. On trouve par exemple le Span™80 (Sorbitan Monooléate) soluble en phase organique<sup>22</sup>, qui stabilisera des émulsions inverses ou le Tween 80 (polyoxyéthylène (20) sorbitan monooléate) soluble en phase aqueuse qui stabilisera des émulsions directes<sup>33</sup>.
- Le réticulant : permet d'obtenir un réseau réticulé de la matrice polymère de la mousse synthétisée. Le réticulant sera hydrophile (par exemple le bis acrylamide d'éthylène<sup>52</sup>) si

le monomère est hydrophile ou hydrophobe (par exemple le divinylbenzène<sup>22</sup>) si le monomère est hydrophobe.

- L'amorceur : permet d'amorcer la réaction de polymérisation et la réticulation afin d'obtenir la mousse solide. On trouve principalement le persulfate d'ammonium<sup>52</sup> soluble en phase aqueuse ou l'azobis(isobutyronitrile)<sup>43</sup> soluble en phase organique.

On retrouve ces différents ingrédients dans toutes les formulations d'émulsions concentrées pour la préparation de mousses solides. La majorité du temps on retrouve aussi de l'eau ou de l'huile. Un autre type de composés, les sels, sont utilisés dans certaines préparations pour augmenter la stabilité des émulsions (cf. paragraphe ii). Lorsque les composés ont été sélectionnés, s'ensuit une phase de mélange des deux phases : l'émulsification.

### b. L'émulsification

Lors de l'émulsification, la phase dispersée est ajoutée au goutte à goutte sous agitation dans la phase continue. Plusieurs modes d'agitation existent (manuelle, mécanique à la pale ou mécanique de type rotor-stator). La préparation utilise un amorceur de polymérisation et celui-ci peut être sensible à l'oxygène, dans ce cas cette étape d'émulsification est réalisée sous atmosphère inerte. Enfin, lorsque l'étape d'addition de la phase dispersée est terminée, il est possible d'observer une phase d'homogénéisation par le maintien de l'agitation pendant un certain temps. A la fin de cette étape, le 'template' liquide est obtenu. Il convient de polymériser/réticuler le système pour obtenir la mousse solide.

### c. Polymérisation/réticulation de l'émulsion concentrée

L'émulsion ainsi préparée est chauffée afin de polymériser et de réticuler la phase continue et d'obtenir la mousse solide. La phase dispersée est alors toujours piégée dans la matrice à ce stade de la synthèse. Il convient donc de la retirer pour obtenir la mousse finale polyHIPE.

### d. Obtention de la mousse polyHIPE

Lorsque la polymérisation est terminée il reste à purifier la mousse solide obtenue afin de retirer les traces de monomère et de réticulant qui n'auraient pas réagi ainsi que le tensioactif, le sel et l'amorceur. Le matériau est purifié par différentes séries de lavage. Une fois cette étape terminée, le matériau est séché pour éliminer la phase dispersée et les solvants provenant du lavage.

A l'issue de toutes ces étapes on obtient la mousse solide polyHIPE purifiée et séchée.

En résumé la synthèse d'une mousse polyHIPE se décompose en 3 grandes étapes illustrées à la Figure 22.

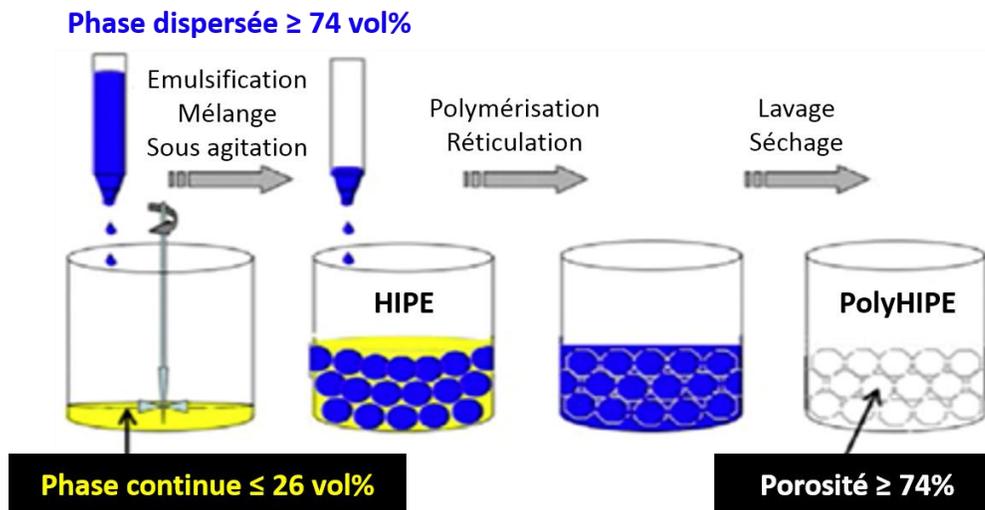


Figure 22 : Illustration d'une synthèse de mousse polyHIPE par émulsion hautement concentrée<sup>39</sup>.

La Figure 22 présente la synthèse d'une mousse polyHIPE à partir d'une émulsion HIPE 'template' avec un volume de phase dispersée supérieure ou égale à 74% du volume total de l'émulsion. La première étape consiste en l'émulsification du système. La deuxième étape fixe le système par polymérisation/réticulation. La troisième étape consiste en des traitements pour laver, purifier et sécher la mousse aboutissant sur la mousse polyHIPE finale avec une porosité supérieure ou égale à 74%.

Ce paragraphe a permis de voir comment obtenir les mousses polyHIPEs. Le chapitre suivant rapporte comment il est possible de contrôler leur morphologie via le paramètre de taille des pores.

### 3. Structure des polyHIPEs

Dans cette partie nous allons nous intéresser à la structure des mousses polyHIPEs et plus particulièrement à la taille des pores des mousses.

On retrouve dans la littérature pour les polyHIPEs à partir d'émulsion une gamme de diamètre de pores allant du micromètre<sup>34</sup> au millimètre<sup>22,43</sup>. L'essentiel des travaux présentent des structures avec des diamètres de pore ( $d_p$ ) des mousses solides compris entre 1 et 100 $\mu$ m. Ce paragraphe présente des tendances de contrôle des  $d_p$  en fonction de différents paramètres de l'émulsion de départ tels que le volume de phase interne, la composition de la matrice ou encore les conditions d'émulsification.

### a. Les paramètres d'émulsification

La réalisation d'une HIPE nécessite avant de commencer à mélanger les deux phases entre elles de choisir les conditions dans lesquelles ce mélange va être fait. Ce paragraphe présente donc trois paramètres importants qui sont le type d'agitation, la vitesse d'agitation et la vitesse d'addition de la phase dispersée.

L'équipe de Krajnc<sup>34</sup> a regardé les conséquences du type d'agitation. Il a comparé l'utilisation d'un agitateur mécanique à pale avec un homogénéisateur rotor-stator. Avec l'agitateur mécanique (vitesse d'agitation de 500 t/min) le diamètre des pores  $d_p$  vaut 15,2  $\mu\text{m}$  et 38,2  $\mu\text{m}$  (respectivement pour 75vol% et 85vol% de phase dispersée) pour un matrice à base de poly(méthacrylate de méthyle) ; pour les mêmes formulations mais avec l'homogénéisateur rotor-stator (vitesse d'agitation de 25 000 t/min)  $d_p$  passe respectivement à 1,4  $\mu\text{m}$  et 2,5  $\mu\text{m}$ . De plus il constate une présence beaucoup plus nombreuses d'interconnexions dans le cas de l'homogénéisateur rotor-stator.

Cette variation est aussi étudiée par l'équipe de Moghbeli<sup>83</sup> pour une matrice à base de polystyrène qui regarde aussi l'influence de la vitesse d'agitation ( $V_A$ ), pour un agitateur mécanique, et de la vitesse d'addition de la phase dispersée ( $V_{APD}$ ) dans la phase continue.

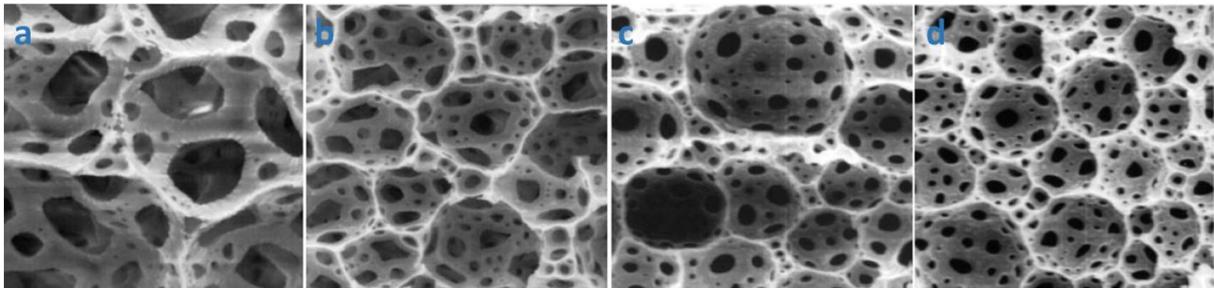


Figure 23 : Images de microscopie électronique à balayage (MEB) de polyHIPES à base de polystyrène préparés à 400t/min (a), 600t/min (b), 800t/min (c) et 1200t/min (d)<sup>83</sup>.

La Figure 23 illustre l'influence de la vitesse d'agitation et présente des images de microscopie électronique à balayage obtenues à différentes vitesses d'agitation. Il apparaît nettement que plus la vitesse d'agitation augmente, plus le diamètre de pores ( $d_p$ ) diminue. Cela vient du fait que plus la vitesse augmente, plus le cisaillement dans la couche d'émulsion au contact de la pale augmente et donc plus les gouttes d'eau sont fractionnées.

D'autre part l'étude de la vitesse d'addition de la phase dispersée (cf. Tableau 1) montre que lorsque  $V_{APD}$  augmente alors  $d_p$  augmente.

Tableau 1 : Evolution du diamètre des pores en fonction de la vitesse d'agitation  $V_A$  et de la vitesse d'addition  $V_{APD}$  pour des polyHIPEs à base de polystyrène avec 20% de tensioactif (Span™80) par rapport au monomère.<sup>83</sup>

vitesse d'addition de la phase dispersée ( $V_{APD}$ ) en mL/min	vitesse d'agitation ( $V_A$ ) en tour/min	Diamètre des pores ( $d_p$ ) en $\mu\text{m}$
0,52	400	15,12
	600	8,70
	800	7,32
	1200	6,27
1,3	400	27,03
	600	12,24
	800	9,81
	1200	7,05

Pour conclure, on voit premièrement que l'utilisation d'un homogénéisateur rotor-stator permet d'atteindre des tailles de pores inférieures à celle d'un agitateur mécanique à pale. D'autre part plus la vitesse d'agitation est élevée, plus les gouttes sont cisailées et plus le diamètre des pores diminue. Enfin l'augmentation de la vitesse d'addition de la phase dispersée dans la phase continue entraîne une augmentation de la taille des pores.

b. La phase continue

Ce paragraphe présente l'influence du tensioactif et du réticulant sur la taille des pores des polyHIPEs.

i. Le tensioactif

Le tensioactif permet d'abaisser la tension interfaciale et ainsi de favoriser la stabilité des HIPEs en évitant les phénomènes de coalescence. La Figure 24 présente l'évolution de la taille des pores des mousses polyHIPEs à base de polystyrène en fonction du pourcentage de Span™80 appelé ici SMO (Sorbitan Monooléate)<sup>22</sup>.

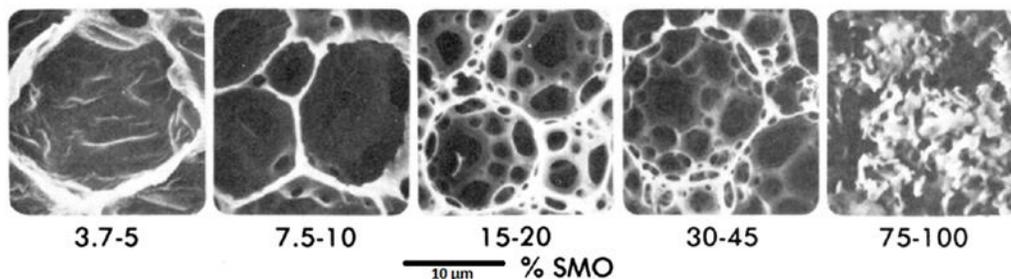


Figure 24 : Images MEB de polyHIPEs à base de polystyrène. Evolution de la structure en fonction du pourcentage de tensioactif (SMO)<sup>22</sup>.

Il ressort de ces images MEB que lorsque le pourcentage de tensioactif augmente,  $d_p$  diminue de manière significative. De plus pour un très faible pourcentage de tensioactif (<5%) les pores sont fermés, il n'y a pas de d'interconnexions. A partir de 7% on observe l'apparition d'interconnexions

et d'une structure ouverte. Lorsque le pourcentage de Span™80 est supérieur à 75% alors, la structure n'est plus correctement définie, la structure est toujours ouverte mais la présence de très nombreuses interconnexions ne permet plus d'observer de pores sphériques.

Le tensioactif joue donc un rôle important dans la modification de structure des mousses polyHIPEs. Cependant il faut faire attention à ne pas l'utiliser en trop large excès car une concentration trop importante en tensioactif peut mener à la fragilisation du matériau final comme le montre la Figure 25 tirée des travaux de Williams et al<sup>22</sup>.

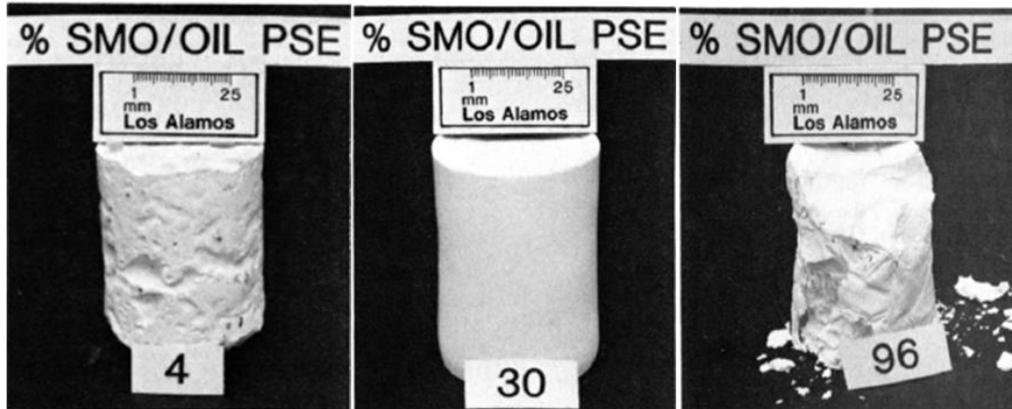


Figure 25 : Structures de mousses de polystyrène à partir d'émulsions avec différentes concentrations de tensioactif. Le pourcentage de tensioactif (ici Span80) varie de 4 à 96% et correspond au rapport massique de tensioactif par rapport à la phase organique<sup>22</sup>.

Lorsque la quantité de tensioactif est très élevée la tenue mécanique du matériau final n'est plus assurée et celui-ci s'effrite.

Par conséquent il conviendra d'utiliser un tensioactif et de définir la gamme d'utilisation permettant à la fois la stabilisation du 'template' HIPE étudié mais aussi de maintenir la tenue mécanique du matériau poreux polyHIPE final.

#### ii. Le réticulant

Le réticulant sert à créer un réseau tridimensionnel et à obtenir une matrice poreuse réticulée. Il n'a pas vocation à modifier la géométrie de la mousse. Cependant quelques travaux reportent que le diamètre des pores diminue lorsque le taux de réticulant augmente. Par exemple les travaux de Williams et al<sup>43</sup> illustrent l'influence d'une évolution du pourcentage de divinylbenzène pour des polyHIPEs de polystyrène avec 20% de Span™80 par rapport au monomère (cf. Figure 26).

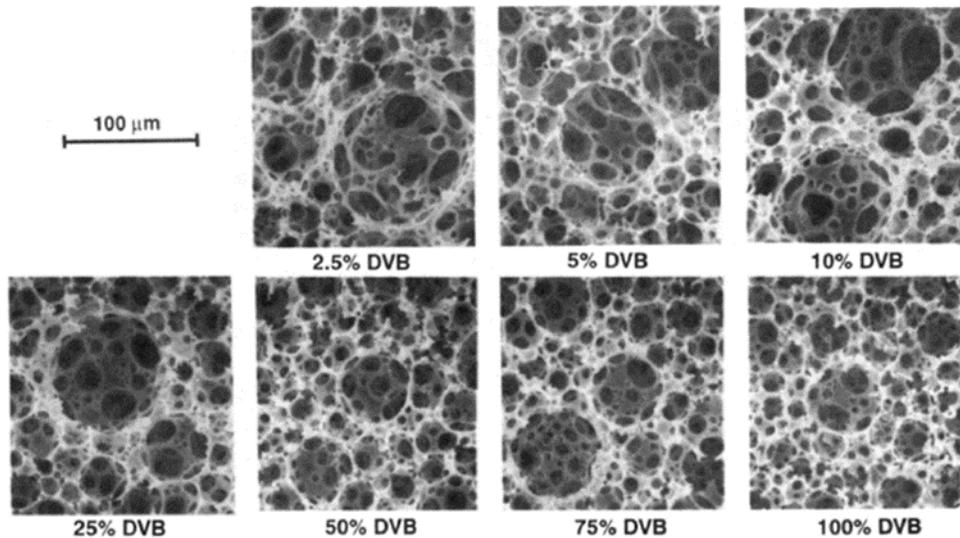


Figure 26 : Images MEB de polyHIPes à base de polystyrène. Evolution de la structure en fonction du pourcentage du réticulant : le divinylbenzène (DVB)<sup>43</sup> (de 2,5 % à 100 %).

Les auteurs revendiquent que le pourcentage de réticulant peut donc influencer la structure des mousses polyHIPes, cependant son effet reste minime puisque la variation de taille de pores est toute petite devant la différence de quantité de réticulant qu'il faut appliquer pour observer la modification de structure. Pour une variation de l'ordre de 10% en réticulant la variation de la taille des pores est quasi nulle.

L'amorceur peut être choisi soluble dans l'huile ou dans l'eau. Williams et al<sup>43</sup> ont comparé l'influence de la nature de l'amorceur (le 2,2-Azobis(2-méthylpropionitrile) (AIBN) soluble en phase organique et persulfate de potassium (KPS) soluble en phase aqueuse). La différence principale est le type d'amorçage : dans le cas de l'AIBN il y a un amorçage en masse (au sein de la phase continue) alors que dans le cas du KPS il y a un amorçage à l'interface des deux phases. L'utilisation d'AIBN entraîne l'obtention de diamètre de pores plus grands que pour un amorçage avec du KPS. L'équipe de Drenckhan<sup>29</sup> est allé plus loin en montrant que le type d'amorceur influence aussi grandement l'interconnexion de la mousse finale. La Figure 27 présente l'impact sur la forme de la mousse finale du lieu d'amorçage : à l'interface (KPS) ou dans la phase continue (AIBN).

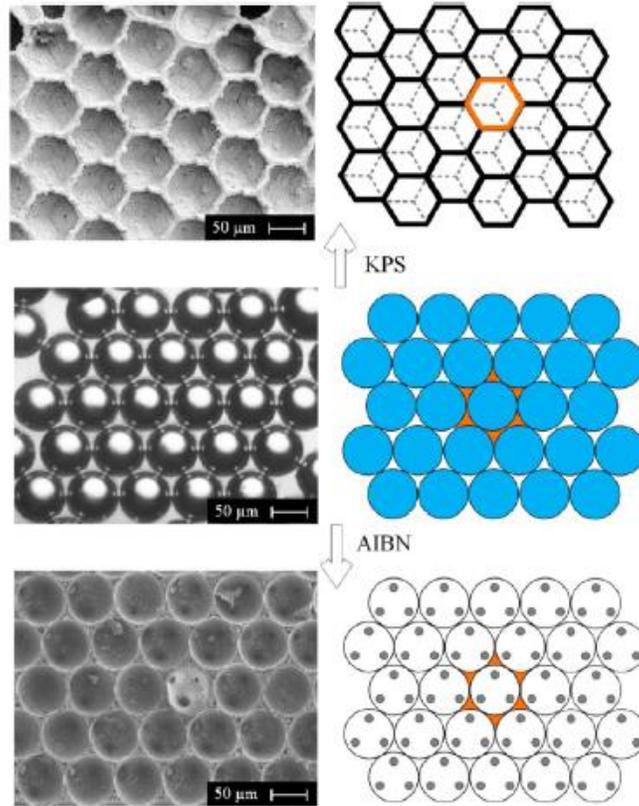


Figure 27 : Images (Gauche) et schémas (droite) d'émulsions monodisperses, réalisées à partir d'un système de microfluidique, et des mousses correspondantes en fonction de la localisation de l'amorçage : à l'interface (KPS) ou dans la phase continue (AIBN)<sup>29</sup>.

Il apparaît nettement que la nature de l'amorceur joue sur la géométrie des pores de la mousse finale mais aussi sur l'interconnexion. Dans le cas du KPS, les pores sont hexagonaux et sont fermés alors que dans le cas de l'AIBN les pores sont sphériques et ouverts. L'amorceur joue donc à la fois un rôle sur le type de mousse obtenue (à porosité ouverte ou fermée) mais aussi sur sa géométrie.

#### c. La phase dispersée

Le premier paramètre qui permet de jouer un rôle sur la structure est le volume de phase interne dont découle la porosité du matériau. La Figure 28 présente des images de microscopie électronique à balayage (MEB) illustrant l'influence du volume de phase interne sur la structure d'un polyHIPE à base de polystyrène avec 10wt% de Span™80<sup>43</sup>.

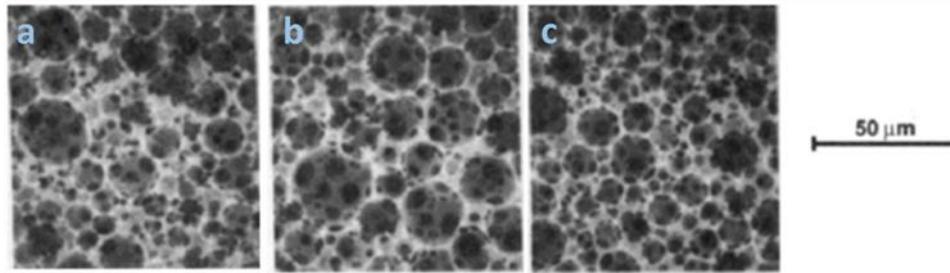


Figure 28 : Images MEB d'un polyHIPE à base de polystyrène. Evolution de  $d_p$  en fonction du volume de phase dispersée : 80vol% (a), 85vol% (b) et 90vol% (c)<sup>43</sup>.

Ces différentes formulations donnent  $d_p(80\text{vol}\%)=13.5\mu\text{m}$ ,  $d_p(85\text{vol}\%)=12.5\mu\text{m}$  et  $d_p(90\text{vol}\%)=10.5\mu\text{m}$  (valeurs estimées au départ de l'article de Williams et al<sup>43</sup>). Les auteurs concluent que l'augmentation du pourcentage de phase dispersée s'accompagne donc d'une diminution de la taille des pores<sup>43</sup>.

Cependant d'autres études montrent qu'il peut en être autrement. La Figure 29 présente la microstructure de polyHIPE, également à base de polystyrène, pour différents pourcentages de phase interne selon un article de Zhang et al<sup>40</sup> :

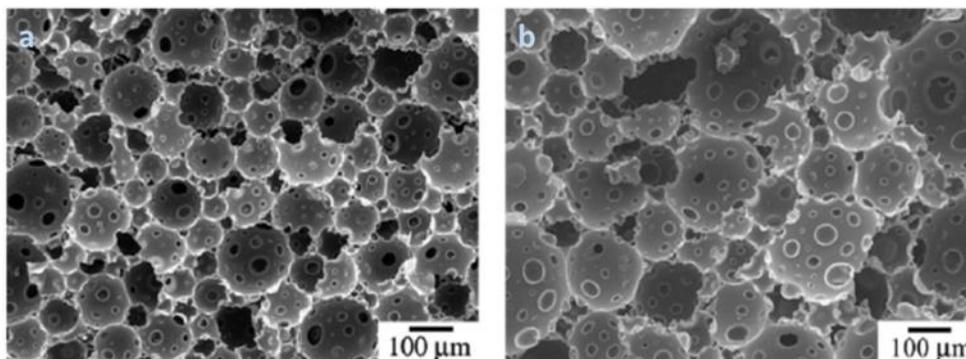


Figure 29 : Images MEB représentant la microstructure de polyHIPEs à base de polystyrène pour 80vol% (a) et 92vol% (b) de phase dispersée<sup>40</sup>.

Pour Zhang et al<sup>40</sup> l'augmentation du volume de phase interne entraîne une augmentation du  $d_p$ . On trouve aussi des travaux pour lesquels aucune tendance ne se dégage comme dans les travaux de l'équipe de Krajnc<sup>34</sup>. Les polyHIPEs étudiés sont à base de poly(méthacrylate de méthyle). Cette étude montre que lorsqu'on augmente le pourcentage de phase interne, on peut avoir dans un cas une diminution de  $d_p$  (passage de  $15,2\mu\text{m}$  à  $3,6\mu\text{m}$ ) pour une augmentation de 5vol% de phase dispersée mais suivi d'une augmentation (passage de  $3,6\mu\text{m}$  à  $38,2\mu\text{m}$ ) pour une évolution supplémentaire de 5 vol% (cf. Tableau 2). Il n'y a donc pas de tendance générale dans ce cas-là et les auteurs ne se sont pas intéressés à ce phénomène.

Tableau 2 : Tableau adapté des travaux de Krajnc et al<sup>34</sup> présentant l'influence du pourcentage de phase dispersée sur  $d_p$  pour un polyHIPE à base de poly(méthacrylate de méthyle).

Pourcentage de phase interne (vol%)	Diamètre des pores $d_p$ ( $\mu\text{m}$ )
75	15.2
80	3.6
85	38.2

Le pourcentage de phase dispersée joue inévitablement un rôle sur le diamètre des gouttes de la phase dispersée. Cependant il n'est pas possible de conclure sur une tendance particulière. Malheureusement ceci n'est vraiment pas discuté dans la littérature ; les observations sont seulement empiriques et les conclusions qu'on y trouve sont propres à chaque système de chaque étude.

En résumé, il existe dans la littérature de nombreux paramètres de synthèse des polyHIPES, aussi bien chimiques (nature des ingrédients) qu'expérimentaux (vitesse d'agitation ou d'addition), permettant de modifier leur structure. Les paramètres principaux qui se dégagent sont le pourcentage de tensioactif par rapport au monomère (le diamètre des pores ( $d_p$ ) diminue lorsque la concentration en tensioactif augmente), la vitesse d'agitation ( $d_p$  diminue lorsque la vitesse d'agitation augmente) et la vitesse d'addition de la phase dispersée ( $d_p$  augmente lorsque la vitesse d'addition augmente). On a vu que la fraction volumique des phases semble impacter également la taille des pores cependant il n'est pas simple de prévoir et de rationaliser l'influence qu'il aura sur le système. Toutes ces tendances sont observées pour la fabrication, via les émulsions concentrées (HIPES), des matériaux poreux rigides ( $T_g \geq T_{\text{ambiante}}$ ), typiquement des matrices à base de polystyrène.

La nature de l'amorceur joue un rôle essentiel sur le type (porosité ouverte ou fermée) et la forme (sphérique ou hexagonale) de la mousse solide obtenue par la technique de 'template' HIPE. L'amorceur soluble en phase organique (amorçage à l'intérieur de la phase continue) conduit à des diamètres de pores supérieurs à ceux obtenus avec un amorceur soluble en phase aqueuse (amorçage à l'interface de la phase organique et de la phase aqueuse).

#### 4. Conclusion

Les émulsions sont des mélanges de deux phases non miscibles. Elles sont utilisées entre autre comme 'template' afin d'obtenir des mousses solides. Le cas particulier des émulsions hautement concentrées (HIPES) permet d'obtenir des mousses solides appelées polyHIPES après polymérisation/réticulation de la phase continue. Cette technique est versatile car il est possible de contrôler la taille des gouttes de l'émulsion concentrée de départ et donc potentiellement de

contrôler la morphologie des mousses solides formées c'est-à-dire la taille des pores. Différents paramètres permettent ce contrôle, citons le taux de tensioactif, l'amorceur, la fraction volumique de la phase dispersée, les vitesses d'agitation et d'addition pour générer l'émulsion. De plus cette technique permet de faire varier indépendamment l'un de ces paramètres en maintenant tous les autres constants ce qui est une véritable force afin de contrôler efficacement la taille des pores du polyHIPE final. L'état de l'art présenté dans cette première partie du chapitre « Formulation de mousses élastomères » est basé sur des mousses polyHIPEs hydrophobes et rigides car la littérature ne fait que peu d'état de l'existence de polyHIPEs à matrice ductile avec des  $T_g$  en dessous de la température ambiante. Dans la suite de ce chapitre nous présenterons les résultats qui ont été obtenus au cours de ce travail. Nous avons utilisé cette technique de 'template' pour fabriquer des mousses élastomères à structure contrôlée en ajustant les paramètres de l'émulsion de départ : nature et quantité de la phase dispersée, nature et quantité de tensioactif ; nature et quantité de la phase continue. Nous avons systématiquement caractérisé l'émulsion 'template' de départ et la structure des mousses polymères obtenues (diamètre des pores). Enfin nous avons été confrontés à un phénomène d'effondrement des mousses élastomères faiblement réticulées.

## II. Synthèse de mousses polyHIPEs élastomères - Résultats

Dans la première partie, la méthode de 'template' HIPE a été présentée comme la technique permettant de synthétiser des mousses à forte porosité avec une structure contrôlée ; elle a été très utilisée pour des mousses à matrice rigide. Dans cette seconde partie, les choix qui ont été faits vont d'abord être présentés ainsi que la démarche qui a été suivie afin de remplir les objectifs suivants : obtenir des mousses avec des températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) très inférieures à la température ambiante, contrôler la structure de la mousse via le diamètre de pore ( $d_p$ ) et obtenir un panel de mousses élastomères modèles avec des propriétés physiques ( $T_g$ ,  $d_p$  et le taux de réticulation) permettant d'étudier leur réponse mécanique.

La phase de préparation du 'template' « HIPE » est étudiée en fonction des paramètres chimiques à savoir : le monomère (nature physico-chimique), le tensioactif (nature physico-chimique et quantité), le réticulant (nature physico-chimique et quantité). Les émulsions HIPEs seront caractérisées en terme de taille de gouttes systématiquement et les mousses polyHIPEs seront caractérisées en terme de taille de pores. La littérature ne fait pas mention (à une exception près<sup>1</sup>) du lien entre la taille des gouttes ( $d_g$ ) des émulsions et la taille des pores ( $d_p$ ) des mousses correspondantes. Nous mettrons en regard  $d_g$  et  $d_p$  et montrerons que cette technique est une méthode de choix pour synthétiser des mousses à nature et à structure contrôlée.

Enfin nous discuterons du phénomène d'effondrement des mousses élastomères qui est apparu pour de très faibles taux de réticulation.

### 1. De l'émulsion au monolithe

Dans un premier temps il convient de présenter la démarche qui a été suivie pour obtenir les mousses polyHIPEs c'est-à-dire le choix des monomères, des paramètres expérimentaux, des paramètres chimiques (nature et taux des constituants de l'émulsion). De même les différentes étapes de l'émulsification, de la polymérisation et de traitements post-polymérisation seront présentées.

#### a. La démarche de synthèse des polyHIPEs

Les choix qui ont été faits ont été dictés par trois objectifs à savoir : synthétiser des mousses avec une  $T_g$  très en dessous de la température ambiante, contrôler la taille des pores via la taille des gouttes de l'émulsion et obtenir un panel de matériau avec des paramètres physiques (température de transition vitreuse, diamètre de pore et taux de réticulation) modifiables à façon dans le but de faire le lien avec les propriétés mécaniques et mieux comprendre le comportement particulier des mousses solides élastomères.

#### i. Mousses élastomères

Afin d'obtenir des mousses élastomères avec des températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) inférieures à la température ambiante, notre choix s'est porté sur une matrice polymère de type poly(méthacrylate) portant des chaînes alkyles de longueurs variables. Les trois monomères qui

ont été retenus sont donc le méthacrylate de butyle (MAC<sub>4</sub>), le méthacrylate de dodécyle (aussi appelé méthacrylate de lauryle : MAC<sub>12</sub>) et le méthacrylate d'octadécyle (aussi appelé méthacrylate de stéaryle : MAC<sub>18</sub>). Leur structure est présentée dans le Tableau 2.

Afin d'obtenir des réseaux élastomères, on utilise aussi 2 réticulants différents (cf. Tableau 2) qui sont le diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA) et le diméthacrylate de hexanediol (HDDMA). Le choix de ces réticulants a été fait pour avoir une réactivité proche de celle des monomères. Afin d'obtenir des matrices élastomères, le pourcentage de réticulant a été plafonné à 20% molaire par rapport au monomère. Dans l'objectif d'étude des propriétés mécaniques, présenté au chapitre suivant, ce paramètre a été modifié sur une gamme de 10 à 20%.

### ii. Le contrôle de la taille des gouttes

La technique 'template' via l'émulsion hautement concentrée HIPE permet de modifier de très nombreux paramètres. Il est ainsi possible de réaliser autant de HIPEs différentes qu'il y a de combinaisons possibles. On peut par exemple :

- modifier le type d'émulsion, inverse ou directe, en jouant sur la solubilité du monomère utilisé.
- modifier la structure de l'émulsion en jouant sur le volume de la phase dispersée ou en jouant sur les paramètres d'émulsification telle que la vitesse d'agitation.
- modifier la nature de l'émulsion en jouant sur la formulation de chacune des phases.

L'émulsion peut donc conduire à une très large gamme de mélanges différents. De surcroit, chacun de ces paramètres peut être modifié de manière indépendante des autres et c'est ceci qui fait la force principale des émulsions.

Au niveau de la structure des HIPEs, le pourcentage de phase dispersée joue également un rôle bien qu'il soit difficile à appréhender. Nous avons fixé ce pourcentage à 80% du volume total pour toutes les expériences qui comparent l'influence des autres paramètres. Cependant, ce paramètre joue un rôle indéniable sur la taille des gouttes des émulsions donc une étude a été faite en ce sens en variant ce volume de phase dispersée (75% et 85%).

Le type et la quantité du tensioactif utilisé dans les émulsions permet de modifier la taille des gouttes. Nous avons choisi le sorbitan monooléate (aussi appelé Span™80) comme tensioactif de référence. En effet il permet de stabiliser des émulsions inverses eau dans huile de manière efficace. La structure du Span™80 est représentée dans le Tableau 3.

Une autre famille de tensioactif a été testée : des tensioactifs polymères tri-blocs de type polyéthylèneglycol-polypropylèneglycol-polypropylèneglycol (PEG-PPG-PEG). Ces tensioactifs ont aussi été testés sur nos systèmes. Leur structure est présentée en Annexe I-1 : Présentation des formulations.

Au niveau des conditions expérimentales un paramètre qui permet de modifier la taille des gouttes est la vitesse d'agitation. Ce paramètre a été fixé à 150 t/min pour toutes les formulations pour atteindre une taille de pore de l'ordre de quelques microns.

En résumé, nous allons faire varier les paramètres suivants :

-natures de monomères, de réticulant et de tensioactifs

-taux de réticulant et de tensioactifs

-pourcentage de phase dispersée

En revanche seront maintenus constant :

-le type et la vitesse d'agitation (agitation mécanique avec une pâle à 150 tour/min)

-le type d'émulsion (inverse).

### 1. La composition du système

L'utilisation d'un sel dans la phase aqueuse est reportée dans la littérature comme un bon moyen de stabiliser le système de HIPE en prévenant les phénomènes de coalescence et de mûrissement d'Ostwald. Nous avons choisi le chlorure de calcium dihydraté, utilisé dans de nombreux<sup>34,47,83-85</sup>, et nous avons fixé sa quantité à 13% molaire par rapport au monomère pour toutes les émulsions..

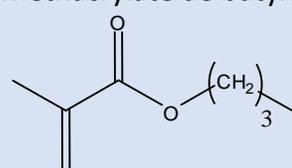
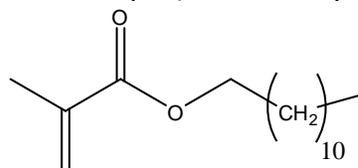
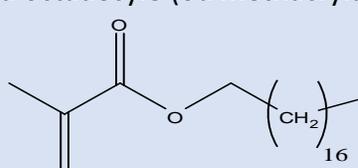
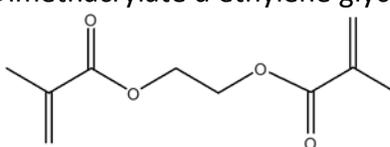
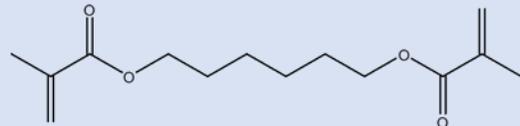
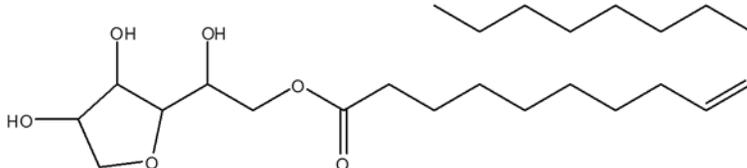
La polymérisation et réticulation ont lieu grâce à un amorceur de polymérisation, le persulfate de potassium. Comme pour le sel la valeur a été fixée à 1 mol% par rapport au monomère. Cette quantité restera constante pour toutes les formulations.

Ces deux composés sont dissous en phase aqueuse. Les autres composés présentés dans les paragraphes précédents (monomères, tensioactifs et réticulants) sont présents dans la phase organique.

Le Tableau 3 présente les réactifs et les formules chimiques de tous les composés utilisés pour les formulations des mousses polyHIPEs. Les quantités de réactifs présentés dans la suite du manuscrit sont toutes exprimées en pourcentage molaire par rapport au monomère. Les gammes d'utilisation des réactifs, leur provenance ainsi que la composition exacte de chaque formulation sont présentées dans l'Annexe I-1 : Présentation des formulations.

## Chapitre 3 : Formulation de mousses élastomères

*Tableau 3 : Noms et formules chimiques des composés utilisés pour la préparation des mousses élastomères.*

Réactif	Nom et formule de réactif
<u>Monomère 1 : MAC<sub>4</sub></u>	<b>Méthacrylate de butyle</b> 
<u>Monomère 2 : MAC<sub>12</sub></u>	<b>Méthacrylate de dodécyle (ou méthacrylate de lauryle)</b> 
<u>Monomère 3 : MAC<sub>18</sub></u>	<b>Méthacrylate d'octadécyle (ou méthacrylate de stéaryle)</b> 
<u>Réticulant 1 : EGDMA</u>	<b>Diméthacrylate d'éthylène glycol</b> 
<u>Réticulant 2 : HDDMA</u>	<b>Diméthacrylate de hexanediol</b> 
<u>Tensioactif : Span™80</u>	<b>Sorbitan monooléate</b> 
<u>Amorceur : KPS</u>	<b>Persulfate de potassium</b> $K^+, \text{O}_3\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{SO}_3^-, K^+$
<u>Sel : CaCl<sub>2</sub></u>	<b>Chlorure de calcium dihydraté</b> $\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$

### 2. Procédure de synthèse des mousses polyHIPEs

Une première phase d'émulsification est réalisée. On génère une émulsion inverse concentrée. Le détail des étapes est présenté dans l'Annexe I-2 : Procédé d'émulsification des HIPEs à base de méthacrylates. La phase dispersée (phase aqueuse dans notre cas) est ajoutée au

goutte à goutte dans la phase continue (phase organique dans notre cas) sous une agitation mécanique à pale à 150 t/min. Elle représentera toujours au moins 75 vol% du volume total de l'émulsion. Cette phase d'émulsification est réalisée sous azote car la polymérisation et la réticulation sont sensibles à l'oxygène (polymérisation radicalaire). Le montage de l'émulsification est présenté sur la Figure 30.

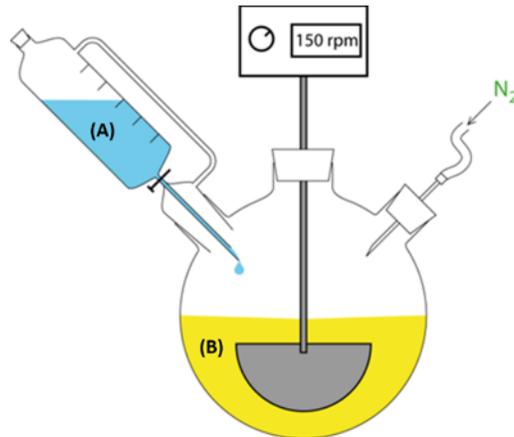


Figure 30 : Montage de l'émulsification sous atmosphère inerte. La phase aqueuse, dans l'ampoule de coulée (A), est ajoutée goutte à goutte dans la phase continue (B) sous agitation mécanique (150 tour/min).

Une fois l'ajout terminée, l'agitation est maintenue pendant 1 heure afin d'homogénéiser au mieux le système. Les HIPEs ainsi formulées sont caractérisées par microscopie optique et granulométrie laser. Les techniques sont présentées dans l'Annexe II-1 : Techniques de caractérisations des HIPEs. A la fin de l'homogénéisation la HIPE est transférée dans des piluliers en verre pour l'étape suivante (polymérisation radicalaire/réticulation).

Les piluliers contenant la HIPE sont plongés dans un bain d'huile à 60°C pendant 7 jours afin de garantir une polymérisation et réticulation complète de la matrice. Les mécanismes de polymérisation radicalaire et de réticulation sont détaillés dans l'Annexe I-3 : La polymérisation radicalaire : passage de l'état liquide de HIPE à l'état solide.

A la fin de la polymérisation, il faut retirer les résidus de la polymérisation afin de récupérer la mousse polyHIPE purifiée. Une première étape de lavage permet de retirer tous les réactifs qui n'ont pas réagi (monomères et réticulants) et ceux qui n'interviennent pas dans le processus de polymérisation (tensioactifs et sels). Pour ce faire un premier lavage avec un mélange d'éthanol et d'acétate d'éthyle à 50% massique chacun est effectué durant 24 heures. L'éthanol étant un mauvais solvant, il ne permet pas de gonfler suffisamment la matrice pour la nettoyer en profondeur, à contrario l'acétate d'éthyle est un très bon solvant, qui lorsqu'il est utilisé seul provoque un gonflement important de la mousse jusqu'à la fissuration. Un mélange équimassique nous a permis d'obtenir un bon compromis pour laver en profondeur nos mousses. S'ensuit un lavage à l'eau pendant 24h. Les détails du lavage sont expliqués dans l'Annexe I-4 : Traitements post-polymérisation. A la fin de cette étape, le matériau est gelé dans l'azote liquide,

séché à l'aide d'un lyophilisateur jusqu'à ce que la masse de l'échantillon ne varie plus. On obtient alors la mousse polyHIPE purifiée.

En parallèle les solvants de lavages sont analysés par résonance magnétique nucléaire du proton (RMN<sup>1</sup>H présenté en Annexe II-2 : Techniques de caractérisations structurales des polyHIPEs) pour s'assurer qu'il n'y a aucune trace de monomère, ni de réticulant, ni de chaîne libre de polymère. Les seuls composés récupérés sont le tensioactif et le sel. Tout ceci est couplé à un bilan massique.

La Figure 31 résume toutes les étapes de transformation de la HIPE en polyHIPE.

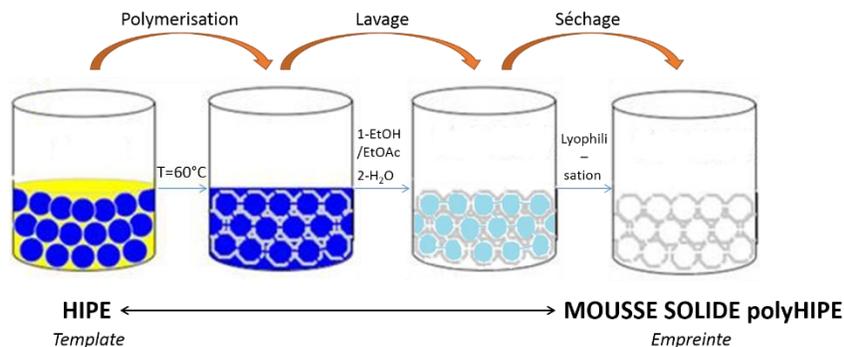


Figure 31 : Etapes de traitements post-HIPE menant du 'template' à la mousse de polyHIPE.

Les matériaux ainsi synthétisés sont ensuite caractérisés à l'aide de techniques structurales (microscopie électronique à balayage), thermiques (calorimétrie différentielle à balayage) et mécaniques (tests de compression) présentées dans les Annexes II-2 : Techniques de caractérisations structurales des polyHIPEs, Annexe II-3 : Caractérisations thermiques des polyHIPEs et Annexe II-4 : Techniques de caractérisations mécaniques des polyHIPEs.

#### b. Etude de la taille des gouttes

Un des objectifs de ce projet est de réussir à contrôler le diamètre des pores des mousses via l'utilisation de la technique d'émulsion. Cette partie se focalise donc sur l'aspect « HIPE 'template' » et en particulier sur l'évolution de la taille des gouttes de l'émulsion en fonction des différents paramètres que nous avons choisi de faire varier à savoir principalement le pourcentage de phase interne et le taux de tensioactif. Les deux techniques utilisées pour déterminer la taille des gouttes sont la microscopie optique et la granulométrie à diffraction laser. Elles sont présentées dans l'Annexe II-1 : Techniques de caractérisations des HIPEs.

##### i. Influence de la phase dispersée

L'influence du pourcentage de la phase dispersée sur la taille des gouttes est étudiée. Pour ce faire les formulations sont composées de méthacrylate de lauryle, MAC<sub>12</sub>, avec 10 mol% de réticulant HDDMA et 15 mol% de tensioactif Span<sup>TM</sup>80. On fait varier le pourcentage de phase interne de 75 vol% à 85 vol% par rapport au volume total de l'émulsion. Le Figure 32 présente la distribution des diamètres des gouttes en fonction de leur diamètre :

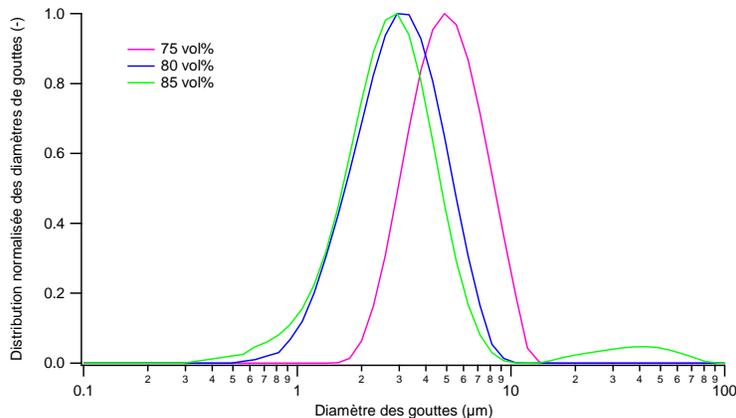


Figure 32 : Graphe de granulométrie représentant la distribution des diamètres des gouttes de HIPES inverses formulées avec 75% (rose), 80% (bleu) et 85% (vert) de phase dispersée.

L'analyse des diamètres moyens (choisis comme le diamètre correspondant au maximum de la courbe) donne comme diamètre de goutte ( $d_g$ ) :  $d_g(75\%) = 4,9 \mu\text{m}$ ,  $d_g(80\%) = 3,5 \mu\text{m}$  et  $d_g(85\%) = 2,9 \mu\text{m}$ . La tendance générale est qu'une augmentation du pourcentage de phase dispersée s'accompagne d'une diminution du diamètre des gouttes, pour notre système d'émulsion.

ii. Influence de la phase continue

Les deux constituants de la phase organique qui varient dans les différentes formulations sont le tensioactif et le réticulant. Les formulations étudiées sont résumées dans la Figure 33. Cette figure schématise les compositions avec en abscisse l'évolution du pourcentage molaire de tensioactif et en ordonnée celui du réticulant. Ces formulations sont réalisées à base de  $\text{MAC}_{12}$  et avec un volume de phase interne de 80 vol%.

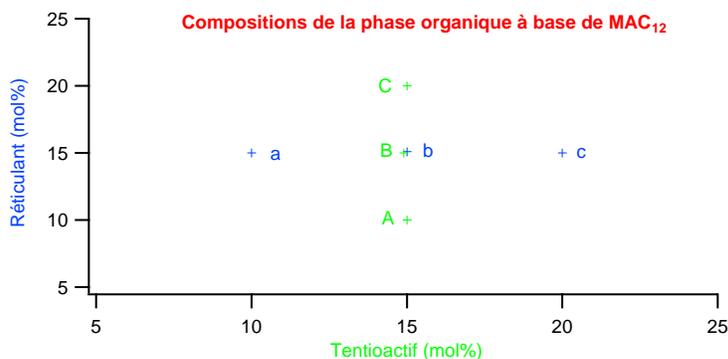


Figure 33 : Compositions des formulations à base de  $\text{MAC}_{12}$  avec différents taux de réticulant HDDMA et de tensioactif Span™80.

Nous avons vérifié par tensiométrie (Annexe II-1 : Techniques de caractérisations des HIPES) que le Span™80 est un tensioactif efficace pour notre système. Pour ce faire une goutte de phase organique est générée dans une cuve d'eau. Le Tableau 4 présente les valeurs de tension de surface pour deux compositions de la phase organique : le monomère pur ( $\text{MAC}_{12}$ ) et un

mélange de monomère et de tensioactif (MAC<sub>12</sub> + Span™80). En présence de Span™80, la tension de surface est divisée par 10 et l'affinité entre la phase organique et l'eau distillée est de ce fait bien meilleure offrant une bonne stabilité de la goutte organique dans la phase aqueuse.

Tableau 4 : Tension de surface à l'interface phase aqueuse-phase organique pour différentes compositions d'une goutte de phase organique dans une solution d'eau distillée.

Composition de la phase organique dans l'eau	Tension de surface $\gamma$ (N.m <sup>-1</sup> )
MAC <sub>12</sub>	30.2
MAC <sub>12</sub> + Span™80	3.2

Dans un premier temps on va se focaliser sur trois formulations où le volume de phase dispersée reste constant et représente 80 vol%. Le taux de réticulant est gardé constant à 15 mol% en HDDMA par rapport au monomère MAC<sub>12</sub>. On va donc étudier les formulations a, b et c de la Figure 33 (respectivement avec 10mol%, 15mol% et 20mol% de tensioactif Span™80). La Figure 34 présente deux images de microscopie optique de HIPEs contenant 10 mol% (a) et 20 mol% (b) de tensioactif. Il apparaît nettement que le diamètre des gouttes diminue avec l'augmentation du taux de tensioactif. Le Tableau 5 résume les valeurs des diamètres des gouttes ( $d_g$ ) en fonction du taux de tensioactif. Le diamètre des gouttes est mesuré par granulométrie laser (cf. Annexe II-1 : Techniques de caractérisations des HIPEs) et la valeur est déterminée au maximum du pic. La première chose qu'il est important de noter est que quel que soit le taux de tensioactif utilisé, les gouttes formées ont toutes un diamètre de quelques microns (2-10  $\mu\text{m}$ ). Cependant on note une nette diminution de la taille de goutte lorsque la quantité de tensioactif augmente :  $d_g$  est divisé par 3 lorsque le pourcentage de Span™80 est multiplié par 2.

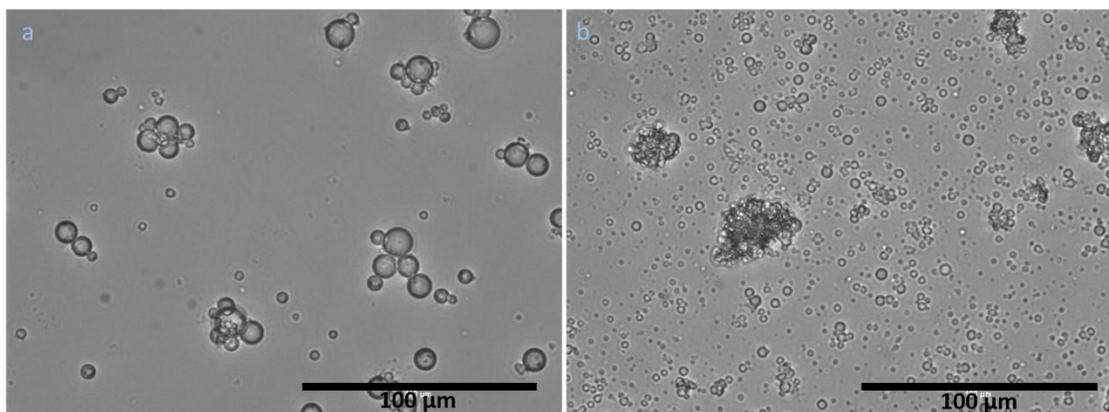


Figure 34 : Photos de microscopie optique. (a) HIPE avec 10 mol% de Span™80. (b) HIPE avec 20 mol% de Span™80. Les HIPEs ont été diluées dans du dodécane avant d'être observées.

Tableau 5 : Diamètre des gouttes des HIPEs en fonction de la quantité de tensioactif (Span™80).

Formulation	Pourcentage molaire de tensioactif : Span™80 (mol%)	Diamètre des gouttes (µm)
a	10	4 - 13
b	15	2,5 – 7,5
c	20	1 – 5,5

Une augmentation du taux de tensioactif Span™80 diminue bien la taille des gouttes de l'émulsion.

La famille des tensioactifs polymères a été testée avec l'utilisation de polymères tri-blocs : polyéthylèneglycol-polypropylèneglycol-polypropylèneglycol (PEG-PPG-PEG). On les rencontre sous le nom commercial de Pluronic™, Synperonic™ ou encore Hypermer™. Nous avons utilisé trois PEG-PPG-PEG avec des masses molaires différentes : les PEL31, le PEL81 et le PEL121 (formule et masse molaire détaillées dans l'Annexe I-1 : Présentation des formulations). L'équipe de Krajnc<sup>50</sup> a réussi à stabiliser des émulsions inverses à l'aide de polyéthylèneglycol-polypropylèneglycol-polypropylèneglycol (PEG-PPG-PEG). Ce type de de tensioactif leur a permis de stabiliser des HIPEs avec 90 vol% de phase dispersée.

Les PEL31 et PEL81 ont été testés pour différents ratios mais il n'a jamais été possible de stabiliser une HIPE avec ces tensioactifs polymères. En effet dès l'arrêt de l'agitation après homogénéisation, les deux phases se séparent et on retrouve en surface la phase organique, plus légère, qui correspond aux 20vol% de phase continue. Ceci s'est produit pour chaque préparation quel que soit le pourcentage de tensioactif utilisé.

Pour le PEL121, dont les blocs PEG sont beaucoup plus longs, on observe la stabilisation de HIPEs directes. Par conséquent cette famille de polymère tri-blocs n'a pas été concluante pour stabiliser nos émulsions concentrées. L'intégralité des autres formulations de cette thèse sont donc réalisées avec le Span™80 comme tensioactif.

Il convient de vérifier que les autres composants ne modifient pas le diamètre des gouttes afin de pouvoir baser toute la réflexion de l'évolution du diamètre des gouttes sur le seul paramètre du taux tensioactif du point de vue de la formulation.

Tout d'abord avec le taux de réticulant. L'étude du réticulant correspond aux formulations A, B et C, présentées dans la Figure 33 : Compositions des formulations à base de MAC<sub>12</sub> avec différents taux de réticulant HDDMA et de tensioactif Span™80. Figure 33. Toutes les formulations sont composées de MAC<sub>12</sub> et de 15 mol% de Span™80 avec un volume de phase dispersée de 80 vol%. Le Tableau 6 présente l'évolution du diamètre des gouttes des HIPEs en fonction du taux de réticulant HDDMA. Premièrement on remarque que le taux de réticulant n'a pas d'influence sur le diamètre des gouttes. Elles sont toutes comprises entre 1 et 6 µm. On est toujours dans la

même gamme de taille que précédemment puisque pour 15% de tensioactif la valeur moyenne était de 4.9  $\mu\text{m}$ .

Tableau 6 : Taille des gouttes en fonction de la quantité de réticulant (HDDMA).

Echantillon	Pourcentage molaire de réticulant HDDMA	Diamètre des gouttes ( $\mu\text{m}$ )
A	10	2 – 5
B	15	2,5 – 7,5
C	20	2 – 6

D'autre part nous avons vérifié qu'en modifiant la nature du réticulant, cela n'avait pas de conséquence sur la taille des gouttes. Nous avons testé avec l'EGDMA. Le Tableau 7 expose l'évolution du diamètre des gouttes pour un autre réticulant : l'EGDMA.

Tableau 7 : Taille des gouttes en fonction de la quantité de réticulant (EGDMA).

Pourcentage molaire de réticulant EGDMA	Diamètre des gouttes ( $\mu\text{m}$ )
10	1 – 3
15	2,5 – 7,5
20	1,5 – 4,5

Lorsqu'on compare les deux réticulants à même pourcentage, les gammes de tailles de gouttes sont les mêmes. Comme il était possible de le prévoir, ni la nature, ni la quantité de réticulant ne joue sur le diamètre des gouttes des HIPEs. On peut donc faire varier le taux de réticulant sans changer la taille des gouttes fixées par le tensioactif. C'est particulièrement intéressant pour l'étude des propriétés mécaniques.

Le dernier composé présent dans la phase continue est le monomère. Comme pour le réticulant on va vérifier qu'il n'influence pas la taille des gouttes. Cette fois-ci ce sont les 3 monomères ( $\text{MAC}_4$ ,  $\text{MAC}_{12}$  et  $\text{MAC}_{18}$ ) qui vont être étudiés avec 15 mol% de Span™80. Le volume de phase dispersée est maintenu à 80 vol%. L'étude a été faite pour 2 taux de réticulants (HDDMA) différents : 10 mol% et 20 mol%. Le Tableau 8 présente l'évolution de la taille des gouttes en fonction de ces deux paramètres.

Tableau 8 : Comparaison des diamètres de goutte des HIPEs en fonction de la nature monomère pour 10 et 20 mol% de réticulant HDDMA.

Monomère	Diamètre des gouttes ( $\mu\text{m}$ )	Pourcentage de réticulant (mol%)
MAC <sub>4</sub>	3,3	10
	2,3	20
MAC <sub>12</sub>	3,6	10
	3,8	20
MAC <sub>18</sub>	2,6	10
	2,6	20

Quelle que soit la longueur de la chaîne alkyle présente sur le monomère, la taille des gouttes ne varie pas, elle est comprise entre 2 et 4  $\mu\text{m}$  et ce quel que soit le taux de réticulant.

En résumé dans cette partie nous avons démontré comment il était possible de modifier la taille des gouttes de la HIPE en fonction de différents paramètres afin d'obtenir une structure de mousse poreuse variable pour une même nature chimique.

Dans les conditions de formulation on obtient des HIPEs avec des tailles de gouttes comprises entre 2 et 10  $\mu\text{m}$ .

Le premier paramètre qui nous permet de modifier la taille des gouttes est le pourcentage de phase dispersée ; plus il augmente, plus le diamètre moyen des gouttes diminue. L'autre paramètre qui permet de manière efficace de modifier la taille des gouttes est le pourcentage de tensioactif (Span™80). Lorsque le taux de tensioactif augmente, le diamètre des gouttes diminue de manière significative.

Nous avons choisi de travailler avec trois monomères différents afin de faire varier la nature chimique de la matrice dans un but de varier la  $T_g$  du matériau final (cf. « Mousses élastomères»). Nous avons pu voir que la taille des gouttes n'est pas modifiée, il sera ainsi possible de comparer des mousses solides de natures différentes et de même porosité.

Enfin nous avons fait varier le taux de réticulant en vue d'étudier l'impact sur les propriétés mécaniques (cf. Chapitre 4) en nous assurant que la structure de la mousse poreuse reste comparable et ainsi tester l'influence seule de la nature de la mousse. Le taux de réticulant n'influence pas la taille des gouttes.

Grâce au volume de phase dispersée et au taux de tensioactif il est possible de modifier efficacement la géométrie des HIPEs. Dans le prochain paragraphe nous allons présenter les résultats après polymérisation et réticulation des HIPEs. On pourra alors montrer comment évolue ce 'template' « émulsion concentrée » et voir si on arrive bien à conserver ce contrôle sur la mousse solide polyHIPE finale car on sait que la morphologie des mousses « polyHIPE » dépend de la stabilité du 'template' « HIPE ».

### c. Obtention de polyHIPEs élastomères

On rappelle que les mousses polyHIPEs obtenues proviennent des émulsions HIPEs après une étape de polymérisation/réticulation de 7 jours dans un bain d'huile à 60°C comme illustré dans la Figure 35.

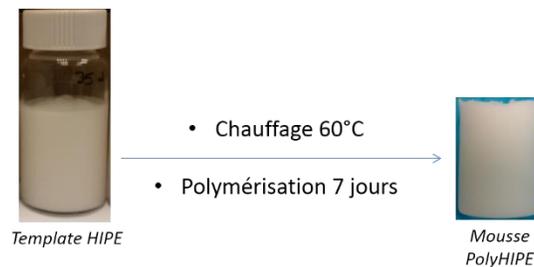


Figure 35 : Photos du 'template' HIPE à la fin de la phase d'émulsification et de la mousse polyHIPE après l'étape de polymérisation/réticulation dans un bain d'huile à 60°C pendant 7 jours pour un matériau à base de MAC<sub>12</sub> avec 15 mol% de tensioactif, 10 mol% de réticulant et 80 vol% de phase dispersée.

On s'appliquera dans ce paragraphe à démontrer comment nous avons réussi à synthétiser des polyHIPEs élastomères et comment évolue la structure de la mousse en regardant le diamètre des pores obtenus. Les propriétés structurales des mousses solides élastomères obtenues vont donc être étudiées dans ce chapitre. De même nous présenterons les résultats de la calorimétrie différentielle à balayage des différents matériaux obtenus.

### i. Transition vitreuse de polyHIPE à base de poly(méthacrylate d'alkyle)

Chacune des mousses synthétisées a été caractérisée thermiquement à l'aide d'un calorimètre différentiel à balayage, DSC, (cf. Annexe II-3 : Caractérisations thermiques des polyHIPEs). Ainsi il a été possible de regarder l'influence de la nature chimique de la matrice de la mousse solide sur la température de transition vitreuse. Les différents monomères retenus ont été choisis de type méthacrylate avec des longueurs de chaîne alkyle différentes pour couvrir une large gamme de  $T_g$ . Nous allons montrer que cette gamme nous permet de descendre à des  $T_g$  très inférieures à la température ambiante. Nous caractériserons également les matériaux de formulations différentes (taux de tensioactif, taux de réticulant et volume de phase dispersée).

Dans un premier temps nous allons présenter l'influence de la nature du matériau. On rappelle que les monomères se différencient par la longueur de leur chaîne alkyle, respectivement 4, 12 et 18 carbones pour MAC<sub>4</sub>, MAC<sub>12</sub> et MAC<sub>18</sub> (cf.

Tableau 3). Les formulations présentées ont été réalisées avec 80 vol% de phase dispersée, 10 mol% de réticulant HDDMA et 15 mol% de tensioactif. Pour comparaison, la polymérisation en masse des différents méthacrylates étudiés a été réalisée dans les mêmes conditions de concentration en réticulant et en amorceur (organogel). Le Tableau 9 présente les températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) des différents matériaux.

Tableau 9 : Evolution de la  $T_g$  des mousses polyHIPEs en fonction la nature du monomère pour 10 mol% d'HDDMA et 15 mol% de Span™80.

Nature du monomère	$T_g$ mousse solide (°C)	$T_g$ organogels (°C)
MAC <sub>4</sub>	+35	+39
MAC <sub>12</sub>	-56	-60
MAC <sub>18</sub>	-81	-100*

\*valeurs provenant du livre *Physical properties of polymers handbook*<sup>49</sup>

Les valeurs de  $T_g$  des organogels obtenus par la polymérisation en masse de MAC<sub>4</sub> et MAC<sub>12</sub> ont été déterminées en DSC sur des polymères synthétisés avec le même réticulant et au même pourcentage molaire. Les  $T_g$  des mousses solides ou des gels obtenus en masse sont très proches. Pour MAC<sub>18</sub> la valeur provient de la littérature<sup>49</sup> et concerne le polymère linéaire de MAC<sub>18</sub>. Cela explique la plus grande différence observée entre la mousse et l'organogel. Ces 3 monomères permettent de couvrir une très large gamme de  $T_g$ . De plus les monomères MAC<sub>12</sub> et MAC<sub>18</sub> permettent d'atteindre des  $T_g$  très basses.

Le méthacrylate de butyle, MAC<sub>4</sub>, a été utilisé comme référence en tant qu'homopolymère pour l'étude. Il s'avère intéressant car il peut être utilisé comme comonomère. La  $T_g$  de l'homopolymère est toutefois supérieur à la température ambiante donc il ne sera pas étudié tel quel. Les méthacrylates de lauryle (MAC<sub>12</sub>) et de stéaryle (MAC<sub>18</sub>) donnent quant à eux des  $T_g$  permettant la synthèse de polyHIPEs élastomères. Le MAC<sub>18</sub> est solide à température ambiante, la fabrication de l'émulsion est plus délicate qu'avec le MAC<sub>12</sub> qui est liquide avec une faible viscosité. Le MAC<sub>12</sub> et donc le polyMAC<sub>12</sub> (PMAC<sub>12</sub>) sera la matrice de choix dans cette étude et nous présenterons tous les résultats obtenus en faisant varier les paramètres d'intérêt tels que le taux de réticulant, le taux de tensioactif et le volume de phase dispersée pour cette matrice élastomère.

Notons que des mousses de copolymères poly(MAC<sub>4</sub>-MAC<sub>12</sub>) ont aussi été synthétisés pour tenter d'obtenir de nouvelles  $T_g$ . Ces mousses ont été réalisées avec un ratio MAC<sub>4</sub>/MAC<sub>12</sub> égal à 2/3. La  $T_g$  de ces matériaux est de -48°C. Il est donc possible de moduler la  $T_g$  en copolymérisant MAC<sub>4</sub> et MAC<sub>12</sub> mais nous nous focaliserons sur la matrice poly(MAC<sub>12</sub>)/

La  $T_g$  a été déterminée pour des matrices de PMAC<sub>12</sub> avec des taux de réticulant différents. Le Tableau 10 présente les valeurs des  $T_g$  pour des mousses à base de 2 réticulants : le diméthacrylate d'hexanediol (HDDMA) et le diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA) pour différents taux de réticulation. Les formulations présentées sont toutes composées de MAC<sub>12</sub> avec 15 mol% de tensioactif et un volume de phase dispersée de 80 vol%.

### Chapitre 3 : Formulation de mousses élastomères

Tableau 10 : Evolution de la  $T_g$  en fonction de la nature et du taux du réticulant pour PMAC12 avec 15 mol% de tensioactif et 80 vol% de phase dispersée.

Nature du réticulant	Pourcentage de réticulant (%)	$T_g$ (°C)
EGDMA	10	-59
	15	-57
	20	-57
HDDMA	10	-56
	15	-58
	20	-57

Quelle que soit la nature chimique (EGDMA ou HDDMA) et la quantité du réticulant, la  $T_g$  des matériaux reste comparable et identique. Ni la nature, ni le taux de réticulant n'influencent donc la  $T_g$ . Nous avons obtenu des polyHIPEs élastomères d'intérêt pour des taux de réticulant variant de 10 à 20 mol% qui seront étudiés d'un point de vue mécanique dans le chapitre suivant.

Nous avons vérifié que le taux de tensioactif n'impacte pas non plus la  $T_g$ . Le Tableau 11 présente les valeurs de  $T_g$  pour des polyHIPEs à base de MAC<sub>12</sub> avec 15 mol% de réticulant et 80 vol% de phase dispersée. La  $T_g$  ne varie pas quel que soit le taux de tensioactif.

Tableau 11 : Evolution de la  $T_g$  en fonction du taux de tensioactif pour PMAC12 avec 15 mol% de tensioactif et 80 vol% de phase dispersée.

Pourcentage de tensioactif Span™80 (%)	$T_g$ (°C)
10	-55
15	-58
20	-55

Dans la gamme de 10-20 mol% de tensioactif, la  $T_g$  n'est pas impactée et nous avons préparé des polyHIPEs élastomères. Regardons maintenant de plus près les structures des mousses solides élastomères obtenues.

#### ii. Porosité des polyHIPEs

L'un des objectifs de ce projet est d'obtenir des matériaux à porosité ouverte. Il convient donc tout d'abord de s'assurer que les monolithes obtenus sont bien poreux et que les pores sont connectés les uns aux autres. La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet d'observer les polyHIPEs pour des tailles allant de quelques centaines de nanomètres jusqu'à plusieurs centaines de microns. La Figure 36 présente une image MEB d'un polyHIPE de poly(méthacrylate de butyle) réticulé avec 10 mol% de réticulant HDDMA avec une porosité de 80%.

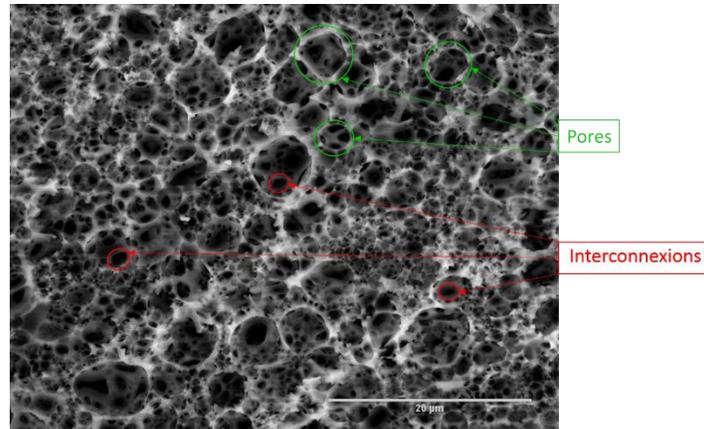


Figure 36 : Images de microscopie électronique à balayage (MEB) d'une mousse composée de  $MAC_4$  avec 10 mol% d'HDDMA et un volume de phase interne de 80 vol%. En vert sont représentés les pores et en rouge les interconnexions.

On observe nettement les pores de la mousse (en vert) ainsi que des interconnexions (en rouge), qui représentent des fenêtres entre 2 pores adjacents. On a donc bien une structure aérée et interconnectée.

Un soin particulier a été porté lors de chaque phase de « lavage-séchage » pour suivre le bilan massique et vérifier que nous retirions systématiquement l'intégralité de la phase aqueuse. Après séchage nous avons estimé la porosité par des mesures de densité nous donnant une estimation de la porosité présente dans la mousse finale.

Afin de connaître précisément la densité de nos matériaux nous avons mesuré la masse volumique de chaque échantillon (que nous avons assimilé à la densité dudit matériau). Le Tableau 12 présente les valeurs de densités de tous les échantillons étudiés en fonction de leur volume de phase interne défini pour la synthèse.

Tableau 12 : Densité des matériaux poreux synthétisés en fonction du volume de phase interne.

Pourcentage de phase interne (vol%)	Densité
75	$0.25 < d < 0.27$
80	$0.19 < d < 0.22$
85	$0.15 < d < 0.16$

La valeur des densités correspond à la quantité de phase dispersée utilisée lors des synthèses. On a une bonne correspondance entre la fraction volumique de la phase dispersée et la fraction d'air correspondante à la porosité du matériau.

#### d. Etude de la taille des pores

Dans cette partie on discutera du contrôle de la structure des polyHIPes en examinant le diamètre des pores des mousses obtenues et on s'appliquera à analyser comment évolue la structure du 'template' « HIPE » de départ. On vérifiera et discutera le lien entre le diamètre des gouttes des HIPes et le diamètre des pores des polyHIPes.

i. Rôle de la phase dispersée sur la taille des pores

Dans le paragraphe « Influence de la phase dispersée » il a été mis en évidence que le diamètre des gouttes des HIPEs est directement dépendant du volume de phase interne. Qu'en est-il pour le diamètre des pores ( $d_p$ ) des polyHIPEs ? Les préparations étudiées sont composées de MAC<sub>12</sub> avec 15mol% de tensioactif et 10mol% de réticulant. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Evolution de  $d_p$  en fonction du pourcentage de phase interne pour du polyMAC<sub>12</sub> avec 15 mol% de tensioactif et 10 mol% de réticulant.

Pourcentage de phase interne (vol%)	Diamètre des pores : $d_p$ ( $\mu\text{m}$ )
75	6,6
80	4,1
85	Non défini

On constate entre les préparations avec 75 et 85vol% de phase interne que le diamètre des pores,  $d_p$ , diminue lorsque le volume de phase aqueuse augmente. Ceci va dans le même sens que le diamètre des gouttes  $d_g$  des HIPEs correspondantes. D'autre part on peut voir sur les images a) et b) de la Figure 37 que la mousse présente des pores relativement bien définis ainsi que des interconnexions. En revanche pour 85 vol% de phase interne, il ne nous est pas possible de déterminer  $d_p$ . Comme on peut le voir sur la Figure 37c), le polyHIPE obtenu est une structure très aérée. La densité de ce matériau est 0.16 ce qui correspond à un volume d'air d'environ 85%. L'observation de pores et d'interconnexions est difficile ; nous n'observons pas de pore ni d'interconnexion bien définis. La phase « air » ressemble à des canaux interpénétrés.

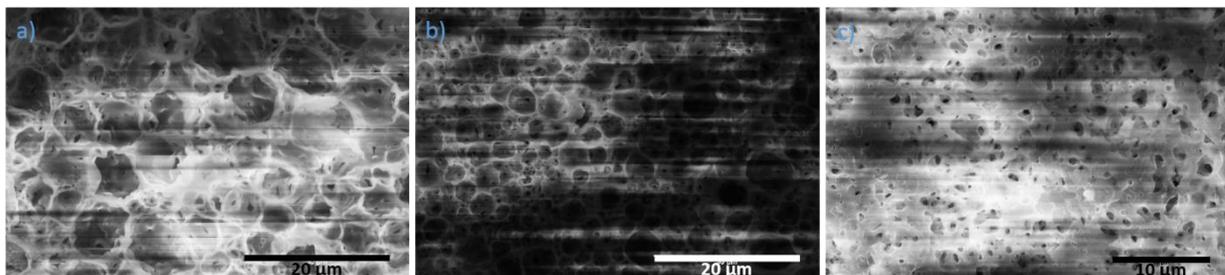


Figure 37 : Images MEB des polyHIPEs à base de MAC<sub>12</sub> avec 15 mol% de tensioactif, 10 mol% de réticulant et a) 75 vol%, b) 80 vol% et c) 85 vol% de phase dispersée.

On constate que les images MEB présentent des bandes de charges dues à la difficile évacuation des électrons de la mousse, qui n'est pas conductrice, lors de l'observation au MEB. La métallisation des mousses ne présente pas de meilleurs résultats.

Notons que pour nos matrices élastomères l'obtention d'un polyHIPE avec des pores bien définis est plus difficile pour des phases dispersées de l'ordre de 85%. En revanche, pour des matrices

plus rigides il est possible d'observer des structures bien définies pour des volumes de phase interne atteignant 90 vol%<sup>40</sup>.

Le Figure 38 présente l'évolution le diamètre des pores des polyHIPEs en fonction des diamètres des gouttes des 'templates' « HIPEs » pour la matrice polyMAC<sub>12</sub> avec 15 mol% de tensioactif et 10 mol% de réticulant.

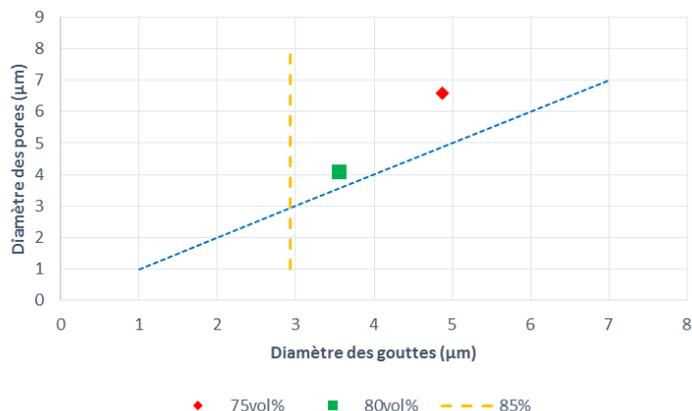


Figure 38 : Graphique représentant l'évolution de  $d_p$  en fonction de  $d_g$  pour la HIPE et le polyHIPE correspondant en fonction du pourcentage de phase dispersée. Les polyHIPEs sont composés de MAC<sub>12</sub> avec 15 mol% de tensioactif et 10 mol% de réticulant. La verticale jaune en pointillée représente la zone sur laquelle devrait se trouver le point correspondant au polyHIPE avec 85 vol% de phase dispersée s'il avait des pores bien définis. La ligne pointillée représente une droite de pente 1 comme guide visuel.

Sur le Figure 38, on constate que pour 75 et 80% de phase dispersée on a un  $d_p$  légèrement supérieur à  $d_g$ , cela peut être dû au fait que les phénomènes de coalescence et de mûrissement d'Ostwald ne sont pas parfaitement inhibés lors de la polymérisation/réticulation. La ligne verticale jaune en pointillée représente la zone dans laquelle devrait se trouver la formulation à base de 85 vol% de phase dispersée (correspondant à la valeur du diamètre de goutte obtenu par granulométrie laser).

On a vu dans la littérature qu'il n'y a pas de tendance qui se dégage en fonction de ce paramètre. Dans notre cas cette tendance pourrait s'expliquer par la quantité de tensioactif utilisée. Rappelons que leur raisonnement est exclusivement basé sur les matériaux polyHIPEs finaux et donc sur le diamètre des pores. En effet, la concentration en tensioactif étant en excès dans notre émulsion, alors l'ajout de phase dispersée, crée de nouvelles interfaces qui peuvent être stabilisées par les molécules de tensioactif excédentaires. On a alors des gouttes plus petites qui sont formées et qui sont stables. C'est pourquoi dans le cas de nos mousses élastomères, l'augmentation du volume de phase interne tend à diminuer la taille des pores de même que pour la taille des gouttes.

ii. Rôle de la phase continue sur la taille des pores

Dans le paragraphe «Influence de la phase continue» il a été mis en évidence que le diamètre des gouttes des HIPEs est dépendant du taux de tensioactif mais pas de celui du réticulant ni du monomère. Cependant dans la littérature on a pu voir grâce à l'étude de Williams et al<sup>43</sup> qu'il était possible d'avoir une diminution de la taille des pores avec une augmentation du taux de réticulant. On s'attachera à présenter la comparaison du diamètre des gouttes avec le diamètre des pores pour voir si les mêmes tendances sont observées pour l'émulsion et pour la mousse solide.

Tout d'abord on s'intéresse au tensioactif qui est le réactif principal jouant sur la taille des gouttes. Regardons après polymérisation comment évolue la taille des pores dans les polyHIPEs. Le Tableau 14 présente les valeurs de  $d_p$  pour différents taux de tensioactif. Pour rappel ces mousses sont formulées à base de MAC<sub>12</sub> avec 15 mol% de réticulant et 80 vol% de phase dispersée. Le Tableau 14 présente les l'évolution du diamètre des pores en fonction du taux de tensioactif.

Tableau 14 : Evolution du  $d_p$  en fonction du pourcentage molaire de Span™80 pour une mousse de polyMAC<sub>12</sub> avec 15 mol% d'HDDMA

Pourcentage en Span™80 (mol%)	Diamètre des pores : $d_p$ (μm)
10	8.3
15	5.4
20	3.4

La Figure 39 présente les images MEB correspondant aux formulations présentées dans le Tableau 14.

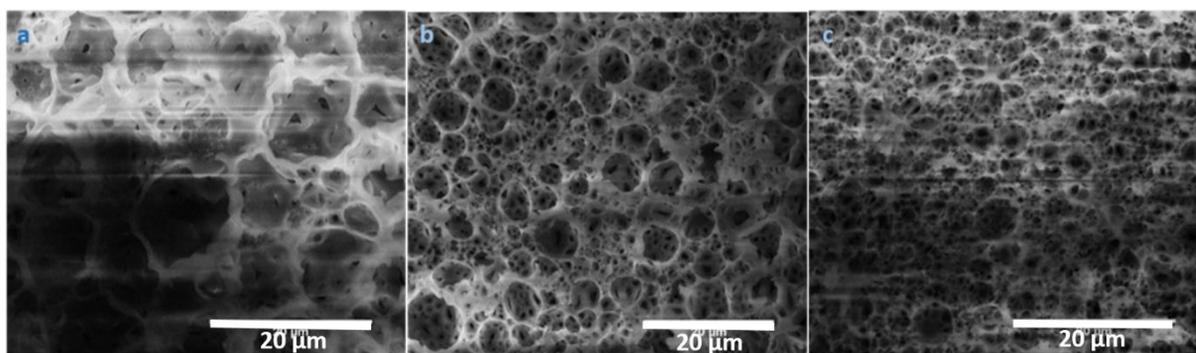


Figure 39 : Images MEB de polyHIPEs à base de polyMAC<sub>12</sub> avec 15% de réticulant HDDMA et 10 mol% (a), 15 mol% (b) et 20 mol% (c) de Span™80.

Comme on avait pu le voir pour les émulsions HIPEs, et donc avec la taille des gouttes, on constate avec les valeurs de  $d_p$  et avec les images MEB que le tensioactif joue activement un rôle dans la

variation de la taille des pores. En effet lorsque le pourcentage de tensioactif augmente, le diamètre des pores diminue. Comme pour le diamètre des gouttes des HIPEs correspondantes, lorsque le pourcentage de tensioactif double, le diamètre des pores est divisé par plus de 2. Pour comparaison entre les HIPEs et les polyHIPEs la Figure 40 présente l'évolution de  $d_p$  en fonction de  $d_g$  pour les formulations à base de MAC<sub>12</sub> étudiées. La ligne pointillée a une pente de 1 pour servir de guide visuel.

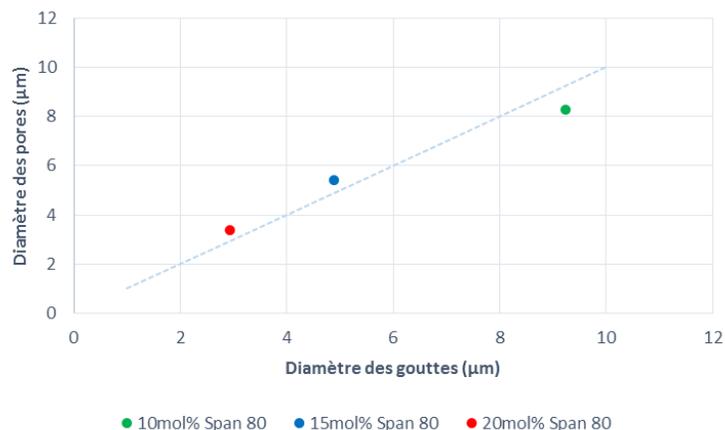


Figure 40 : Graphique représentant l'évolution de  $d_p$  en fonction de  $d_g$  pour la HIPE et le polyHIPE correspondant en fonction du pourcentage de tensioactif. Les polyHIPEs sont composés de polyMAC<sub>12</sub> avec 10 mol% de réticulant et 80 vol% de phase dispersée. La ligne pointillée représente une droite de pente 1 comme guide visuel.

On peut constater une excellente corrélation entre  $d_p$  et  $d_g$  pour tous les pourcentages de tensioactif. Le contrôle de la taille des pores est donc bien relié au contrôle de la taille des gouttes. Ceci nous permet de confirmer que le 'template' « HIPE » est une méthode de choix pour synthétiser des polyHIPEs contrôlés et qu'aucune déstabilisation de l'émulsion 'template' n'a eu lieu au cours de la polymérisation.

Le réticulant n'avait pas d'effet sur les tailles des gouttes, ni sa nature, ni sa quantité. On ne s'attend donc pas à avoir une forte dépendance de la structure par rapport à cette famille. Cependant la littérature des polyHIPEs styrène a montré que le taux de réticulant peut jouer sur la variation du diamètre des pores. Le monomère utilisé est le MAC<sub>12</sub> et le pourcentage de tensioactif est fixé à 15mol%. Le Tableau 15 présente ces évolutions.

Tableau 15 : Evolution du  $d_p$  en fonction de la nature et du taux du réticulant.

Nature du réticulant	Pourcentage de réticulant (%)	$d_p$ ( $\mu\text{m}$ )
EGDMA	10	3.5
	15	5.7
	20	4.8
HDDMA	10	4.1
	15	5.4
	20	4.1

Comme pour la taille des gouttes des HIPEs, le taux de réticulant n'a pas vraiment d'effet sur la structure de la mousse et donc la taille des pores dans le matériau. La taille est fixée par le taux de tensioactif.

La Figure 41 présente l'évolution de  $d_p$  en fonction de  $d_g$  selon la nature du réticulant pour des taux de 10, 15 et 20 mol%. La ligne pointillée a une pente de 1 pour servir de guide visuel.

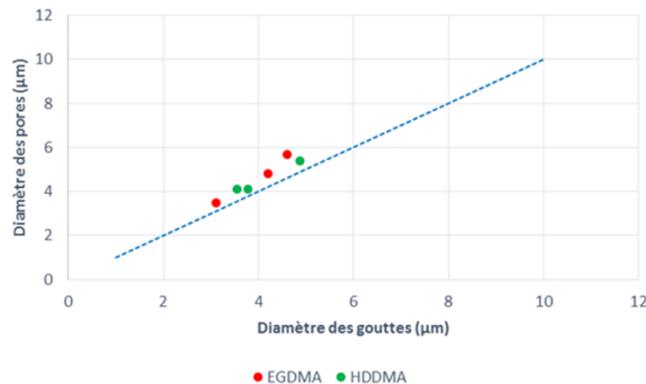


Figure 41 : Graphique représentant l'évolution de  $d_p$  en fonction de  $d_g$  pour la HIPE et le polyHIPE correspondant en fonction de la nature du réticulant (• EGDMA et ■ HDDMA) pour 10, 15 et 20 mol%. Les polyHIPEs sont composés de polyMAC12 avec 15 mol% de tensioactif et 80 vol% de phase dispersée. La ligne en pointillée représente une droite de pente 1 comme guide visuel.

La ligne pointillée a une pente 1 pour servir de guide pour les yeux. On constate que la correspondance entre le diamètre des gouttes ( $d_p$ ) et le diamètre des pores ( $d_g$ ) est encore très bonne. Cela témoigne de la stabilité de l'émulsion concentrée 'template'. Aucun phénomène de déstabilisation ne semble avoir eu lieu.

Le Tableau 16 regroupe les valeurs des  $d_p$  obtenues en fonction des différents monomères. Le pourcentage de tensioactif est fixé à 15mol% en Span™80 pour toutes ces préparations avec un pourcentage de phase dispersée de 80 vol%.

Tableau 16 : Evolution du  $d_p$  en fonction de la nature du monomère pour 10 et 20mol% de réticulant HDDMA.

Monomère	Pourcentage de réticulant (mol%)	Diamètre des pores : $d_p$ ( $\mu\text{m}$ )
MAC <sub>4</sub>	10	4,5
	20 <sup>*a</sup>	3,9
MAC <sub>12</sub>	10	4,1
	20 <sup>*b</sup>	4,1
MAC <sub>18</sub>	10	7,4
	20 <sup>*c</sup>	6,8

<sup>\*a</sup> l'image MEB correspondante est présentée sur la Figure 42 a ; <sup>\*b</sup> l'image MEB correspondant est présentée sur la Figure 42 b ; <sup>\*c</sup> l'image MEB correspondant est présentée sur la Figure 42 c.

On constate que pour les monomères MAC4 et MAC12 il n'y a pas de différence sur les diamètres de pores quel que soit le taux de réticulant. En revanche avec le MAC18 le diamètre des pores, quel que soit le pourcentage de réticulant, est plus grand que ce qui est obtenu avec un MAC4 et MAC12. Cette augmentation peut être due à des phénomènes de coalescence ou de mûrissement au cours de la polymérisation/réticulation. La Figure 42 présente les images MEB des mousses à base de MAC4, MAC12 et MAC18 avec 20 mol% de réticulant HDDMA (cf. Tableau 15). On remarque que pour les mousses à base de MAC4 et MAC12 la forme des pores semble relativement bien définie, les pores ont la forme de sphères contrairement aux pores du MAC18 qui paraissent moins bien définie. Cela provient en partie du fait que la mousse de MAC18, avec sa Tg très faible, est particulièrement sensible aux conditions expérimentales du MEB, en effet le faisceau d'électron provoque un échauffement de l'échantillon et celui-ci se déforme très rapidement rendant difficile l'observation du matériau. Cet effet est complètement inexistant sur les mousses à base de MAC4 qui ont leur Tg proche de la température ambiante.

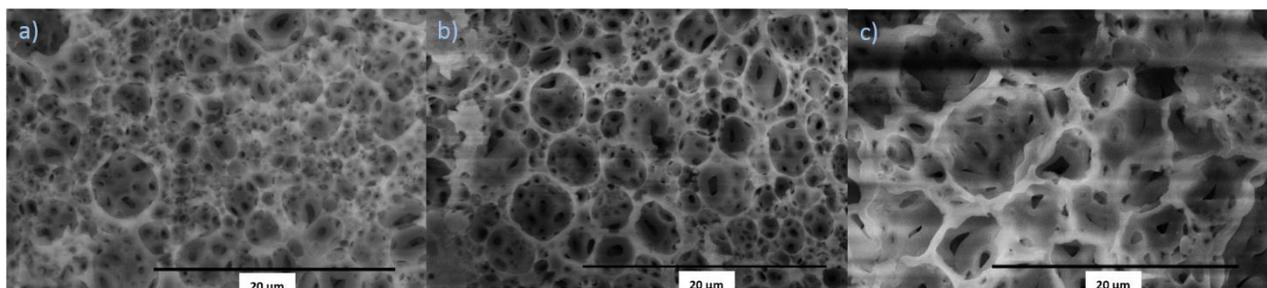


Figure 42 : Images MEB de mousses de MAC<sub>4</sub> (a), MAC<sub>12</sub> (b) et MAC<sub>18</sub> (c) pour 15 mol% de tensioactif, 20 mol% réticulant et 80 vol% de phase dispersée.

Le Figure 43 représente l'évolution de  $d_p$  en fonction de  $d_g$  pour les 3 monomères étudiés avec 10 et 20 mol% de réticulant. Le taux de tensioactif étant fixé à 15 mol% pour un volume de phase dispersée de 80 vol%. La ligne pointillée a une pente de 1 pour servir de guide visuel.

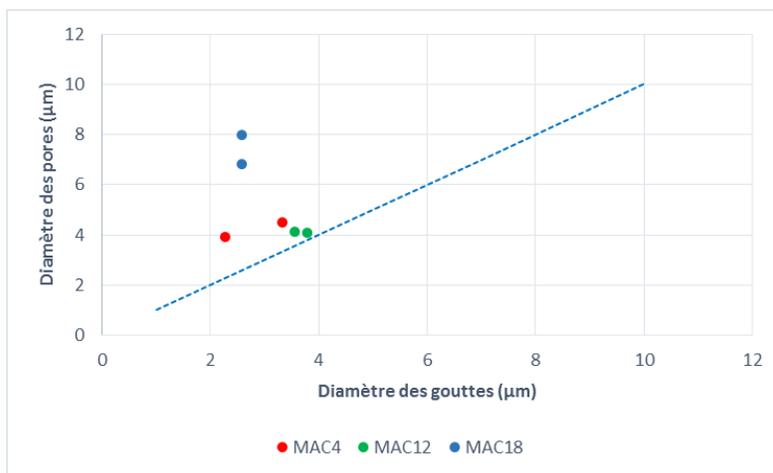


Figure 43 : Graphique représentant l'évolution de  $d_p$  en fonction de  $d_g$  pour la HIPE et le polyHIPE correspondant en fonction de la nature du monomère (• MAC<sub>4</sub>, ▴ MAC<sub>12</sub>, ◊ MAC<sub>18</sub>) pour 10 et 20 mol% de réticulant HDDMA. Les polyHIPEs sont formulés avec 15 mol% de tensioactif et 80 vol% de phase dispersée. La ligne pointillée représente une droite guide visuelle.

Le Figure 43 montre une différence de comportement entre le MAC<sub>18</sub> et les autres monomères. Pour MAC<sub>4</sub> et MAC<sub>12</sub> la correspondance entre  $d_p$  et  $d_g$  est correcte, attestant qu'aucun phénomène de déstabilisation ne soit apparu pendant la phase de polymérisation/réticulation. Pour MAC<sub>18</sub> il semble que cela ne soit pas le cas. De manière reproductible la mousse obtenue présente des tailles de pores supérieures à la taille des gouttes.

En résumé, dans ce paragraphe nous avons montré qu'il est possible de contrôler la taille des pores des polyHIPEs en jouant sur deux paramètres : le pourcentage de tensioactif et le pourcentage de phase dispersée. Les 2 paramètres nous permettent de modifier la taille des gouttes de l'émulsion. Nous avons pu faire un parallèle entre la taille des gouttes des HIPEs et la taille des pores des polyHIPEs indépendamment de la nature du monomère et du réticulant ; il en ressort que l'évolution de la taille des pores va dans le même sens que celle de la taille des gouttes. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi le 'template' HIPE comme technique pour la synthèse de mousses solides à structure contrôlée.

Il est donc possible de contrôler le diamètre des tailles de pore pour des formulations pour une gamme de réticulant de 10 à 20 mol%. Les mousses sont stables et bien définies en terme de structure macroscopiquement blanche. Notons que pour des formulations avec un taux de réticulation plus faible, les mousses solides polyHIPEs formées ne sont pas stables, elles évoluent dans le temps et passent d'un aspect macroscopiquement blanc à incolore progressivement. Cela va faire l'objet du prochain paragraphe.

## 2. Effondrement de mousses élastomères

Dans le but d'étudier la relation entre les propriétés mécaniques et le taux de réticulation des mousses élastomères nous avons fait varier le taux de réticulant de 10 à 20 mol%. Afin d'étendre cette gamme nous avons aussi synthétisé des mousses contenant 5 mol% de réticulant. Contrairement aux mousses polyHIPEs contenant de 10 à 20 mol% de réticulant, les polyHIPEs formulés avec 5 mol% de réticulant ont une structure qui évolue dans le temps. En effet, dès la fin des étapes de lavage et de séchage, on voit apparaître très rapidement sur le monolithe blanc une partie externe transparente, alors que le « cœur » de l'échantillon reste blanc. La Figure 44 présente une photo d'un monolithe de mousse (a) et d'une coupe verticale du monolithe (b) d'une mousse dont la zone extérieure est transparente et le cœur est blanc ainsi qu'une image de microscopie électronique à balayage (MEB) (c), correspondant à l'échantillon, prise à la frontière entre la zone transparente et la zone blanche. L'observation au MEB (cf. Figure 44c) nous a permis d'observer la morphologie de ces deux parties sur la Figure 44c, nous pouvons voir ces deux phases différentes ; la ligne rouge en pointillé sépare la zone transparente, sans aucun pore à gauche, et la zone blanche, poreuse à droite.

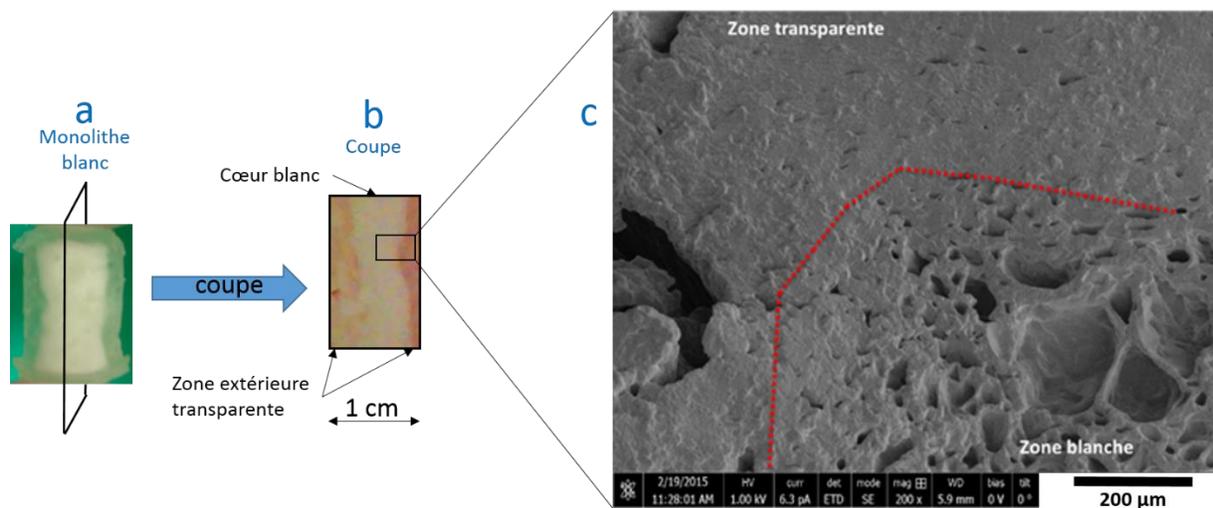


Figure 44 : Photo d'une coupe et Image MEB d'un polyHIPE à base de  $MAC_{12}$  avec 5 mol% de réticulant HDDMA. a) schéma d'un échantillon sur lequel a été découpé une partie de mousses contenant les zones transparentes et blanches, b) photo de la coupe de la mousse et c) image MEB à la limite des deux zones.

La partie transparente étant initialement blanche, il semble donc qu'elle corresponde à une zone dans laquelle les pores seraient effondrés.

Afin de confirmer cette hypothèse et de mettre en évidence la présence de « pores fermés » dans la zone transparente on fait diffuser un bon solvant de la matrice polymère (acétate d'éthyle coloré avec du rouge de Nile) dans la mousse. Il a été vérifié avec le polymère, préparé en masse, de même nature chimique (monomère, réticulant et taux de réticulation) et de même dimension, que la diffusion s'effectue beaucoup plus lentement dans sa matrice que dans celle de la mousse (il faut environ 10 000 s pour le polymère en masse contre 10 s pour la mousse effondrée).

La Figure 45 présente l'expérience réalisée afin de mettre en évidence la présence de pores effondrés dans la zone transparente du polyHIPE. Un échantillon avec une partie extérieure transparente et un cœur blanc (Figure 45a) est suspendu au-dessus la surface d'un bon solvant du polyHIPE (l'acétate d'éthyle dans lequel du rouge de Nile a été ajouté) en étant juste au contact du liquide (Figure 45b). Le solvant migre par capillarité à l'intérieur du matériau très rapidement. Lorsque l'échantillon est retiré du contact avec le solvant (Figure 45c) une coupe horizontale de l'échantillon est effectuée dans la partie gonflée par le solvant. Cette tranche possède une partie extérieure transparente et un cœur blanc qui est analysé au microscope en fluorescence (Figure 45d).

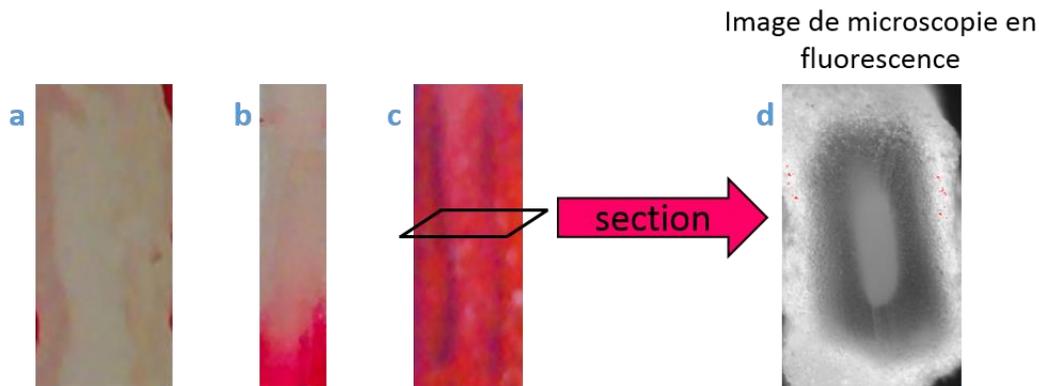


Figure 45 : Mise en évidence de la présence de pores effondrés dans la zone transparente de polyMAC<sub>12</sub> formulé avec 5 mol% de réticulant. (a) échantillon avec peau transparente et cœur blanc, (b) plongée de l'échantillon dans un solvant d'acétate d'éthyle avec un marqueur fluorescent (le rouge de Nile), (c) échantillon après montée du solvant et (d) image de microscopie en fluorescence d'une section de l'échantillon gonflé de solvant marqué au rouge de Nile.

On constate sur l'image (d) (de la Figure 45) en microscopie par fluorescence que le rouge de Nile, se retrouve essentiellement dans la partie extérieure de la tranche coupée, c'est-à-dire dans la zone anciennement transparente. En microscopie par fluorescence les zones blanches correspondent aux zones où se trouve le colorant et les zones grises correspondent aux zones pauvres en colorant. En revanche le cœur blanc du matériau est peu marqué par le rouge de Nile ce qui peut s'expliquer simplement parce que l'air piégé à l'intérieur du cœur ne peut pas s'échapper ce qui empêche ainsi le solvant de prendre sa place.

D'autre part, le passage d'un monolithe blanc à transparent s'accompagne d'un important rétrécissement de l'échantillon. Le Tableau 17 présente une photo d'une coupe de mousse de polyMAC<sub>12</sub>, avec un pourcentage de réticulant de 5 mol%, à la fin de l'étape de séchage puis après 30 jours de stockage à l'air libre, sous air et à température ambiante ainsi que le pourcentage de rétrécissement surfacique correspondant à la différence d'aire entre les deux instants.

Tableau 17 : Mise en évidence du phénomène d'effondrement à l'aide du taux de rétrécissement de la mousse polymère après 30 jours de vieillissement à l'air à température ambiante.

Après séchage	Après 30 jours de vieillissement	Pourcentage de rétrécissement surfacique (surf%)
 <p>2 cm</p>	 <p>2 cm</p>	50

Le pourcentage de rétrécissement surfacique est de 50 surf% pour un échantillon de polyMAC<sub>12</sub> avec 5 mol% de réticulant.

La zone transparente de l'échantillon correspond donc bien à une zone où la porosité semble avoir disparu.

Ce phénomène intervient lorsque l'échantillon est mis à sécher sous pompe-à-vide. Il commence pendant la phase de séchage. Lorsque l'échantillon est séché sous vide le solvant (de l'eau dans notre cas), à l'état liquide, est évaporé. En revanche lorsque le séchage s'opère avec un appareil de lyophilisation, l'eau, à l'état solide, est sublimée.

On peut donc faire l'hypothèse que le phénomène d'effondrement des pores intervient lorsque trois phases de trois natures différentes sont en présence : solide, liquide et gaz. La Figure 46 représente une goutte d'eau sur une arête de polymère déformée (correspondant à une paroi séparant deux pores de la mousse) en équilibre. Les flèches rouges (fines) représentent les composantes de la tension de surface et les flèches vertes (épaisses) représentent la répercussion de la déformation de l'arête sur les autres arêtes adjacentes.

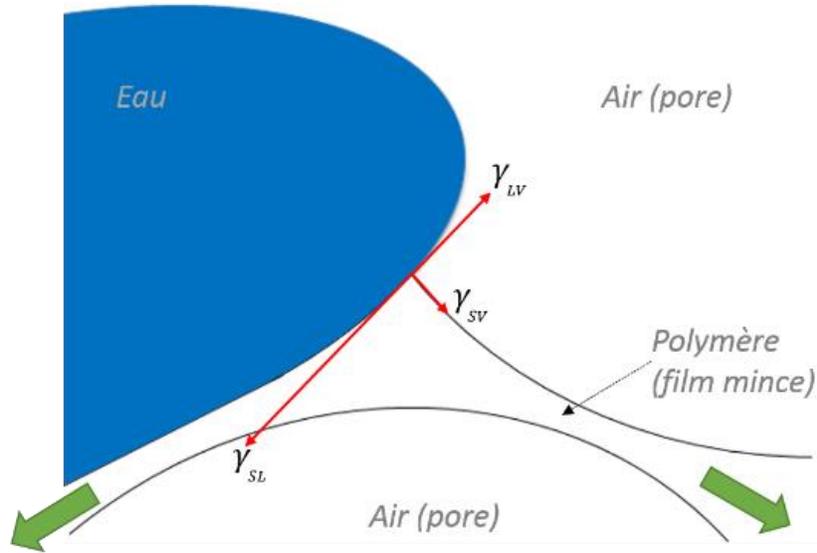


Figure 46 : Schématisation d'une goutte en équilibre sur un film mince déformé de polymère séparant deux pores adjacents au cœur de la mousse. Les flèches rouges représentent les composantes de la tension de surface et les flèches vertes la répercussion de la déformation sur les arêtes adjacentes.

On peut observer à l'échelle de la ligne triple (sur la Figure 46) que l'arête polymère se déforme sous l'effet de la pression de Laplace. Le système étant localement à l'équilibre il n'y a pas de compétition entre des forces opposées. On raisonne donc avec des énergies. Cette déformation a lieu car l'énergie de surface mise en jeu, qui entraîne la déformation, est moins importante que l'énergie élastique nécessaire à maintenir l'arête immobile. Localement le système est à l'équilibre. Cependant cette déformation se répercute sur les arêtes voisines de proche en proche. On raisonne donc à un niveau plus global à l'échelle de la mousse.

Les deux énergies qui découlent de ce phénomène sont une énergie élastique liée à la résistance des arêtes à la déformation et une énergie de surface liée à la tension de surface. Elles sont représentées par les équations (III-1) et (III-2) :

$$\begin{cases} W_{\text{élastique}} \sim E^* V \propto E^* & \text{(III-1)} \end{cases}$$

$$\begin{cases} W_{\text{surface}} \sim \gamma S \propto \gamma & \text{(III-2)} \end{cases}$$

Avec  $W_i$  l'énergie associée à la composante  $i$ ,  $E^*$  le module d'Young de la mousse,  $V$  le volume sur lequel s'applique l'énergie élastique,  $\gamma$  la tension de surface entre l'eau et l'air et  $S$  la surface sur laquelle s'applique la tension de surface. Il est difficile de définir le volume  $V$  concerné par cette déformation. De même il est compliqué de déterminer la surface  $S$  sur laquelle cette énergie de surface s'applique.

On peut néanmoins essayer de comparer ces deux effets. Alors, dans le cas de nos mousses élastomères,  $E^* \sim 0,1 \text{ MPa} \sim 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ . Pour l'interface eau-air on a :  $\gamma \sim 70 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ .

On peut comparer la participation de chaque composante :

$$\frac{W_{\text{surface}}}{W_{\text{élastique}}} \sim \frac{\gamma}{E^*} \sim \frac{7 \cdot 10^{-3}}{10^5} \sim 7 \cdot 10^{-8} \text{ m} \sim 10 \text{ nm}$$

Au cœur de nos mousses élastomères, non idéales, il doit exister de nombreux défauts. Si la dimension de ceux-ci est d'un ordre de grandeur inférieur ou égal à 10 nm alors globalement ils s'effondrent. En revanche s'ils sont supérieurs à 10 nm rien ne se passe.

Ce phénomène n'a encore jamais été discuté pour les polyHIPEs présents dans la littérature. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que la plupart des résultats rapportés concernent des matrices rigides avec des modules de l'ordre de  $10^9 N \cdot m^{-1}$  ce qui engendre une longueur caractéristique du picomètre c'est-à-dire une longueur inférieure à celle du rayon d'un atome.

On peut alors s'interroger sur le devenir de l'eau au fur et à mesure que la mousse s'effondre. Ce phénomène se propage de proche en proche, de l'extérieur du matériau vers son cœur et il est initié lorsque l'échantillon est rempli d'eau. On pourrait alors penser que l'eau se déplace de pore en pore vers le centre du matériau. Cependant à la fin de l'étape de séchage, aucune eau n'est présente dans le matériau.

Le phénomène d'effondrement des mousses élastomères est un phénomène complexe, difficile à appréhender et qui, à notre connaissance n'est pas discuté dans la littérature des mousses polyHIPEs. On comprend que les polyHIPEs actuellement connus, étant essentiellement à matrice rigide ou alors avec des taux de réticulation importants, ont un module élastique suffisamment élevé pour ne pas observer ce phénomène d'effondrement. Ceci pourrait donc être une spécificité des polyHIPEs élastomères.

### 3. Conclusion

Dans ce chapitre consacré à la « Formulation de mousses élastomères » nos deux objectifs étaient de synthétiser des mousses élastomères et de réussir à contrôler la structure de polyHIPEs à porosité ouverte.

On a choisi des monomères pour obtenir des matrices élastomères (des méthacrylates à longue chaîne alkyle). On a ainsi pu obtenir des matériaux avec une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante (-55°C et -81°C). L'objectif de matériau élastomère à faible  $T_g$  a donc été atteint.

D'autre part, on est capable de formuler des émulsions stables en modifiant à convenance la composition chimique. En effet, il est possible de modifier le taux de tensioactif (de 10 à 20 mol% par rapport au monomère). On obtient des mousses solides avec des tailles de pores allant de 2 à 10  $\mu m$ . De plus, on a fait varier le taux de réticulant (de 10 à 20 mol% par rapport au monomère) sans incidence sur la taille des pores.

On a vérifié que dans tous ces cas on avait une bonne corrélation entre le diamètre des gouttes de l'émulsion et le diamètre des pores de la mousse correspondante confirmant que la mousse « polyHIPE » est une empreinte quasi identique du 'template' « HIPE ». L'objectif de contrôle de la structure au départ de l'émulsion est donc validé.

D'autre part, on est capable de faire varier la densité via le pourcentage de phase dispersée (de 75 à 85 vol% par rapport au volume total de l'émulsion). On a une diminution de la taille des pores

lorsque le pourcentage de phase dispersée augmente de 75 à 80 vol%. Notons qu'à 85 vol%, des phénomènes de déstabilisation des émulsions semblent avoir eu lieu durant la polymérisation, ne permettant pas d'obtenir une structure bien définie. Cependant on note une diminution de la densité liée à une augmentation du pourcentage de phase dispersée. Ceci reste encore un aspect un peu nébuleux comme il était présenté dans l'état de l'art.

Enfin on est capable de synthétiser des mousses solides à porosité identique et à densité constante (pour un pourcentage de phase dispersée choisi) quelle que soit la nature de la matrice élastomère. Ceci est un avantage si on veut comprendre le comportement mécanique des mousses.

Pour un taux de réticulation très faible (inférieur à 5 mol% par rapport au monomère), il y a apparition d'un phénomène d'effondrement. Il est caractérisé au niveau macroscopique par un changement de couleur (passage de blanc à transparent) et au niveau microscopique par une fermeture des pores. Le matériau poreux devient alors un matériau dense. Une hypothèse pour expliquer ce phénomène est liée à la présence simultanée de trois phases (solide, liquide et gaz). Alors des interactions s'opposent sous la forme de pression de Laplace et de rappel élastique de la mousse. On peut alors définir une longueur caractéristique ( $\frac{\gamma}{E^*}$ ), de l'ordre de 10 nm dans notre cas. Les parois de la mousse n'étant pas parfaitement lisses et uniformes, tous les défauts dont la dimension est inférieure à cette longueur caractéristique, s'effondrent. En revanche si les défauts ont une dimension supérieure à 10 nm alors rien ne se produit.

Finalement, après avoir solutionné le problème d'effondrement on a fait apparaître trois paramètres physiques de choix, grâce à cette technique de 'template' par HIPE, pour étudier le comportement mécanique : le diamètre des pores, le taux de réticulation et la température de transition vitreuse. Chaque paramètre étant modifié indépendamment des autres. Par conséquent nous allons pouvoir étudier le lien entre la réponse mécanique des polyHIPEs et ces trois paramètres physiques représentatifs de la nature et de la structure des mousses. Ceci sera l'objet du chapitre « Comportement mécanique de polyHIPEs élastomères ».

1. Cégliá, Gaétane, C. Elaboration et caractérisation de matériaux polymères poreux modèles à base d'émulsions contrôlées. (Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2001).
2. Ceglia, G. *et al.* Formulation and mechanical properties of emulsion-based model polymer foams. *Eur. Phys. J. E* **35**, (2012).
3. Ceglia, G., Merlin, A., Viot, P., Schmitt, V. & Mondain-Monval, O. Porous materials with tunable mechanical properties. *J. Porous Mater.* **21**, 903–912 (2014).
4. Maheo, L. *et al.* Elastic behavior of multi-scale, open-cell foams. *Compos. Part B Eng.* **44**, 172–183 (2013).
5. Brun, N., Ungureanu, S., Deleuze, H. & Backov, R. Hybrid foams, colloids and beyond: From design to applications. *Chem Soc Rev* **40**, 771–788 (2011).
6. Youssef, S. Etude par tomographie X et modélisation par éléments finis du comportement mécanique des mousses solides. (Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2004).
7. Zhang, Y. X. & Wang, B. L. Theoretical analysis of thermal shock resistance of ceramic foam coatings. *Mech. Compos. Mater.* **52**, 773–780 (2017).
8. He, X., Zhang, Y. Z., Mansell, J. P. & Su, B. Zirconia toughened alumina ceramic foams for potential bone graft applications: fabrication, bioactivation, and cellular responses. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **19**, 2743–2749 (2008).
9. Nommeots-Nomm, A. *et al.* Highly degradable porous melt-derived bioactive glass foam scaffolds for bone regeneration. *Acta Biomater.* **57**, 449–461 (2017).
10. Mills, N. J. & Zhu, H. X. The high strain compression of closed-cell polymer foams. *J. Mech. Phys. Solids* **47**, 669–695 (1999).
11. Liu, C. *et al.* Multifractal analysis of the fracture surfaces of foamed polypropylene/polyethylene blends. *Appl. Surf. Sci.* **255**, 4239–4245 (2009).
12. Gibson, L. J. & Ashby, M. F. *Cellular solids: structure and properties*. (Cambridge Univ. Press, 2001).
13. *Handbook of polymeric foams and foam technology*. (Hanser [u.a.], 2004).
14. Lee, M. N. & Mohraz, A. Bicontinuous Macroporous Materials from Bijel Templates. *Adv. Mater.* **22**, 4836–4841 (2010).
15. Han, S., Sohn, K. & Hyeon, T. Fabrication of New Nanoporous Carbons through Silica Templates and Their Application to the Adsorption of Bulky Dyes. *Chem. Mater.* **12**, 3337–3341 (2000).
16. Kovačič, S., Ferk, G., Drogenik, M. & Krajnc, P. Nanocomposite polyHIPEs with magnetic nanoparticles: Preparation and heating effect. *React. Funct. Polym.* **72**, 955–961 (2012).
17. Mabilie, C. *et al.* Rheological and Shearing Conditions for the Preparation of Monodisperse Emulsions. *Langmuir* **16**, 422–429 (2000).
18. Quell, A., Elsing, J., Drenckhan, W. & Stubenrauch, C. Monodisperse Polystyrene Foams via Microfluidics - A Novel Templating Route: Monodisperse Polystyrene Foams via Microfluidics. *Adv. Eng. Mater.* **17**, 604–609 (2015).
19. Bartl, H. & Von Bonin, W. *Makromol Chem* **57**, 74–95 (1962).
20. Ruckenstein, E. & Kim, K.-J. Polymerization in gel-like emulsions. *J. Appl. Polym. Sci.* **36**, 907–923 (1988).

21. Vílchez, S., Pérez-Carrillo, L. A., Miras, J., Solans, C. & Esquena, J. Oil-in-Alcohol Highly Concentrated Emulsions as Templates for the Preparation of Macroporous Materials. *Langmuir* **28**, 7614–7621 (2012).
22. Williams, J. M. & Wroblewski, D. A. Spatial distribution of the phases in water-in-oil emulsions. Open and closed microcellular foams from cross-linked polystyrene. *Langmuir* **4**, 656–662 (1988).
23. Silverstein, M. S. Emulsion-templated polymers: Contemporary contemplations. *Polymer* (2017). doi:10.1016/j.polymer.2017.07.046
24. Mercier, A., Deleuze, H. & Mondain-Monval, O. Preparation and functionalization of (vinyl)polystyrene polyHIPE®. *React. Funct. Polym.* **46**, 67–79 (2000).
25. Deleuze, H., Maillard, B. & Mondain-Monval, O. Development of a new ultraporous polymer as support in organic synthesis. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **12**, 1877–1880 (2002).
26. Busby, W., Cameron, N. R. & Jahoda, C. A. B. Emulsion-Derived Foams (PolyHIPEs) Containing Poly( $\epsilon$ -caprolactone) as Matrixes for Tissue Engineering. *Biomacromolecules* **2**, 154–164 (2001).
27. Moine, L., Deleuze, H. & Maillard, B. Preparation of high loading PolyHIPE monoliths as scavengers for organic chemistry. *Tetrahedron Lett.* **44**, 7813–7816 (2003).
28. Tebboth, M., Kogelbauer, A. & Bismarck, A. Highly permeable macroporous polymers via controlled agitation of emulsion templates. *Chem. Eng. Sci.* **137**, 786–795 (2015).
29. Quell, A., de Bergolis, B., Drenckhan, W. & Stubenrauch, C. How the Locus of Initiation Influences the Morphology and the Pore Connectivity of a Monodisperse Polymer Foam. *Macromolecules* **49**, 5059–5067 (2016).
30. Yao, C. *et al.* A novel glycidyl methacrylate-based monolith with sub-micron skeletons and well-defined macropores. *J Mater Chem* **19**, 767–772 (2009).
31. Cameron, N. R. & Barbetta, A. The influence of porogen type on the porosity, surface area and morphology of poly(divinylbenzene) PolyHIPE foams. *J. Mater. Chem.* **10**, 2466–2471 (2000).
32. Hainey, P., Huxham, I. M., Rowatt, B., Sherrington, D. C. & Tetley, L. Synthesis and ultrastructural studies of styrene-divinylbenzene Polyhipe polymers. *Macromolecules* **24**, 117–121 (1991).
33. Williams, J. M. High internal phase water-in-oil emulsions: influence of surfactants and cosurfactants on emulsion stability and foam quality. *Langmuir* **7**, 1370–1377 (1991).
34. Huš, S. & Krajnc, P. PolyHIPEs from Methyl methacrylate: Hierarchically structured microcellular polymers with exceptional mechanical properties. *Polymer* **55**, 4420–4424 (2014).
35. Binks, B. P. & Lumsdon, S. O. Influence of Particle Wettability on the Type and Stability of Surfactant-Free Emulsions <sup>†</sup>. *Langmuir* **16**, 8622–8631 (2000).
36. Binks, B. P. & Lumsdon, S. O. Transitional Phase Inversion of Solid-Stabilized Emulsions Using Particle Mixtures. *Langmuir* **16**, 3748–3756 (2000).
37. Binks, B. P. & Lumsdon, S. O. Catastrophic Phase Inversion of Water-in-Oil Emulsions Stabilized by Hydrophobic Silica. *Langmuir* **16**, 2539–2547 (2000).
38. Kimmins, S. D. & Cameron, N. R. Functional Porous Polymers by Emulsion Templating: Recent Advances. *Adv. Funct. Mater.* **21**, 211–225 (2011).

39. Silverstein, M. S. PolyHIPEs: Recent advances in emulsion-templated porous polymers. *Prog. Polym. Sci.* **39**, 199–234 (2014).
40. Zhang, S., Zhu, Y., Hua, Y., Jegat, C. & Chen, J. Stability of surfactant-free high internal phase emulsions and its tailoring morphology of porous polymers based on the emulsions. *Polymer* **52**, 4881–4890 (2011).
41. Ikem, V. O., Menner, A., Horozov, T. S. & Bismarck, A. Highly Permeable Macroporous Polymers Synthesized from Pickering Medium and High Internal Phase Emulsion Templates. *Adv. Mater.* **22**, 3588–3592 (2010).
42. Barby, D. & Haq, Z. Un substrat portant un matériel poreux polymérique. (1983).
43. Williams, J. M., Gray, A. J. & Wilkerson, M. H. Emulsion stability and rigid foams from styrene or divinylbenzene water-in-oil emulsions. *Langmuir* **6**, 437–444 (1990).
44. Cameron, N. R. High internal phase emulsion templating as a route to well-defined porous polymers. *Polymer* **46**, 1439–1449 (2005).
45. Sevšek, U., Brus, J., Jeřábek, K. & Krajnc, P. Post polymerisation hypercrosslinking of styrene/divinylbenzene poly(HIPE)s: Creating micropores within macroporous polymer. *Polymer* **55**, 410–415 (2014).
46. Krajnc, P., Štefanec, D., Brown, J. F. & Cameron, N. R. Aryl acrylate based high-internal-phase emulsions as precursors for reactive monolithic polymer supports. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **43**, 296–303 (2005).
47. Cameron, N. R. & Sherrington, D. C. Preparation and glass transition temperatures of elastomeric PolyHIPE materials. *J. Mater. Chem.* **7**, 2209–2212 (1997).
48. Yu, H. *et al.* Synthesis and characterization of poly (n-butyl acrylate)-poly (methyl methacrylate) latex interpenetrating polymer networks by radiation-induced seeded emulsion polymerization. *Radiat. Phys. Chem.* **76**, 1746–1750 (2007).
49. *Physical properties of polymers handbook*. (Springer, 2006).
50. Jerenec, S. *et al.* Glycidyl methacrylate and ethylhexyl acrylate based polyHIPE monoliths: Morphological, mechanical and chromatographic properties. *React. Funct. Polym.* **78**, 32–37 (2014).
51. Zhou, S., Bismarck, A. & Steinke, J. H. G. Interconnected macroporous glycidyl methacrylate-grafted dextran hydrogels synthesised from hydroxyapatite nanoparticle stabilised high internal phase emulsion templates. *J. Mater. Chem.* **22**, 18824 (2012).
52. Paljevac, M., Jeřábek, K. & Krajnc, P. Crosslinked Poly(2-Hydroxyethyl Methacrylate) by Emulsion Templating: Influence of Crosslinker on Microcellular Structure. *J. Polym. Environ.* **20**, 1095–1102 (2012).
53. Kulygin, O. & Silverstein, M. S. Porous poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels synthesized within high internal phase emulsions. *Soft Matter* **3**, 1525 (2007).
54. Wang, W., Li, K., Wang, P., Hao, S. & Gong, J. Effect of interfacial dilational rheology on the breakage of dispersed droplets in a dilute oil–water emulsion. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **441**, 43–50 (2014).
55. Kovalenko, A., Zimny, K., Mascaro, B., Brunet, T. & Mondain-Monval, O. Tailoring of the porous structure of soft emulsion-templated polymer materials. *Soft Matter* **12**, 5154–5163 (2016).

56. Esmailzadeh, M., Danesh Manesh, H. & Zebarjad, S. M. Fabrication and characterization of functional graded polyurethane foam (FGPUF). *Polym. Adv. Technol.* (2017). doi:10.1002/pat.4100
57. Szycher, M. *Szycher's handbook of polyurethanes*. (CRC Press, 2013).
58. Boukrim, A. Mousses de polyuréthane à l'eau. (Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2011).
59. Bandarian, M., Shojaei, A. & Rashidi, A. M. Thermal, mechanical and acoustic damping properties of flexible open-cell polyurethane/multi-walled carbon nanotube foams: effect of surface functionality of nanotubes. *Polym. Int.* **60**, 475–482 (2011).
60. Ben-Dor, G., Mazor, G., Igra, O., Sorek, S. & Onodera, H. Shock wave interaction with cellular materials: Part II: open cell foams; experimental and numerical results. *Shock Waves* **3**, 167–179 (1994).
61. Kinney, J. H., Marshall, G. W., Marshall, S. J. & Haupt, D. L. Three-dimensional imaging of large compressive deformations in elastomeric foams. *J. Appl. Polym. Sci.* **80**, 1746–1755 (2001).
62. Verdejo, R. *et al.* Enhanced acoustic damping in flexible polyurethane foams filled with carbon nanotubes. *Compos. Sci. Technol.* **69**, 1564–1569 (2009).
63. Hartley, K. R. New Silicone Foam Enhances High-Performance Fabrics. *J. Ind. Text.* **17**, 279–287 (1988).
64. *Mechanics of Composite and Multi-functional Materials, Volume 7*. (Springer International Publishing, 2016). doi:10.1007/978-3-319-21762-8
65. Giustiniani, A., Guégan, P., Marchand, M., Poulard, C. & Drenckhan, W. Generation of Silicone Poly-HIPEs with Controlled Pore Sizes via Reactive Emulsion Stabilization. *Macromol. Rapid Commun.* **37**, 1527–1532 (2016).
66. Yang, L. M. & Shim, V. P. W. A visco-hyperelastic constitutive description of elastomeric foam. *Int. J. Impact Eng.* **30**, 1099–1110 (2004).
67. Depardieu, M., Kinadjian, N. & Backov, R. Integrative Chemistry: Advanced functional cellular materials bearing multiscale porosity. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **224**, 1655–1668 (2015).
68. Asano, I., So, S. & Lodge, T. P. Location and Influence of Added Block Copolymers on the Droplet Size in Oil-in-Oil Emulsions. *Langmuir* **31**, 7488–7495 (2015).
69. Aydin, D. & Kizilel, S. Water-in-Water Emulsion Based Synthesis of Hydrogel Nanospheres with Tunable Release Kinetics. *JOM* (2016). doi:10.1007/s11837-016-1969-z
70. Lissant, K. . The geometry of high-internal-phase-ratio emulsions. *J. Colloid Interface Sci.* **22**, 462–468 (1966).
71. Dickinson, E. *An introduction to food colloids*. (Oxford University Press, 1992).
72. *Emulsion science and technology*. (Wiley-VCH, 2009).
73. *Food colloids: fundamentals of formulation*. (Royal Society of Chemistry, 2001).
74. Kabalnov, A. ., Makarov, K. ., Pertzov, A. . & Shchukin, E. . Ostwald ripening in emulsions. *J. Colloid Interface Sci.* **138**, 98–104 (1990).
75. Griffin, W. C. Classification of surface-active agents by 'HLB'. *J Soc Cos Chem.* **5**, 311–326 (1949).
76. Kent, P. & Saunders, B. R. The Role of Added Electrolyte in the Stabilization of Inverse Emulsions. *J. Colloid Interface Sci.* **242**, 437–442 (2001).
77. Israelachvili, J. N. *Intermolecular and surface forces*. (Academic Press, 2011).

78. Kizling, J. & Kronberg, B. On the formation and stability of concentrated water-in-oil emulsions, aphrons. *Colloids Surf.* **50**, 131–140 (1990).
79. Aronson, M. P. & Petko, M. F. Highly Concentrated Water-in-Oil Emulsions: Influence of Electrolyte on Their Properties and Stability. *J. Colloid Interface Sci.* **159**, 134–149 (1993).
80. Hauser, E. A. & Perry, E. Emulsion Polymerization of Styrene. *J. Phys. Colloid Chem.* **52**, 1175–1186 (1948).
81. Smith, W. V. The Kinetics of Styrene Emulsion Polymerization <sup>1a</sup>. *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 3695–3702 (1948).
82. Pulko, I. & Krajnc, P. High Internal Phase Emulsion Templating - A Path To Hierarchically Porous Functional Polymers. *Macromol. Rapid Commun.* **33**, 1731–1746 (2012).
83. Abbasian, Z. & Moghbeli, M. R. Open porous emulsion-templated monoliths: Effect of the emulsion preparation conditions on the foam microstructure and properties. *J. Appl. Polym. Sci.* n/a-n/a (2009). doi:10.1002/app.31438
84. Krajnc, P., Leber, N., Štefanec, D., Kontrec, S. & Podgornik, A. Preparation and characterisation of poly(high internal phase emulsion) methacrylate monoliths and their application as separation media. *J. Chromatogr. A* **1065**, 69–73 (2005).
85. Jiang, Q., Menner, A. & Bismarck, A. Emulsion-templated macroporous polymer/polymer composites with switchable stiffness. *Pure Appl. Chem.* **86**, (2014).
86. Iba, H., Nishikawa, Y. & Urayama, K. Nonlinear stress-strain behavior of elastomer foams investigated by various types of deformation. *Polymer* **83**, 190–198 (2016).
87. Gong, L. & Kyriakides, S. On the Crushing Stress of Open Cell Foams. *J. Appl. Mech.* **73**, 807 (2006).
88. Romero, P. A., Zheng, S. F. & Cuitiño, A. M. Modeling the dynamic response of visco-elastic open-cell foams. *J. Mech. Phys. Solids* **56**, 1916–1943 (2008).
89. Gaitanaros, S., Kyriakides, S. & Kraynik, A. M. On the crushing response of random open-cell foams. *Int. J. Solids Struct.* **49**, 2733–2743 (2012).
90. Pampolini, G. & Del Piero, G. Strain localization in open-cell polyurethane foams: Experiments and theoretical model. *J. Mech. Mater. Struct.* **3**, 969–981 (2008).
91. Gioia, G., Wang, Y. & Cuitino, A. M. The energetics of heterogeneous deformation in open-cell solid foams. *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **457**, 1079–1096 (2001).
92. Lakes, R., Rosakis, P. & Ruina, A. Microbuckling instability in elastomeric cellular solids. *J. Mater. Sci.* **28**, 4667–4672 (1993).
93. Treloar, L. *The physics of rubber elasticity*. (Oxford University Press, 1975).
94. Mabile, C. *et al.* Rheological and Shearing Conditions for the Preparation of Monodisperse Emulsions. *Langmuir* **16**, 422–429 (2000).
95. Martin, G., Barris, C., Cassagnau, P., Sonntag, P. & Garois, N. Viscoelasticity of randomly crosslinked EPDM networks. *Polymer* **49**, 1892–1901 (2008).
96. Curro, J. G. & Pincus, P. A theoretical basis for viscoelastic relaxation of elastomers in the long-time limit. *Macromolecules* **16**, 559–562 (1983).

## Chapitre 4. Comportement mécanique de polyHIPes élastomères

Le chapitre précédent a présenté comment obtenir des mousses élastomères avec une nature et une structure contrôlée. On sait ainsi faire varier à façon les paramètres de température de transition vitreuse,  $T_g$  (à l'aide de différents monomères), le taux de réticulation (à l'aide du pourcentage de réticulant) et le diamètre des pores,  $d_p$  (via l'utilisation de différents pourcentage de tensioactifs et de phase dispersée). Tous ces paramètres pouvant être modifié indépendamment les uns des autres. Nous avons à disposition un panel de différentes mousses de deux natures chimiques différentes.

La littérature présente peu d'études du comportement mécanique des mousses décorrélant les effets de structure mésoscopique de la mousse et de nature physico-chimique de la matrice. Il est très difficile de trouver une étude rigoureuse présentant l'étude de la variation d'un seul paramètre avec tous les autres fixés. Enfin, ce type d'étude est d'autant plus rare pour des mousses élastomères. A l'aide du panel de mousses synthétisées on va pouvoir étudier l'influence de trois paramètres physiques : la température de transition vitreuse de la matrice, le taux de réticulation et le diamètre des pores de la mousse. L'objet de ce chapitre sera l'étude de la réponse mécanique de ces matériaux dans le but de mieux comprendre le lien entre les propriétés mécaniques d'un côté et la structure mésoscopique et la nature physico-chimique d'un autre côté.

Pour ce faire, une première partie introductive présentera un rapide état de l'art des connaissances sur le comportement mécanique des mousses via des études expérimentales puis à l'aide de modèle.

La seconde partie présentera les résultats que nous avons obtenus sur nos mousses polyHIPes élastomères. Les différentes études seront menées en étudiant les trois paramètres d'intérêt : la  $T_g$ , le taux de réticulation et le  $d_p$ , indépendamment les uns des autres. Après avoir introduit les méthodes et techniques utilisés, la première propriété mécanique qui sera étudiée est le module élastique apparent des mousses. C'est la propriété la plus étudiée dans la littérature et quasiment l'unique. Ensuite une étude énergétique sera menée. Les mousses élastomères ont un comportement particulier avec des temps de relaxations bien différents des élastomères classiques connus tels que les mousses de polyuréthane ce qui nous amènera à étudier les propriétés de recouvrance de nos polyHIPes. Enfin dans une dernière partie on essaiera de prévoir la recouvrance de nos mousses à l'aide de modèles théoriques afin d'anticiper le comportement de ces mousses dans le temps.

Chapitre 4. Comportement mécanique de polyHIPEs élastomères .....	89
I. Mécanique des mousses – Etat de l’art.....	92
1. Mousses de polyHIPEs .....	92
2. Etudes du comportement des mousses par simulations et modèles .....	94
a. Les simulations par éléments finis .....	94
b. Modèle de Gibson et Ashby.....	96
3. Conclusion .....	97
II. Comportement de polyHIPEs élastomères à base de méthacrylates d’alkyle - Résultats.....	99
1. Présentation des essais mécaniques – choix des conditions expérimentales.....	99
a. Module apparent et énergie de dissipation .....	99
b. Recouvrance.....	102
2. Etude de la partie élastique de mousses polyHIPEs élastomères.....	104
a. Module apparent : effet de la température de transition vitreuse $T_g$ .....	104
b. Module apparent : effet de le taux de réticulation .....	105
c. Module apparent : effet du diamètre des pores $d_p$ .....	110
i. A densité constante.....	111
ii. A densité variable.....	113
3. Etude de la dissipation .....	115
a. Energie dissipée en fonction de la température de transition vitreuse $T_g$ .....	117
b. Energie dissipée en fonction du taux de réticulation .....	118
c. Energie dissipée en fonction du diamètre des pores $d_p$ .....	119
4. Recouvrance .....	120
a. Recouvrance en fonction du temps de maintien.....	121
b. Recouvrance en fonction du taux de réticulation.....	121
c. Recouvrance en fonction du diamètre des pores $d_p$ .....	124
5. Modèles théoriques de recouvrance .....	128
a. Modèle de Chasset et Thirion .....	128
b. Loi de Chasset et Thirion adapté à notre système.....	129
c. Modèle de Zener fractionnaire .....	131

d. Comparaison des résultats issus du modèle de Zener fractionnaire à notre système .	134
6. Conclusion .....	137

## I. Mécanique des mousses – Etat de l’art

### 1. Mousses de polyHIPEs

Les polyHIPEs sont des matériaux poreux relativement récents comme nous avons pu le voir en introduction. La majorité de cette famille de mousse solide repose sur des matériaux à base de polystyrène. Certaines études présentent des caractérisations mécaniques des polyHIPEs mais elles se cantonnent essentiellement à des études du module élastique et des contraintes seuils et déformations seuils<sup>2,22,33,53</sup>. Ces caractéristiques sont déterminées à l’aide de courbes contrainte-déformation comme illustré sur la Figure 47.

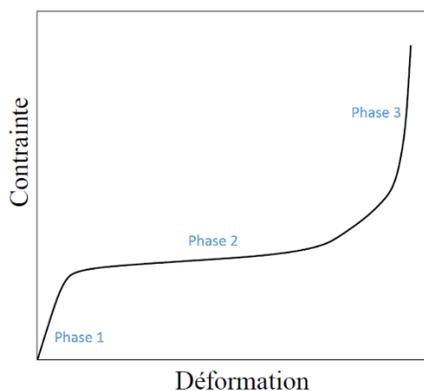


Figure 47 : Courbe contrainte-déformation schématisant la compression uniaxiale d'une mousse élastomérique représentant les trois phases de la compression. Phase 1 : zone élastique linéaire, phase 2 : zone dite de plateau et phase 3 : zone de densification.

La phase 1 de la courbe de compression de la Figure 47 correspond à la zone élastique linéaire où la contrainte évolue proportionnellement avec la déformation et où le matériau répond de manière élastique aux sollicitations extérieures. La phase 2 correspond à la phase de plateau (très faible augmentation de la contrainte avec la déformation) au cours de laquelle les arêtes des pores flambent. La phase 3 correspond à la phase de densification du matériau au cours de laquelle la contrainte augmente drastiquement avec la déformation.

Comme attendu, le taux de réticulation permet de modifier les caractéristiques mécaniques des mousses et il apparaît qu'au-delà d'une certaine quantité, une limite est atteinte au-delà de laquelle la réponse en module du matériau ne dépend que du taux de réticulation mais plus de la nature de la matrice<sup>43</sup> comme illustré dans la Figure 48(a).

La Figure 48 présente les deux types d'analyses mécaniques réalisées sur les mousses de polyHIPEs. (a) correspond à l'étude du module d'Young de mousses formulées à base de monomère styrène (STY) pur (ronds blancs), de réticulant divinylbenzène (DVB) pur (ronds noirs) ou d'un mélange de STY et DVB à 50-50 (ronds à demi-blancs et demi-noirs) en fonction de la masse volumique de la mousse<sup>43</sup>. (b) correspond à des courbes contrainte-déformation pour des polyHIPE avec 78% de porosité et une taille de pore de 8  $\mu\text{m}$ . Mousses à base de polystyrène

réticulées avec du DVB pour différents taux massiques d'acrylate d'éthylhexyle : (pleine) 0%, (tirés) 10%, (tirés) 20%, (pointillés) 30%, (tirés) 40%, (tirés) 50%<sup>3</sup>.

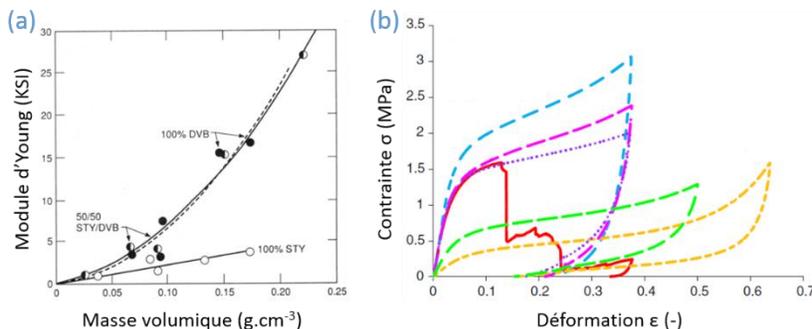


Figure 48 : Comportement mécanique de mousses polyHIPEs. (a) Evolution du module d'Young en fonction de la masse volumique de la mousse pour 3 matrices différentes : 100% de styrène (ronds blancs), 50-50% de styrène et divinylbenzène (ronds à demi-blanc et demi-noir) et 100% de divinylbenzène (ronds noirs pleins)<sup>43</sup>. (b) Courbes contrainte-déformation pour des polyHIPE avec 78% de porosité et une taille de pore de 8 µm. Mousses à base de polystyrène réticulé avec du DVB avec différents taux massiques d'acrylate éthylhexyle : (pleine rouge) 0%, (tirés bleus) 10%, (tirés roses) 20%, (pointillés mauves) 30%, (tirés verts) 40%, (tirés jaunes) 50%<sup>3</sup>.

Malheureusement ces matériaux à base de polystyrène ont des températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) très supérieures à la température ambiante ( $T_g = 107^\circ\text{C}$  pour un polystyrène brut). Ces polyHIPEs sont donc à l'état vitreux lors des sollicitations qui ont lieu à température ambiante ce qui ne correspond pas à notre système. Toutefois sur la courbe en tirés jaunes avec 50% de copolymère d'acrylate éthylhexyle on peut noter que l'allure de la courbe contrainte déformation est typique de celle des matériaux élastomères. En effet on retrouve les trois zones pendant la phase de compression qui correspondent à la zone linéaire élastique, puis à la zone dite de plateau et enfin la zone de densification.

Il existe néanmoins des études comme celle de Cégliá et al<sup>3</sup> combinant le styrène avec des monomères d'acrylate ou de méthacrylate permettant d'abaisser sa  $T_g$  (cf. Figure 48(b)). L'utilisation d'acrylate d'éthylhexyle permet d'abaisser la  $T_g$  ( $T_g = -58^\circ\text{C}$  pour le poly(acrylate d'éthylhexyle) brut) et plus la  $T_g$  est diminuée, plus le matériau est déformable. En effet la contrainte seuil diminue et la déformation seuil augmente lorsque le taux d'acrylate d'éthylhexyle augmente c'est-à-dire que la  $T_g$  du matériau diminue. Les auteurs estiment que pour un pourcentage massique d'acrylate d'éthylhexyle compris entre 35 et 40%, la  $T_g$  du polyHIPE se situe autour de la température ambiante. Cette fois encore c'est un cas où le matériau est à la limite entre l'état vitreux et l'état caoutchoutique<sup>3</sup>. Néanmoins on observe sur les courbes de contrainte-déformation que plus le taux d'acrylate d'éthylhexyle augmente plus le plateau s'allonge jusqu'à l'apparition de la phase de densification. On a alors des courbes caractéristiques de matériaux élastomères.

Il existe quelques autres travaux qui exposent des polyHIPEs avec des  $T_g$  inférieures à la température ambiante comme ceux de Cameron et al<sup>47</sup> qui ont synthétisé des polyHIPEs de

poly(styrène-co-acrylate d'éthylhexyle) avec une  $T_g$  atteignant  $-50^\circ\text{C}$ . Malheureusement dans ces rares cas le comportement mécanique n'est pas étudié.

En résumé, la littérature présente ainsi de nombreux cas empiriques d'études de propriétés mécaniques mais seulement à l'état vitreux ou avec une  $T_g$  proche de la température ambiante. Cependant ce type d'étude est inexistant pour des matériaux avec des  $T_g$  très inférieures à la température ambiante.

De plus il n'est pas possible de trouver d'étude systématique faisant le lien entre le comportement mécanique et la structure mésoscopique de la mousse à nature identique ou entre le comportement mécanique et la nature physico-chimique de la mousse à structure identique.

## 2. Etudes du comportement des mousses par simulations et modèles

Les mousses à porosité ouverte ont un comportement non linéaire complexe. Très récemment des équipes ont publiées des recherches sur le comportement mécanique de mousses élastomères en fonction du type de porosité (ouverte ou fermée)<sup>86</sup> ou en fonction de l'état de mousses polyuréthanes (flexible, semi-flexible ou rigide)<sup>56</sup>. Cependant ce genre d'étude reste très rare et lorsqu'elles sont menées, les matériaux comparés n'ont ni la même nature physico-chimique, ni la même  $T_g$  ni le même diamètre de pore. En revanche il existe d'autres études, essentiellement via des simulations numériques, qui tentent d'expliquer la relation entre la microstructure des mousses et leurs propriétés élastiques comme on le verra dans un premier sous-paragraphe. Cependant les mousses restent des matériaux très complexes de par leur structure poreuse ; Gibson et Ashby ont introduit un modèle simple pour tenter d'expliquer leur comportement. Il sera abordé dans un second sous-paragraphe. Il en ressort une loi d'échelle qui nous sera utile pour l'étude de nos matériaux dans la seconde partie de ce chapitre.

### a. Les simulations par éléments finis

Il existe dans la littérature de nombreuses études de simulations numériques qui étudient le lien entre la microstructure et les propriétés élastiques des mousses<sup>87,88</sup> aussi bien pour des mousses métalliques<sup>89</sup> que polymériques<sup>90</sup>. En général la mousse est représentée par un motif périodique composé d'arêtes qui ont un comportement linéaire élastique. On trouve ainsi différentes façon de modéliser les pores (Figure 49).

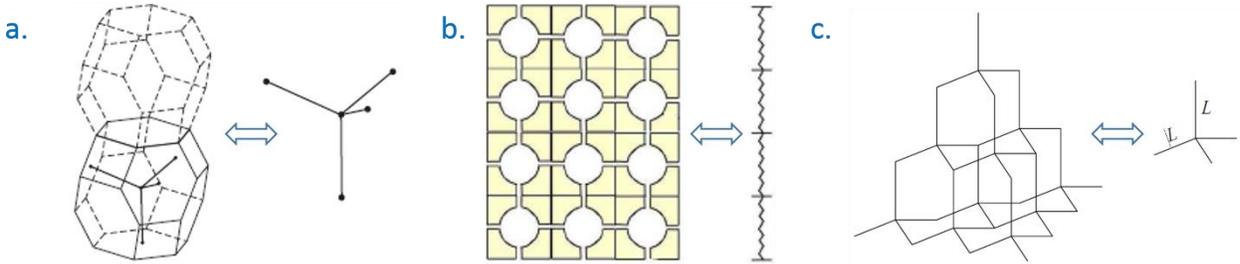


Figure 49 : Modélisation de la structure de mousses ouvertes à l'aide : d'arêtes formant un dodécacaïhédron et représentés par 4 segments de même longueur (a.)<sup>88</sup> ; d'une succession de pores modélisés par des ressorts en série (b.)<sup>90</sup> et un empilement régulier d'hexagone assimilé à 4 segments de même longueur (c.)<sup>91</sup>.

Il n'apparaît pas d'inhomogénéité de taille (longueur et épaisseur des parois ou diamètre des pores) et de nature (matière non répartie identiquement dans la matrice) dans les modèles choisis. Les représentations modèles sont donc toujours des systèmes parfaits avec des motifs de répétition identique qui sont de bons modèles pour avoir une idée du comportement mais qui ne traduisent pas le comportement réel des mousses.

Différentes approches sont abordées pour modéliser le comportement des mousses en compression. On peut trouver des approches structurales<sup>92</sup> basées sur le flambage des arêtes ou des approches énergétiques<sup>90</sup>.

La Figure 50 présente des résultats de simulation pour (a.) des courbes de compression expérimentales (pointillées) en regard des courbes issues de la modélisation (continues) et pour (b.) les zones de fortes et faibles déformations pour 25 et 45% de déformation en compression.

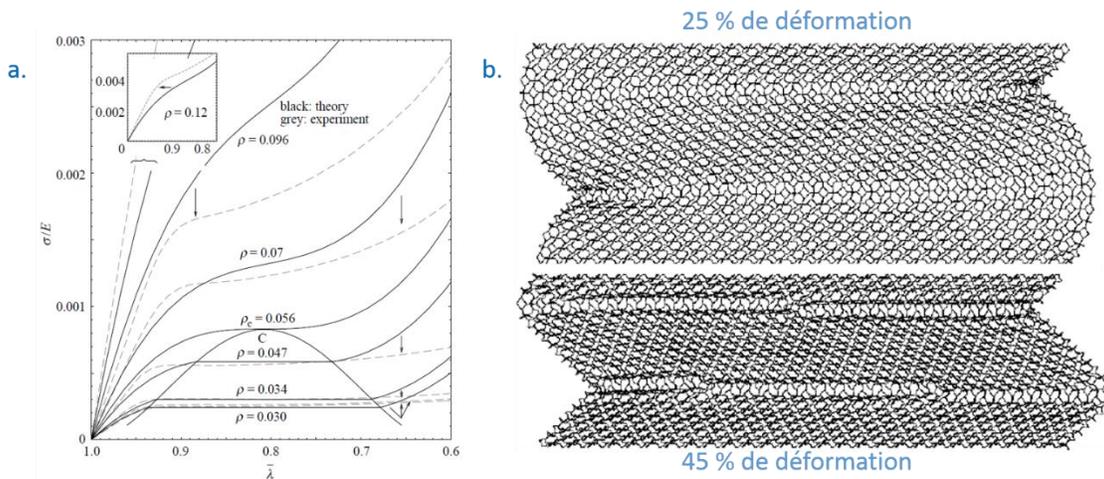


Figure 50 : Résultats de modélisation présentant : des courbes de compression expérimentales (pointillés) et issues d'un modèle (continues) (a.) et la localisation des zones de déformation pour deux taux (25 et 45 %) de compression différents (b.)<sup>91</sup>.

La Figure 50a. montre que le modèle se superpose bien à la théorie pour les matériaux avec des densités inférieures à 0,07 et des déformations allant jusqu'à 30%. Au-delà, il y a une divergence importante entre les résultats de la simulation et ceux des résultats expérimentaux sur la mousse

physique réelle. Sur la Figure 50b. les bandes de fortes et de faibles déformations représentées par le modèle correspondent aux résultats des mousses de polyuréthanes<sup>90</sup>.

La simulation est un outil puissant pour étudier le comportement des mousses mais il se base sur des hypothèses très fortes telles que la répétition d'un motif identique parfait et l'utilisation d'une matrice dense homogène dont les arêtes et les bords de plateaux sont tous uniformes. C'est l'une des raisons qui explique les écarts avec les résultats obtenus sur des mousses expérimentales réelles.

b. Modèle de Gibson et Ashby

Gibson et Ashby ont proposé un modèle simple pour expliquer le comportement des mousses à l'échelle d'une unité constitutive : le pore. La Figure 51 présente le schéma d'un pore assimilé à un cube constitué d'arêtes de longueur  $l$  et d'épaisseur  $t$ . Les faces sont ouvertes et les pores adjacents sont positionnés de telle sorte que les arêtes soient connectées en leur milieu.

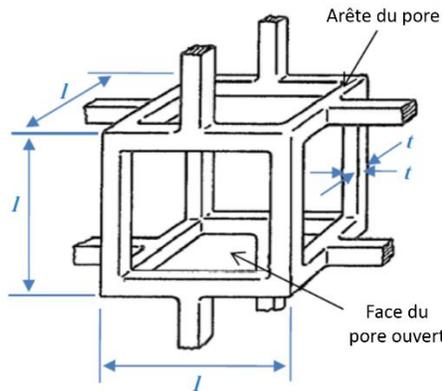


Figure 51 : Image du schéma d'un pore ouvert pour le modèle de Gibson et d'Ashby. Les faces sont ouvertes et la matrice est constituée uniquement d'arêtes à section cubique de longueur  $l$  et d'épaisseur  $t$ .<sup>12</sup>

Gibson et Ashby introduisent le paramètre de densité relative défini comme le rapport entre la masse volumique de la mousse  $\rho^*$  et la masse volumique du matériau constituant la matrice  $\rho_s$ . Elle peut se calculer à partir du pore théorique selon les équations (IV-1) et (IV-2):

$$\rho^* = \frac{m_s}{V_s + V_g} \quad (IV-1)$$

et

$$\rho_s = \frac{m_s}{V_s} \quad (IV-2)$$

Avec  $m_s$  la masse du solide constituant la mousse,  $V_s$  et  $V_g$  les volumes respectifs de la phase solide et de la phase gaz. Il en découle la densité relative :

$$\frac{\rho^*}{\rho_s} = \frac{V_s + V_g}{V_s} = 12 \frac{t^2 l}{l^3} = 12 \frac{t^2}{l^2} \quad (IV-3)$$

Si la géométrie de base du pore est modifiée alors le facteur 12 est modifié mais la loi de puissance reste inchangée donc pour toute forme de pore on aura la proportionnalité présentée à l'équation (IV-4) :

$$\frac{\rho^*}{\rho_s} \propto \left(\frac{t}{l}\right)^2. \quad (IV-4)$$

Ils définissent ce paramètre comme essentiel à la compréhension du comportement mécanique car beaucoup de paramètres peuvent être exprimés en fonction de la densité relative. C'est en particulier le cas du module d'Young exprimé selon l'équation (IV-5) :

$$\frac{E^*}{E_s} = C_1 \left(\frac{\rho^*}{\rho_s}\right)^2 \quad (IV-5)$$

Où  $C_2$  inclut toutes les constantes géométriques de proportionnalité.

Il en résulte une fois de plus que quelle que soit la géométrie des pores, le module élastique répond toujours à la même loi de puissance :

$$\frac{E^*}{E_s} \propto \frac{\rho^{*2}}{\rho_s^2} \propto \frac{t^4}{l^4} \quad (IV-6)$$

Afin de réaliser le modèle qui permet d'obtenir ces lois Gibson et Ashby ont formulés les hypothèses suivantes :

- . Les pores ont une géométrie cubique
- . Les pores sont empilés de sorte que les poutres verticales appuient sur le milieu des poutres des pores voisins
- . La déformation se fait par flexion des poutres
- . Les poutres sont constituées d'un matériau homogène

Ce modèle présente donc le cas d'un système idéal mais qui n'est pas le reflet de la réalité.

### 3. Conclusion

Cette première partie d'état de l'art du comportement mécanique des mousses met en avant l'existence d'un grand nombre d'études expérimentales sur la réponse élastique des mousses. Cependant toutes ces connaissances sont empiriques. Aucune recherche ne présente une analyse rigoureuse de l'évolution du comportement mécanique en fonction d'un seul paramètre physique (dimension de la taille de pore ou taux de réticulation par exemple) en maintenant constant tous les autres.

Il existe également un grand nombre d'études de simulation pour prédire le comportement des mousses. Les résultats permettent d'obtenir une très bonne prédiction de l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation pour des taux de déformation faibles (dans la zone élastique de la mousse) ou pour des densités de mousse inférieures à 0,01. De plus la phase de densification de l'expérience de simulation ne correspond jamais avec celle de la pratique. D'autre part ces simulations s'appuient sur une hypothèse forte à savoir la répétition d'un motif parfait sans défaut et sans inhomogénéité de structure ou de nature. Par conséquent ces résultats

sont très utiles pour avoir une idée du comportement des mousses mais ne permettent pas d'obtenir une compréhension précise de la réponse mécanique des mousses élastomères.

Un modèle simple a été présenté par Gibson et Ashby pour tenter de donner des lois permettant de comprendre et prédire le comportement des mousses solides. Comme pour les études de simulation, le modèle se base sur une géométrie de pore parfaite ce qui n'est pas réellement représentatif des mousses. Cependant il en ressort une loi d'échelle de comportement sur le module des mousses ( $E^* \propto E_s \frac{t^4}{l^4}$ ) que nous comparerons à nos résultats.

Dans la seconde partie de ce chapitre une étude rigoureuse des propriétés mécaniques en fonction de différents paramètres physiques (température de transition vitreuse, taux de réticulation et diamètre de pore) sera menée pour en tirer un lien avec la réponse mécanique des mousses élastomères.

## II. Comportement de polyHIPEs élastomères à base de méthacrylates d'alkyle - Résultats

Dans le chapitre précédent « Chapitre 3 Formulation de mousses élastomères » il a été démontré comment nous avons réussi à obtenir des polyHIPEs à structure constante en faisant varier la nature physico-chimique et inversement. Ceci a permis d'obtenir un panel de matériau que nous allons caractériser mécaniquement pour déterminer les liens qui existent entre la microstructure et la réponse mécanique des mousses élastomères. Le lien sera fait pour trois paramètres physiques qui sont le taux de réticulation, la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et la taille de pore ( $d_p$ ).

Dans un premier temps nous présenterons les caractérisations qui ont été réalisées et les tests mécaniques en compression et les interprétations qui ont été faites. Ensuite la partie linéaire des mousses sera examinée suivi d'une étude énergétique. Puis on traitera la recouvrance de ces matériaux. Enfin les résultats étonnants obtenus pendant la phase de recouvrance nous amènera à essayer de modéliser ce phénomène.

### 1. Présentation des essais mécaniques – choix des conditions expérimentales

Dans cette partie, la réponse mécanique des mousses élastomères, que nous avons synthétisés, est étudiée à l'aide d'essais de compression réalisés sur des appareils présentés en Annexe II-4 : Techniques de caractérisations mécaniques des polyHIPEs.

#### a. Module apparent et énergie de dissipation

Le premier appareil est un appareil fabriqué au laboratoire (non commercial) qui permet de réaliser des essais de cyclage (cf. Annexe II-4 : Techniques de caractérisations mécaniques des polyHIPEs). Pour ce faire les mousses sont fixées sur une plateforme mobile, pilotée par ordinateur, à laquelle un déplacement est imposé. Un capteur présent sur la plateforme mobile, et au contact de l'échantillon, enregistre l'évolution de la force en fonction du temps et du déplacement. Tout cela est détaillé dans l'Annexe II-4 : Techniques de caractérisations mécaniques des polyHIPEs.

La Figure 52 présente un exemple typique de courbe de contrainte-déformation obtenue sur une mousse de polyMAC<sub>12</sub> avec 20 mol% de réticulant HDDMA et formulée avec 15 mol% de tensioactif Span80 et 80 vol% de phase dispersée.

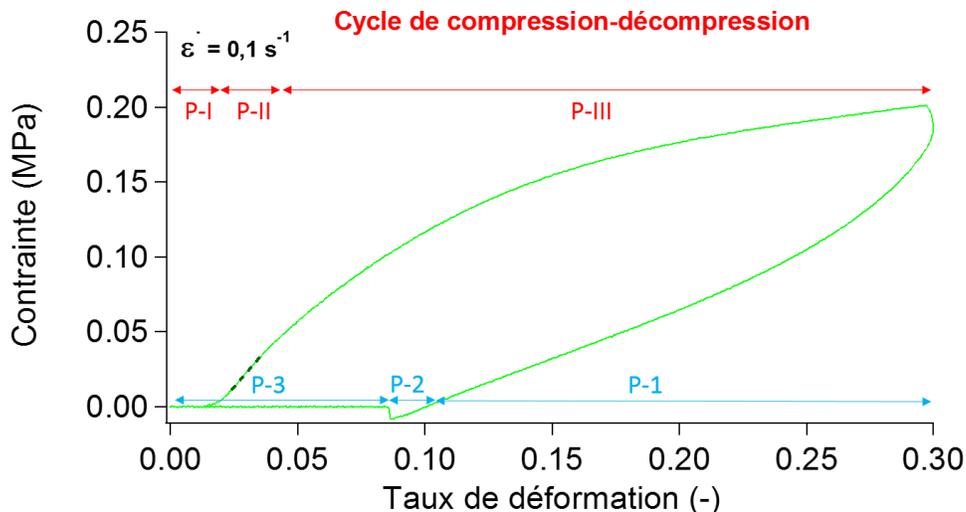


Figure 52 : Exemple de courbe contrainte-déformation obtenue pour un cycle de compression-décompression d'une mousse de polyHIPE à base de MAC<sub>12</sub> avec 20 mol% de réticulant HDDMA et formulée avec 15 mol% de tensioactif Span™80 et 80 vol% de phase dispersée.

Premièrement, la déformation maximale imposée pour les cycles de compression a été fixée à 30 % afin de rester en deçà de la zone de densification du matériau.

Deux phases principales, divisées chacune en trois zones, sont observables sur les courbes contrainte-déformation des cycles de compression. Une première phase de compression (de 0 à 30 % de déformation) et une seconde phase de retour à la position d'origine du plateau mobile (de 30 à 0 % de déformation). La première zone (P-I), comprise sur l'exemple entre 0 et 2 % de déformation, correspond à la mise en contact complète du plateau mobile avec la face supérieure de l'échantillon. La très faible  $T_g$  des polyHIPEs synthétisés rend très difficile la découpe des échantillons, les faces opposées ne sont donc pas totalement parallèles et ce qui est identifiable dans la zone P-I est la mise en contact du plateau avec toute la surface de l'échantillon. Une deuxième zone (P-II) avec une partie montante, correspond à la déformation linéaire. Une troisième zone (P-III) commence avec un changement de pente jusqu'à la fin de la compression pour 30 % de déformation ; elle correspond à la phase de plateau. Ensuite a lieu la phase de retour du plateau mobile à sa position d'origine. Elle est aussi divisée en 3 zones. Une première (P-1) où le plateau mobile de compression retourne à sa position initiale et la mousse recouvre à la même vitesse que la vitesse de retrait du plateau. Une deuxième zone (P-2) où le matériau a adhéré au plateau et est entraîné par celui-ci alors que la vitesse de recouvrance intrinsèque de la mousse est plus lente. Ceci entraîne des forces « attractives », de la mousse vers le capteur, ce qui se traduit par une force négative et donc une contrainte négative. Enfin une troisième zone (P-3) où la contrainte est nulle suite à la rupture d'adhésion entre le plateau mobile et la mousse. Cette phase de retour à contrainte nulle se produit pour une déformation non nulle ce qui traduit un

comportement viscoélastique. Un temps de repos a donc été nécessaire entre chaque essai afin de laisser le temps au matériau de recouvrir sa longueur initiale. Ceci sera étudié dans la partie « Recouvrance ».

La courbe présente un hystérèse qui sera quantifié pour chaque système dans le paragraphe « Etude de la dissipation ».

Cette courbe est représentative de l'ensemble des phases rencontrées sur toutes les courbes de caractérisation qui sont présentées pour étudier le module élastique et l'énergie dissipée par nos polyHIPEs élastomères.

L'effet du temps a été étudié sur chacun des échantillons en faisant varier la vitesse de déformation sur plusieurs décades. Les cycles de compression ont été réalisés à des vitesses de déformation de  $0,1 \text{ s}^{-1}$ ,  $0,01 \text{ s}^{-1}$  et  $0,001 \text{ s}^{-1}$ . La Figure 53 illustre un exemple typique de courbes contrainte-déformation pour des essais de compression aux trois différentes vitesses de référence pour un polyHIPE à base de polyMAC<sub>12</sub> réticulé avec 20 mol% d'HDDMA et formulé avec 15 mol% de Span™80 comme tensioactif et 80 vol% de phase dispersée.

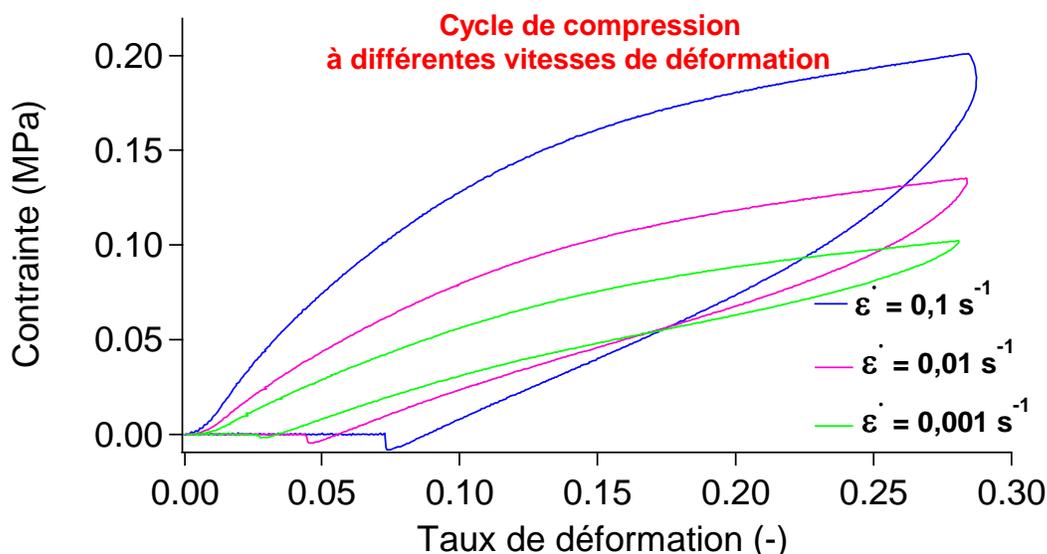


Figure 53 : Courbes de contrainte-déformation de polyHIPE à base de polyMAC<sub>12</sub> avec 20 mol% de réticulant HDDMA et formulé avec 15 mol% de tensioactif Span™80 et 80 vol% de phase dispersée pour trois vitesses de déformation :  $0,1 \text{ s}^{-1}$ ,  $0,01 \text{ s}^{-1}$  et  $0,001 \text{ s}^{-1}$ .

Nous avons vérifié que lorsque la vitesse de déformation augmente, le module élastique augmente. De même lors de la phase de retour du plateau à sa position d'origine la valeur de la déformation pour laquelle la contrainte redevient nulle diminue en même temps que la vitesse diminue. On a vérifié qu'il n'y avait pas de loi liant la vitesse de déformation à la valeur de la déformation pour un retour à la contrainte nulle. Ceci a été constaté pour toutes les mousses caractérisées. Afin de comparer les différents échantillons, le plus lisiblement possible, les courbes contrainte-déformation présentées dans la suite de cette étude sont toutes réalisées pour une vitesse de déformation de  $0,1 \text{ s}^{-1}$ .

### b. Recouvrance

Un dispositif d'essai de type INSTRON présenté en Annexe II-4 : Techniques de caractérisations mécaniques des polyHIPEs, a été utilisé pour réaliser les essais de recouvrance. La mousse est fixée sur le plateau fixe (cf. Figure 96) puis elle est comprimée brusquement (entre 0,3 s et 0,6 s) à une déformation fixe qui est maintenue pendant un temps de maintien  $\Delta t$  (cf. Figure 54.1). A la fin de la phase de maintien le plateau supérieur mobile retourne soudainement (également entre 0,3 s et 0,6 s) à sa position initiale et la recouvrance se fait à contrainte nulle. L'expérience est filmée ce qui nous permet de déterminer à chaque instant la hauteur de la mousse (cf. Figure 54.2). La Figure 54 illustre un exemple d'essai de recouvrance d'un polyHIPE à base de polyMAC<sub>12</sub> contenant 15 mol% de Span™80 et formulé avec 20 mol% de réticulant HDDMA et 80 vol% de phase interne. La Figure 54.1 présente les conditions de compressions typiques imposées à l'échantillon avec une compression de 30 % appliquées en 0,3 à 0,6 s et maintenue pendant  $\Delta t$ . A la fin de la phase de maintien, la recouvrance commence ( $t_0$ ) et un exemple de courbe est présenté sur la Figure 54.2. Les photos a, b, c et d correspondent à la hauteur de la mousse respectivement pour 0, 1, 5 et 100 secondes après la fin de la phase de maintien.

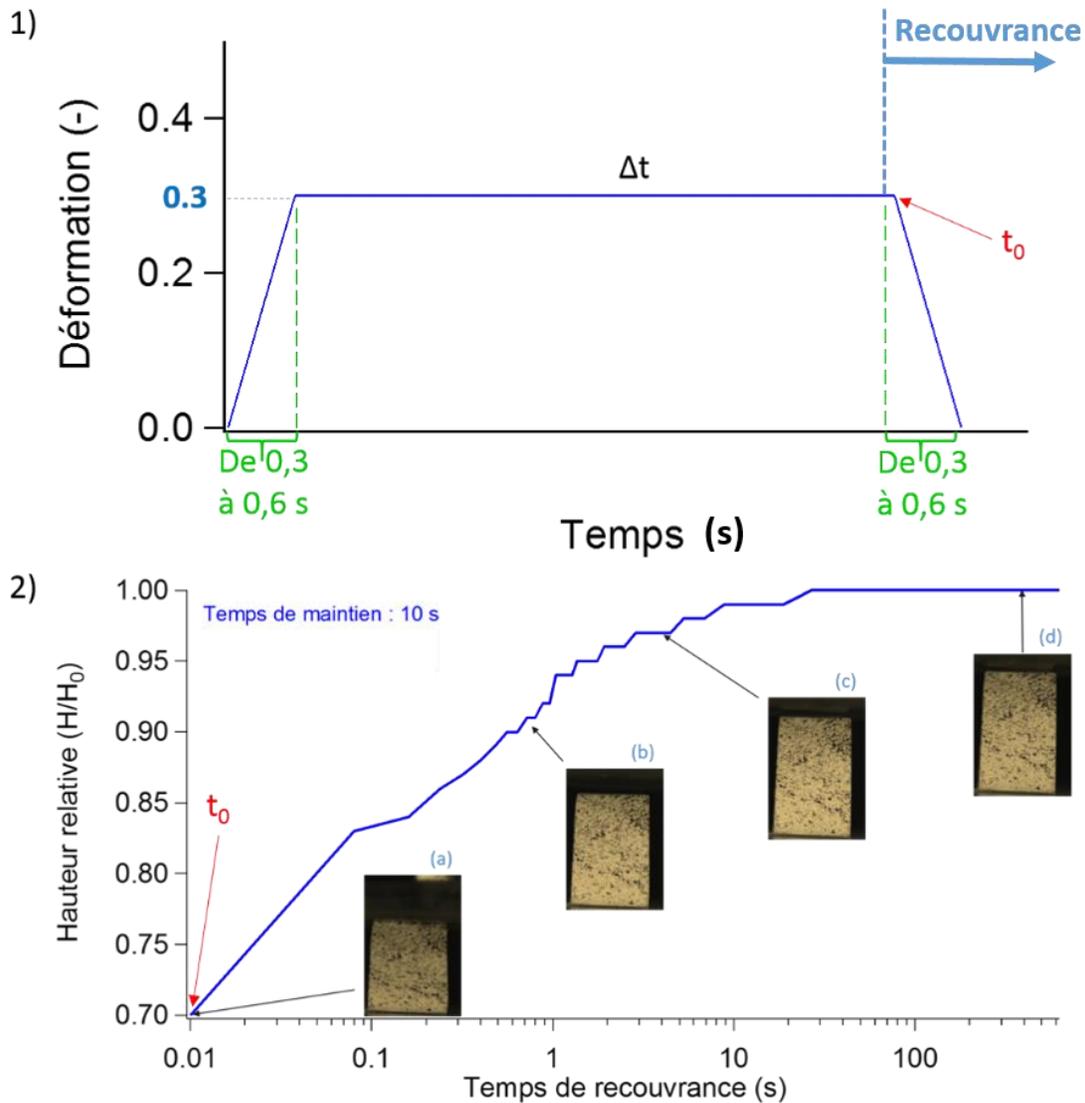


Figure 54 : Essai de recouvrance. 1) Illustration de la compression imposée avec un temps de compression de 0,3 à 0,6 s très court devant le temps de maintien  $\Delta t$  suivi de la phase de décompression très rapide. 2) Exemple de courbe de recouvrance pour un polyHIPE de polyMAC<sub>12</sub> à sa hauteur initiale en fonction du temps. L'échantillon a été soumis à une déformation de 30% pendant 10 secondes. La mousse a été formulée avec 15 mol% de tensioactif (Span™80) et 20 mol% de réticulant (HDDMA) avec 80 vol% de phase dispersée.

La vitesse de déformation pendant les phases de compression de la mousse et de retrait du plateau ( $16 \text{ mm.s}^{-1}$ , soit une vitesse de déformation proche de  $1 \text{ s}^{-1}$  quelques soient les polyHIPEs) a été choisi de telle sorte que la durée de ces deux phases soient négligeables devant le temps de maintien en compression.

La première partie linéaire du début des courbes correspond à la partie où la mousse recouvre aussi rapidement que le plateau mobile (pendant la phase de retrait du plateau mobile à  $16 \text{ mm/s}$ ) sur la gamme de temps de 0,01 à 0,1 seconde. Après maintien en compression, il y a apparition d'un phénomène d'adhésion entre la face supérieure de la mousse et le plateau supérieur ; par conséquent lorsque le plateau remonte, la mousse peut être entraînée sur des

temps inférieurs à 0,1 secondes. La séparation de la mousse avec le plateau supérieur s'effectue au-delà de la longueur à laquelle elle aurait dû s'effectuer s'il n'y avait pas eu d'adhésion entre la mousse et le plateau. Ceci explique pourquoi la seconde section de droite (comprise entre 0,1 et 0,2 sur la Figure 54.2) présente un ralentissement. La suite de la courbe représente l'évolution de la recouvrance de la hauteur en fonction du temps. Par conséquent sur les courbes présentant les essais de relaxation, la partie correspondant aux temps inférieurs à 0,2 seconde a été tronquée.

En résumé, deux types d'essais de compression ont été réalisés :

1) Tout d'abord des essais de cyclage permettront d'étudier le module élastique des mousses polyHIPEs et l'énergie dissipée par les mousses à travers le phénomène d'hystérésis. Pour ce faire le choix a été fait de travailler avec un pourcentage de déformation fixe de 30 % et une vitesse de déformation de  $0,1 \text{ s}^{-1}$ .

2) D'autre part des essais de recouvrance permettront de mettre en évidence la dépendance temporelle du comportement mécanique. Le choix du taux de déformation a également été fixé à 30 %. En revanche la vitesse de compression et de décompression a été fixée à  $16 \text{ mm.s}^{-1}$  (ce qui correspond à une durée de 0,3 à 0,6 s pour ces deux phases en fonction de la dimension du cube caractérisé) afin de pouvoir considérer les temps de mise en compression et de retrait, négligeable comparé au temps de maintien.

## 2. Etude de la partie élastique de mousses polyHIPEs élastomères

Dans ce paragraphe, le module élastique apparent des polyHIPEs élastomères est déterminé à l'aide d'essais de compression. Ce paragraphe s'intéresse donc spécifiquement à la phase P-II (cf. Figure 52) qui correspond à l'évolution linéaire de la contrainte en fonction de la déformation pour une gamme de faible déformation à  $0,1 \text{ s}^{-1}$ . Les paramètres de formulation nous permettent de faire varier la température de transition vitreuse, le taux de réticulation et le diamètre des pores de manière indépendante.

Le module est déterminé à partir des pentes de la zone P-II (cf. Figure 52) des courbes expérimentales contrainte-déformation, il représente la moyenne sur trois cycles de compression et pour deux cubes différents issues d'une même synthèse.

Nous allons dans un premier temps regarder comment le module évolue en fonction de la température de transition vitreuse

### a. Module apparent : effet de la température de transition vitreuse $T_g$

Dans le chapitre « Formulation de mousses élastomères » nous avons montré que nous arrivions à synthétiser des polyHIPEs avec des  $T_g$  très différentes en jouant sur la longueur de la chaîne alkyle latérale des monomères méthacrylates tout en maintenant les autres paramètres de structure identiques.

La Figure 55 présente l'évolution du module mesuré pour les trois polyHIPEs : le polyMAC<sub>4</sub> ( $T_g$  : 30°C en rose), le polyMAC<sub>12</sub> ( $T_g$  : -55°C en bleu) et le polyMAC<sub>18</sub> ( $T_g$  : -80°C en vert) pour des vitesses de déformation de 0,05 et 0,005 s<sup>-1</sup>. Les formulations ont été préparées avec 10 mol% de réticulant HDDMA, 15 mol% de tensioactif Span™80 et un pourcentage de phase dispersée de 80 vol%.

Le polyMAC<sub>4</sub> a une  $T_g$  supérieure à la température ambiante par conséquent il est à l'état vitreux lors des essais de compression contrairement au polyMAC<sub>12</sub> et au polyMAC<sub>18</sub>. Pour une vitesse de 0,1 s<sup>-1</sup> le module n'est pas mesurable (car en dehors des limites du capteur de force) par conséquent pour des raisons pratiques, la vitesse de déformation a été fixé à 0,05 et 0,005 s<sup>-1</sup>, dans cette étude uniquement, afin de comparer les trois matériaux conjointement.

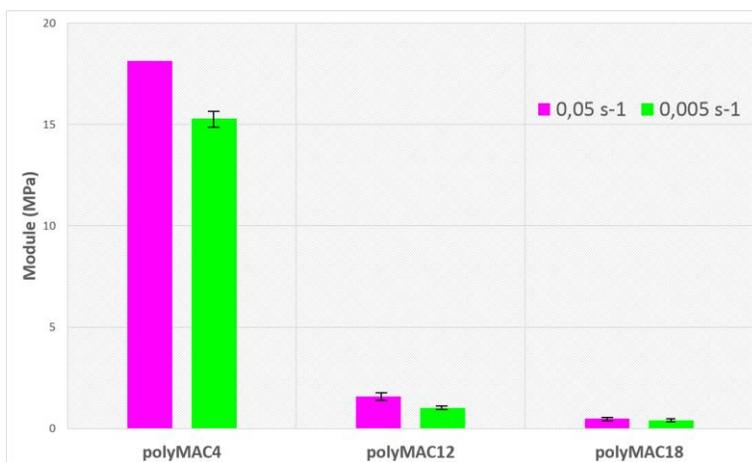


Figure 55 : Modules des polyHIPEs à base de polyMAC<sub>4</sub> ( $T_g = 30^\circ\text{C}$ ), de polyMAC<sub>12</sub> ( $T_g = -50^\circ\text{C}$ ) et de polyMAC<sub>18</sub> ( $T_g = -80^\circ\text{C}$ ) pour des vitesses de déformation de 0,05 s<sup>-1</sup> et 0,005 s<sup>-1</sup>. Formulations contenant 10 mol% de réticulant HDDMA, 15 mol% de tensioactif Span™80 et 80 vol% de phase aqueuse.

La Figure 55 montre l'augmentation du module d'Young avec l'augmentation de la  $T_g$ . Il y a une différence très nette entre le polyMAC<sub>4</sub> dont la  $T_g$  est supérieure à  $T_{amb}$  et les deux autres polyHIPEs dont la  $T_g$  est très inférieure à  $T_{amb}$ . Le polyMAC<sub>4</sub> possède le module d'Young (15 MPa) qui se rapproche le plus de ce qui est présent dans la littérature pour les matériaux polyHIPEs rigides<sup>2,34,43</sup>. Ceci vient du fait que les polyHIPEs caractérisés mécaniquement dans la littérature sont également à l'état vitreux avec des matrices polymères de type polystyrène ( $T_g \approx 100^\circ\text{C}$ ). Les polyMAC<sub>12</sub> et polyMAC<sub>18</sub> présentent des modules élastiques, dont les valeurs sont respectivement de 1 MPa et de 0,4 MPa, d'une décade plus faible dû à leur état caoutchoutique. Pour la suite de la discussion, nous nous focaliserons sur les matériaux poreux obtenus avec une matrice polyMAC<sub>12</sub> avec une  $T_g$  de l'ordre de - 55°C.

#### b. Module apparent : effet de le taux de réticulation

Le module élastique de la mousse ou module apparent  $E^*$  est proportionnel au module de son matériau constitutif  $E_s$  et à la densité d'après l'équation (IV-5) défini par Gibson et Ashby. Or nous

avons réussi à synthétiser des mousses qui ont toutes la même densité (comprise entre 0,19 et 0,21 cf. Tableau 12). De plus les mousses ont une  $T_g$  identique inférieure à la température ambiante. Nous avons donc voulu mesurer le module des mousses en fonction du taux de réticulation et nous avons regardé comment le module évolue avec la masse entre nœuds de réticulation. La littérature<sup>12,93</sup> prédit que le module est inversement proportionnel à la masse molaire entre nœud de réticulation. Pour de faibles déformations le module élastique  $E_s$  est relié à la densité  $\rho_s$  et à la masse molaire entre nœuds de réticulation  $M_c$  selon l'équation (IV-7) :

$$E_s = \frac{3\rho_s RT}{M_c} \quad (IV-7)$$

Où  $R$  représente la constante des gaz parfait et  $T$  la température.

De plus nous avons étudié deux réticulants, à savoir, le diméthacrylate d'hexanediol (HDDMA) et de diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA)

Les Figure 56 et Figure 58 présente les essais de compression sur des polyHIPEs à base de polyMAC<sub>12</sub> avec 10 mol%, 15 mol% et 20 mol% respectivement pour l'HDDMA et l'EGDMA. Les formulations ont été réalisées avec 15 mol% de tensioactif Span™80 et 80 vol% de phase dispersée. Tous les essais sont réalisés avec une vitesse de déformation de 0,1 s<sup>-1</sup>.

Dans un premier temps la Figure 56 présente les courbes contrainte-déformation pour polyHIPEs à base de polyMAC<sub>12</sub> avec différents taux de réticulation de l'HDDMA.

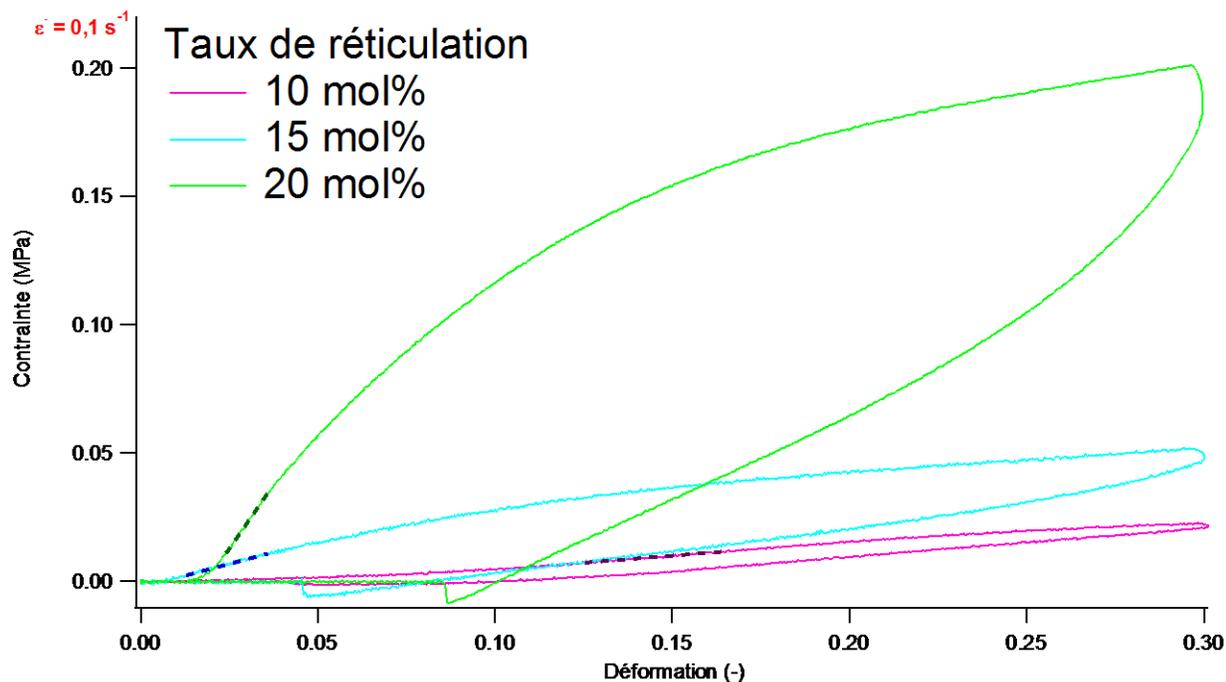


Figure 56 : Courbes contrainte-déformation des essais de compression pour des polyHIPEs à base de polyMAC<sub>12</sub> avec des pourcentages de réticulant diméthacrylate d'hexanediol (HDDMA) de 10 mol%, 15 mol% et 20 mol%. Formulations contenant 15 mol% de tensioactif Span™80 et 80 vol% de phase dispersée.

Comme attendu, le module élastique du matériau augmente significativement avec le taux de réticulant. Les modules apparents sont reportés dans le Tableau 18.

A partir de la quantité de matière de chaque monomère et du réticulant utilisées dans les différentes formulations les masses molaires entre nœud de réticulation ont été calculées pour les trois taux de réticulation. Elles sont résumées dans le Tableau 18 avec leur équivalence en nombre de motif ( $\chi \cdot M_0$ ). Les masses molaires correspondantes sont déterminées à partir de l'équation (IV-7) ainsi que leur équivalence en nombre de motif.

*Tableau 18 : Valeurs des masses molaires entre nœuds de réticulation déterminés à partir de la quantité de matière des composés des polyHIPes et à partir du module apparent expérimental, avec les équivalences en nombre de motif entre nœuds de réticulation. Modules expérimentaux pour les polyHIPes à base de polyMAC<sub>12</sub>, réticulé avec de l'HDDMA et avec une densité de 0,20. Valeurs données pour des taux de réticulation de 10, 15 et 20 mol%.*

Taux de réticulation (mol%)	Masse molaire entre nœud de réticulation $M_c$ (g/mol) et équivalence en $M_0$ déterminé par rapport à la quantité de matière		Module apparent expérimental (MPa)	Masse molaire entre nœud de réticulation $M_c$ (g/mol) calculé par rapport au module et équivalence en $M_0$	
10	1 130	$5 \cdot M_0$	0,11	59 100	$245 \cdot M_0$
15	720	$3 \cdot M_0$	0,37	17 600	$73 \cdot M_0$
20	510	$2 \cdot M_0$	1,96	3 300	$14 \cdot M_0$

Le Tableau 18 met en avant une différence importante entre les masses molaires déterminées à partir de la quantité de matière présente dans le système et celles déterminées à partir de l'équation (IV-7). Les masses molaires beaucoup plus importantes issues des résultats expérimentaux laissent supposer que le taux de réticulation ne correspond pas réellement au taux théorique défini pour les formulations. Cependant les analyses RMN<sup>1</sup>H des extractibles après polymérisation ne montre pas la présence de réticulant. Deux hypothèses envisageables pour tenter d'expliquer cette différence sont d'une part, la non détection des molécules de réticulant lors des analyses RMN<sup>1</sup>H ou/et d'autre part la présence de très longues chaînes pendantes.

La loi prédisant l'évolution du module inversement proportionnel à celle de la masse entre nœuds de réticulation a été défini pour des polymères en masse. Le facteur de structure a probablement une incidence sur le module qui pourrait aussi expliquer en partie pourquoi cette loi n'est pas adaptée aux mousses.

Afin de comparer l'effet de structure, la mousse à base de polyMAC<sub>12</sub> avec 10 mol% de réticulant HDDMA a été comparée avec le même matériau synthétisé en masse. La Figure 57 présente la différence entre le polymère en masse (a) et la mousse polyHIPE (b) pendant la phase de maintien d'un essai de compression à 30% de déformation. Le graphe (c) représente les courbes contrainte-déformation pour le polymère en masse (rose) et la mousse polyHIPE (bleu). Les segments en tirés représentent les zones linéaires sur lesquelles les modules ont été déterminés.

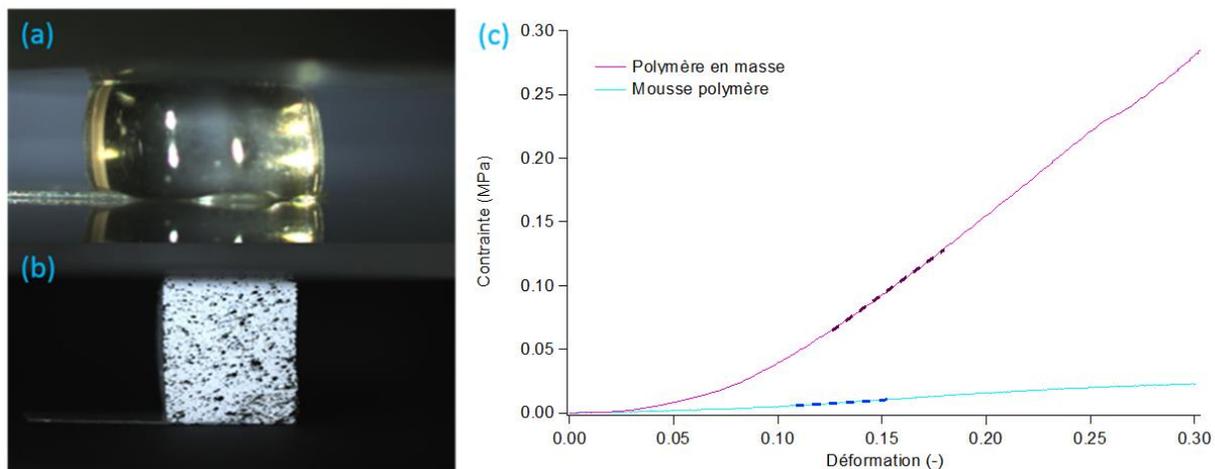


Figure 57 : Comparaison des élastomères à base de polyMAC<sub>12</sub> réticulé avec 10 mol% d'HDDMA. (a) polymère en masse, (b) mousse polyHIPE et (c) courbes de contrainte-déformation pour le polymère en masse (—) et le polyHIPE (---).

Le polymère en masse (Figure 57a) a une forme bombée sur les côtés ce qui est caractéristique de l'incompressibilité du matériau. Ceci n'est pas observable sur la mousse polyHIPE (Figure 57b) dû à sa structure poreuse. Cette différence géométrique se retrouve aussi dans l'analyse du module de ces matériaux (Figure 57c). Le module du polymère en masse est 10 fois plus élevé que celui de la mousse.

Par ailleurs la masse molaire entre nœuds de réticulation est de 1225 g.mol<sup>-1</sup> pour le polymère en masse. Le polyHIPE a, pour rappel, une masse molaire de 1130 g.mol<sup>-1</sup> entre nœuds de réticulation. De plus les essais sont réalisés à la même vitesse, avec le même taux de déformation et à la même température. Cependant la densité des deux matériaux est différente : 0,9 pour le polymère en masse et 0,2 pour la mousse. Ce qui fait un rapport de 4,5 or le module du polymère en masse est 10 fois plus élevé.

On met bien en avant l'existence d'un lien entre la microstructure et la réponse mécanique des matériaux poreux.

L'analyse du taux de réticulation de la mousse a aussi été réalisée à l'aide d'un autre réticulant, le diméthacrylate d'éthylène glycol noté EGDMA.

La Figure 58 présente les courbes contrainte-déformation pour des mousses préparés avec des taux de réticulation (10, 15 et 20 mol%) en EGDMA.

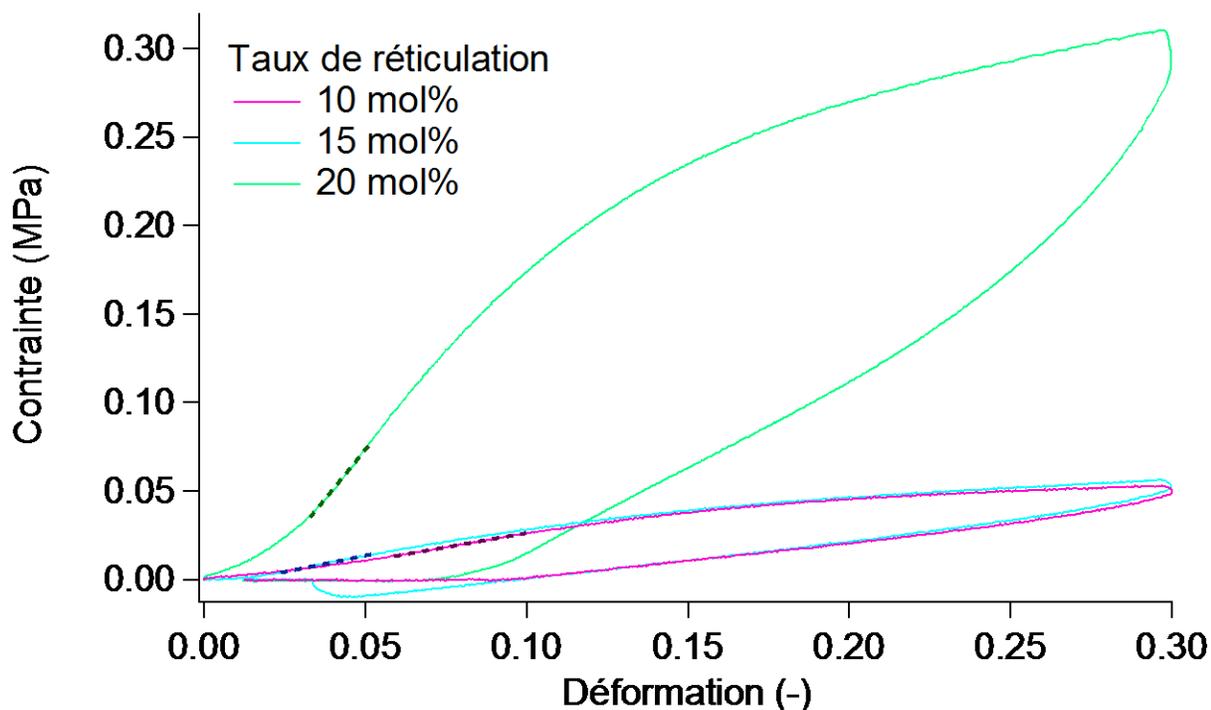


Figure 58 : Courbes contrainte-déformation des essais de compression pour des polyHIPEs à base de polyMAC<sub>12</sub> avec des pourcentages de réticulant diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA) de 10 mol%, 15 mol% et 20 mol%. Formulations contenant 15 mol% de tensioactif Span™80 et 80 vol% de phase dispersée.

Le Tableau 19 reprend les valeurs de module déterminées à partir des courbes contrainte-déformation de la Figure 58. Figure 58: Courbes contrainte-déformation des essais de compression pour des polyHIPEs à base de polyMAC<sub>12</sub> avec des pourcentages de réticulant diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA) de 10 mol%, 15 mol% et 20 mol%. Formulations contenant 15 mol% de tensioactif Span™80 et 80 vol% de phase dispersée.

Lorsque le taux de réticulant augmente, on a également une augmentation du module d'Young. Le module pour 20 mol% d'EGDMA est beaucoup plus élevé que pour les autres formulations. Pour 10 mol% et 15 mol% d'EGDMA, il n'y a pas une augmentation significative du module.

Tableau 19 : Modules d'Young des polyHIPEs à base de polyMAC<sub>12</sub> en fonction du pourcentage de réticulation (10, 15 et 20 mol%) pour les 2 réticulants HDDMA et EGDMA.

Taux de réticulation	10 mol%	15 mol%	20 mol%
$E^*_{(HDDMA)}$ (MPa)	0,11	0,37	1,96
$E^*_{(EGDMA)}$ (MPa)	0,32	0,36	2,30

Lorsqu'on compare les valeurs de module d'Young pour l'EGDMA et l'HDDMA à même taux de réticulation on observe que celles de l'EGDMA sont supérieures à celles de l'HDDMA (cf. Tableau 19) à l'exception de la valeur de l'EGDMA pour 15 mol%. L'EGDMA possède une chaîne alkyle plus courte que celle de l'HDDMA (cf. Tableau des formulations en annexe I-1) : 2 carbones pour

l'EGDMA contre 6 pour l'HDDMA. Par conséquent il semble cohérent que les modules des mousses réticulées avec l'EGDMA soit plus élevé que ceux des mousses réticulées avec l'HDDMA.

Le Tableau 20 reprend les valeurs de module apparent calculé à partir des courbes contrainte-déformation pour le polyMAC<sub>12</sub> réticulé avec différents taux d'EGDMA.

*Tableau 20 : Valeurs des masses molaires entre nœuds de réticulation déterminés à partir de la quantité de matière des composés des polyHIPEs et à partir du module apparent expérimental, avec les équivalences en nombre de motif entre nœuds de réticulation. Modules expérimentaux pour les polyHIPEs à base de polyMAC<sub>12</sub>, réticulé avec de l'EGDMA et avec une densité de 0,20. Valeurs données pour des taux de réticulation de 10, 15 et 20 mol%.*

Taux de réticulation (mol%)	Masse molaire entre nœud de réticulation M <sub>c</sub> (g/mol) et équivalence en M <sub>0</sub> déterminé par rapport à la quantité de matière		Module apparent expérimental (MPa)	Masse molaire entre nœud de réticulation M <sub>c</sub> (g/mol) calculé par rapport au module et équivalence en M <sub>0</sub>	
10	1 460	6*M <sub>0</sub>	0,32	20 300	84*M <sub>0</sub>
15	930	3,5*M <sub>0</sub>	0,36	18 000	75*M <sub>0</sub>
20	650	2,5*M <sub>0</sub>	2.30	2 800	12*M <sub>0</sub>

La masse entre nœuds de réticulation, déterminée à partir de la quantité de matière du monomère et du réticulant, est très proche de celles obtenues pour le réticulant HDDMA. Celle déterminée à partir du module apparent expérimental est beaucoup plus faible.

En résumé, le module élastique des mousses élastomères est effectivement directement lié au taux de réticulation.

Il a été vu que la structure aérée des mousses influence le module. En effet, il est dix fois plus faible dans le cas de nos mousses que dans le cas du polymère en masse correspondant. De plus les modules déterminés expérimentalement sont plus faibles que ceux attendus théoriquement avec la loi :

$$E_s = \frac{3\rho_s RT}{M_c} \quad (IV-7)$$

Par conséquent cette relation entre la masse entre nœuds de réticulation et le module élastique n'est pas adaptée au cas des mousses polyHIPEs élastomères ce qui pouvait être attendu compte tenu du fait que la mousse possède un facteur de structure supplémentaire par rapport aux matériaux élastomères en masse.

#### c. Module apparent : effet du diamètre des pores $d_p$

Le dernier paramètre qui a été étudié est le diamètre des pores ( $d_p$ ). Dans le Chapitre 3, il a été démontré que deux paramètres permettent de faire varier le diamètre des pores : le taux de tensioactif et le pourcentage de phase dispersée. Cependant la densité est constante (0,2) pour

les différents taux de tensioactif alors que la densité varie (de 0,15 à 0,25) pour les différents pourcentages de phase dispersée.

Dans le cas où la densité est constante, une augmentation du diamètre des pores entraîne une augmentation de l'épaisseur des parois ( $e_{paroi}$ ) entre les pores adjacents. D'autre part, d'après le modèle de Gibson et Ashby, la loi d'échelle lie le module de la mousse au rapport  $\frac{t}{l}$  selon l'équation (IV-6) :

$$\frac{E^*}{E_s} \propto \frac{t^4}{l^4}$$

où  $t$  représente l'épaisseur de la paroi entre pores et  $l$  la longueur de l'arête. Or lorsque  $d_p$  augmente,  $l$  augmente et  $t$  peut être assimilé à  $e_{paroi}$  donc il augmente. Par conséquent, à densité constante le facteur géométrique  $\frac{t}{l}$  reste constant et donc il ne devrait pas y avoir de variation du module. Nous allons donc examiner dans un premier temps comment évolue le module élastique de nos mousses en fonction du diamètre des pores à densité constante.

i. A densité constante

Trois matériaux avec une densité de 0,2 ont été synthétisés à base de polyMAC<sub>12</sub> avec le même taux de réticulant HDDMA (10 mol%). On travaille donc ici à nature identique de mousse polyHIPE. Seule la microstructure est différente puisque les matériaux présentent des diamètres de pore de 3,4  $\mu\text{m}$ , 5,4  $\mu\text{m}$  et 8,3  $\mu\text{m}$ .

La Figure 59 présente les essais de compression de ces trois polyHIPes. Les segments en tirés représentent les zones linéaires sur lesquels ont été déterminés les modules élastiques.

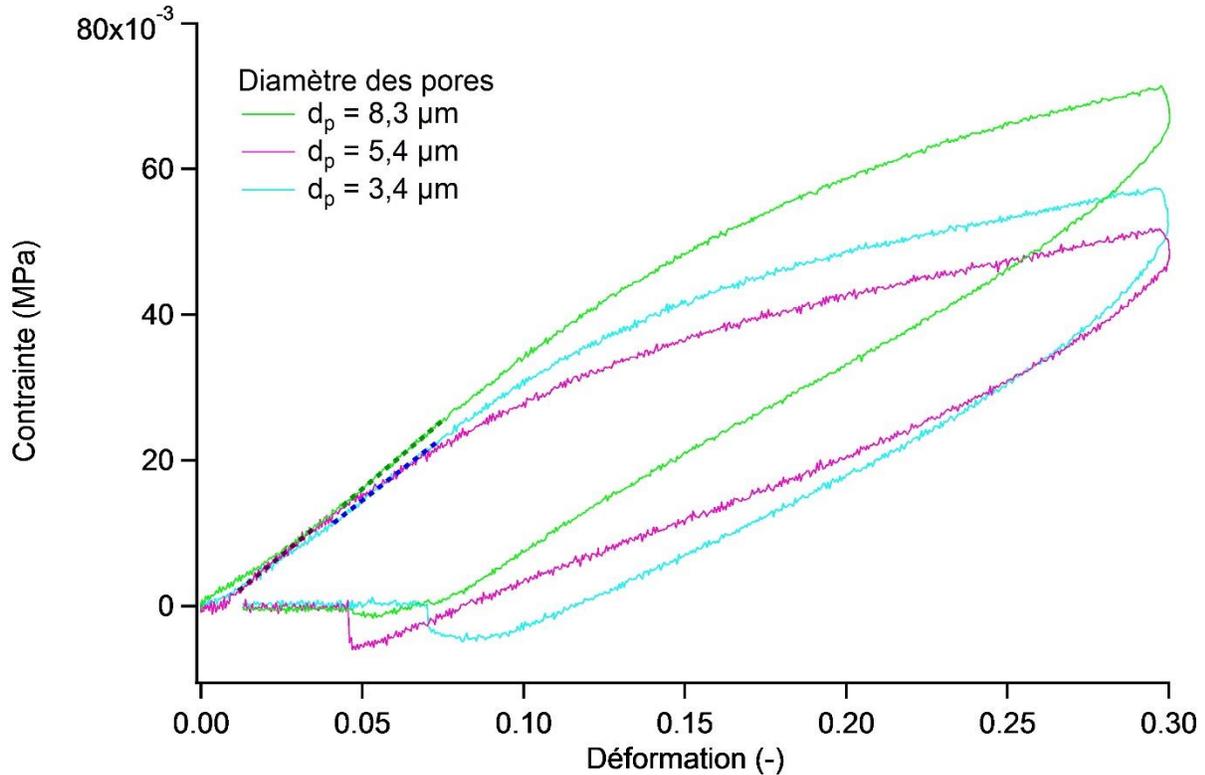


Figure 59 : Courbes contrainte-déformation des essais de compression pour des polyHIPEs à base de polyMAC<sub>12</sub> avec une densité de 0,2 pour différents diamètres de pores 8,3 µm, 5,4 µm et 3,4 µm. Formulations contenant 10 mol% de réticulant HDDMA.

Le Tableau 21 reprend les valeurs de module apparent déterminées à partir des courbes contrainte-déformation de la Figure 59.

Tableau 21 : Modules expérimentaux pour les polyHIPEs à base de polyMAC<sub>12</sub>, réticulés avec de l'HDDMA et avec une densité constante de 0,2.

Diamètre de pores (µm)	Module apparent expérimental (MPa)
8,3	0,38
5,4	0,35
3,4	0,37

Quel que soit le diamètre de pore, le module d'Young varie de moins de 10% autour de 0,36 MPa. On peut donc le considérer comme constant. La loi d'échelle proposée par Gibson et Ashby est donc bien vérifiée avec nos polyHIPEs.

Lorsque la densité est constante la relation (IV-6) est donc vérifiée. En revanche dans le cas où la phase dispersée varie, la densité de la mousse varie. Une augmentation du pourcentage de phase dispersée entraîne une diminution de la densité et une diminution du diamètre de pores. La diminution du diamètre de pores entraîne la diminution de  $l$ . Lorsque le diamètre varie il n'est

pas possible de conclure sur l'évolution de l'épaisseur des parois et donc sur le paramètre  $t$ . On ne peut pas prévoir l'évolution du module dans ce cas-là

ii. A densité variable

Dans ce paragraphe la densité varie en même temps que le diamètre des pores. Les polyHIPes présentés ici ont été synthétisés avec trois pourcentages de phase dispersée différents : 75 vol%, 80 vol% et 85 vol% générant des densités respectives de 0,25, 0,20 et 0,15. Cependant le diamètre des pores a aussi été modifié et les mousses ont des diamètres respectifs de 6,6  $\mu\text{m}$ , 4,1  $\mu\text{m}$  et inférieur à 4  $\mu\text{m}$  (cf. « Etude de la taille des pores »).

La Figure 60 présente les courbes contrainte-déformation des polyHIPes pour ces densités différentes. Les segments en tirés sur les courbes de contrainte-déformation représentent les zones linéaires sur lesquels ont été déterminés les modules élastiques.

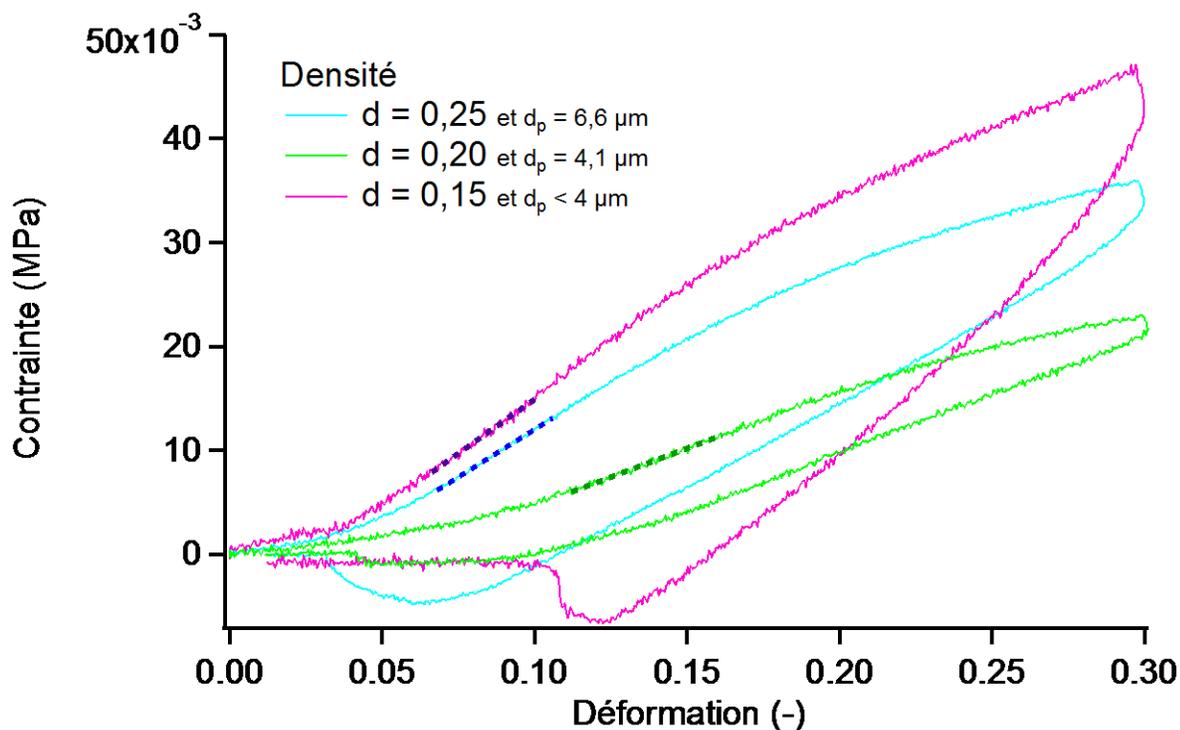


Figure 60 : Courbes contrainte-déformation des essais de compression pour des polyHIPes à base de polyMAC<sub>12</sub> pour des densités de 0,25, 0,20 et 0,15. PolyHIPes formulés avec 10 mol% de réticulant HDDMA et 15 mol% de tensioactif Span™80.

Dans le Tableau 22 sont reportées les valeurs de module apparent en fonction de la densité et du diamètre de pores.

Tableau 22 : Modules expérimentaux pour les polyHIPEs à base de polyMAC<sub>12</sub>, réticulés avec de l'HDDMA et avec des densités de 0,15, 0,20 et 0,25.

Densité	Diamètre (μm)	Module apparent expérimental (MPa)
0,25	6,6	0,18
0,20	4,1	0,12
0,15	<4	0,20

Les modules d'Young des polyHIPEs avec des densités de 0,25 et 0,15 sont respectivement de 0,18 MPa et 0,20 MPa. Ces valeurs sont quasi identiques. En revanche pour 80 vol% le module d'Young déterminé est de 0,12 MPa qui est significativement inférieure à celui des autres polyHIPEs. Avec ces trois mesures il n'est pas possible de conclure dans ce cas-là.

Pour pouvoir observer l'influence de ce paramètre il faudrait réussir à synthétiser des polyHIPEs avec des densités différentes, un même diamètre de pores et une même nature de matrice. Les méthodes d'élaborations via HIPE suivi d'un passage dans un appareil de Couette<sup>94</sup> ou par microfluidique<sup>18</sup> pourraient permettre d'obtenir des matrices ainsi contrôlées. On devrait alors pouvoir vérifier qu'à diamètre de pores constant, une augmentation de la densité entraîne une augmentation du module. En effet si le diamètre de pore est constant alors dans le modèle de Gibson et Ashby,  $l$  ne varie pas. En revanche une augmentation de la densité entraîne une augmentation de l'épaisseur des parois  $t$ . Donc si la loi d'échelle est respectée le module de la mousse devrait augmenter.

En résumé, le diamètre des pores n'est pas un paramètre qui peut être étudié indépendamment de la densité avec la technique HIPE seulement.

Gibson et Ashby présente dans leur modèle une loi qui lie le module de la mousse à celui du matériau qui constitue sa matrice :

$$E^* \propto E_s$$

Les paramètres physiques étudiés (taux de réticulation et température de transition vitreuse) sont des paramètres qui interviennent dans le module du polymère composant la matrice  $E_s$ . Il est donc logique que le module de la mousse  $E^*$  soit directement lié à ces paramètres physiques. En revanche, le diamètre de pores n'intervient pas dans  $E_s$ , il ne peut donc pas être étudié séparément d'une autre grandeur géométrique d'après la loi d'échelle de Gibson et Ashby :

$$E^* \propto E_s \frac{t^4}{l^4}$$

Cette loi permet de lier le module de la mousse à un facteur géométrique permettant d'intégrer le paramètre de diamètre de pores  $d_p$ .  $d_p$  correspond à ' $l$ ' dans le modèle. Raisonner en terme de densité permet de faire apparaître le paramètre d'épaisseur de parois qui correspond à ' $t$ ' dans le modèle.

Lorsque la densité est constante, l'augmentation du diamètre des pores donnent expérimentalement des diamètres équivalents (moins de 10% d'écart). En effet l'augmentation de  $d_p$  entraîne une augmentation de l'épaisseur des parois et par conséquent le facteur géométrique  $\frac{t}{l}$  ne varie pas. Nos polyHIPes vérifient bien le modèle de Gibson et Ashby.

En revanche lorsque la densité varie, il n'est pas possible de conclure sur la variation de l'épaisseur des parois et il est difficile de conclure sur l'évolution attendue du module élastique. Pour étudier cela on pourrait synthétiser des polyHIPes et uniformiser la taille des pores grâce à un appareil de Couette<sup>94</sup> ou préparer l'émulsion en microfluidique<sup>18</sup>.

### 3. Etude de la dissipation

Les mousses sont grandement utilisées grâce à leur capacité à absorber des chocs comme emballage de protection. La Figure 61 présente des courbes contrainte-déformation pour un polymère en masse (-) ou en mousse (-). La nature de la matrice est identique dans les deux cas : polyMAC<sub>12</sub> réticulé avec 10 mol% d'HDDMA.

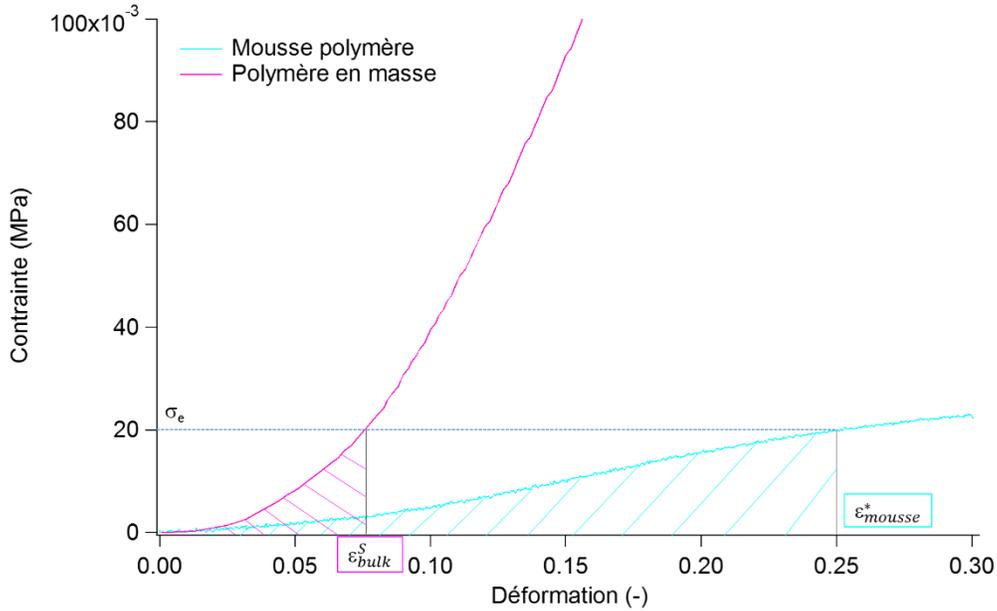


Figure 61 : Courbes contrainte-déformation pour un polymère de polyMAC<sub>12</sub> en masse (-) et en mousse (-). Les zones hachurées correspondent à l'énergie absorbée pour une contrainte  $\sigma_e = 0,02$  MPa par le polymère en masse (rose) et par la mousse (bleu).

Pour une même contrainte appliqué sur le polymère ( $\sigma_e = 0,2$  MPa dans l'exemple de la Figure 61) la mousse de polymère (courbe bleue de la Figure 61) emmagasine beaucoup plus d'énergie ( $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ J.m}^{-1}$ ) que le polymère en masse ( $5 \cdot 10^{-4} \text{ J.m}^{-1}$ ).

On s'intéresse donc dans ce paragraphe à l'énergie absorbée par les polyHIPes lors de cycles de compression.

Pour ce faire, l'énergie dissipée  $E_d$  est déterminée à partir de l'énergie appliquée  $E_a$  et l'énergie restituée  $E_r$  selon l'équation (IV-8) :

$$E_d = \frac{E_a - E_r}{E_a} \quad (\text{IV-8})$$

Nous avons choisi de normaliser la différence entre les énergies appliquées et restituées par l'énergie appliquée pour tenir compte du fait que la géométrie des cubes soumis aux cycles de compression est différente.

La Figure 62 illustre les aires correspondant à  $E_a$  et  $E_r$  sur l'exemple d'une mousse de polyMAC<sub>12</sub> avec 10 mol% de réticulant HDDMA et une densité de 0,2.

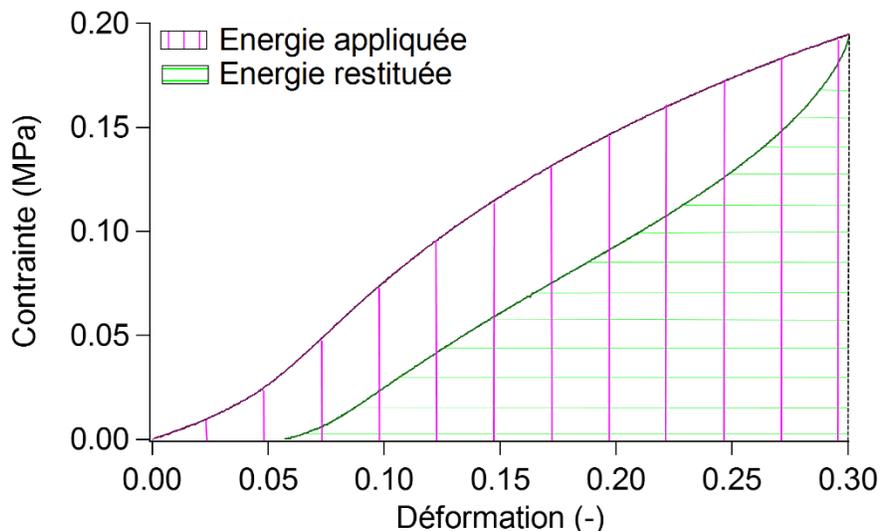


Figure 62 : Courbe contrainte-déformation illustrant l'énergie appliquée et de l'énergie restituée pour un cycle de compression de 30 % à une vitesse de déformation de  $0,1 \text{ s}^{-1}$  pour un polyHIPE de polyMAC<sub>12</sub> avec 10 mol% de réticulant HDDMA et une densité de 0,2.

Les paramètres de la température de transition vitreuse, du taux de réticulation et du diamètre de pore vont être étudiés successivement.

a. Energie dissipée en fonction de la température de transition vitreuse  $T_g$

Parmi les trois types de mousses synthétisées seules celles à base de polyMAC<sub>12</sub> et polyMAC<sub>18</sub> présentent des  $T_g$  inférieures à la température ambiante. Nous allons nous focaliser sur ces deux types de matériaux pour un taux de déformation de 30%.

Le Tableau 23 présente les valeurs des énergies dissipées en fonction de la  $T_g$  des mousses élastomères réticulées avec 10 mol% d'HDDMA et formulées avec 15 mol% de tensioactif et 80 vol% de phase dispersée.

Tableau 23 : Energies dissipées en fonction des  $T_g$  pour des mousses réticulées avec 10 mol% d'HDDMA et formulées avec 15 mol% de tensioactif et 80 vol% de phase dispersée.

Nature du polyHIPE	Température de transition vitreuse $T_g$ (°C)	Energie dissipée $E_d$ (J.m <sup>-1</sup> )
<b>polyMAC<sub>12</sub></b>	-55	0,39
<b>polyMAC<sub>18</sub></b>	-80	0,48

Les énergies dissipées par les polyHIPEs élastomères sont relativement importante puisqu'elles représentent 39 et 48 % de l'énergie qui leur est imposée. Lorsque la  $T_g$  diminue l'énergie dissipée augmente, cependant il conviendrait de vérifier cela à l'aide d'un autre matériau avec une  $T_g$  différente de celles du polyMAC<sub>12</sub> et du polyMAC<sub>18</sub>.

Pour un cycle avec seulement 5 % de déformation, la mousse à base de polyMAC<sub>4</sub> donne une énergie dissipée  $E_d=0,37 \text{ J.m}^{-1}$ . Compte tenu de son état vitreux il ne peut pas supporter de déformation aussi importante que les polyHIPEs élastomères et ne peut donc pas être comparé.

En résumé,

Pour un matériau avec une  $T_g$  supérieur à la température ambiante, l'énergie totale dissipée (sur l'entièreté de la gamme de déformation avant rupture) est équivalente à celle dissipée par certains polyHIPes élastomères pour de très faibles déformations.

Pour les matériaux avec une  $T_g$  inférieure à la température ambiante, plus la  $T_g$  diminue, plus la mousse dissipe de l'énergie.

b. Energie dissipée en fonction du taux de réticulation

Le taux de réticulation est le paramètre intrinsèque du matériau qui dirige le comportement mécanique. La Figure 63 présente un histogramme des valeurs de l'énergie dissipée pour trois taux de réticulation : 10 mol%, 15 mol% et 20 mol% pour des polyHIPes à base de polyMAC<sub>12</sub> formulés avec 15 mol% de tensioactif et 80 vol% de phase dispersée.

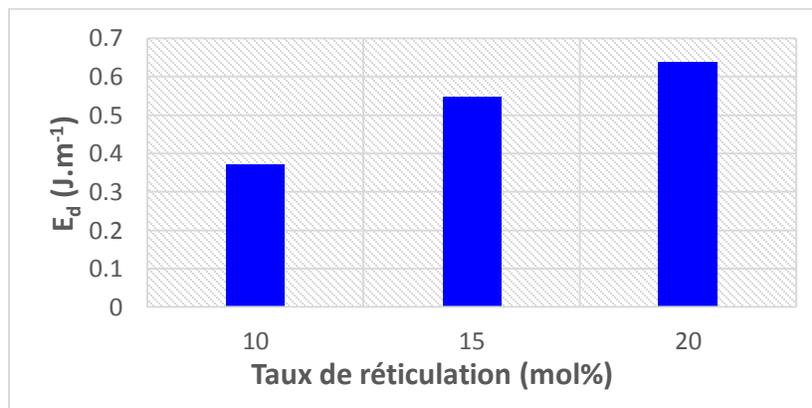


Figure 63 : Histogramme présentant l'évolution de l'énergie dissipée  $E_d$  en fonction du taux de réticulation pour des polyHIPes à base de polyMAC<sub>12</sub> avec une densité de 0,2.

Plus le taux de réticulation augmente et plus le matériau dissipe de l'énergie. La Figure 64 met en regard l'évolution de l'énergie dissipée avec la masse molaire entre nœud de réticulation  $M_c$ . Pour rappel  $M_c = 1130$  g/mol, 720 g/mol et 510 g/mol respectivement pour 10, 15 et 20 mol% de réticulant HDDMA.

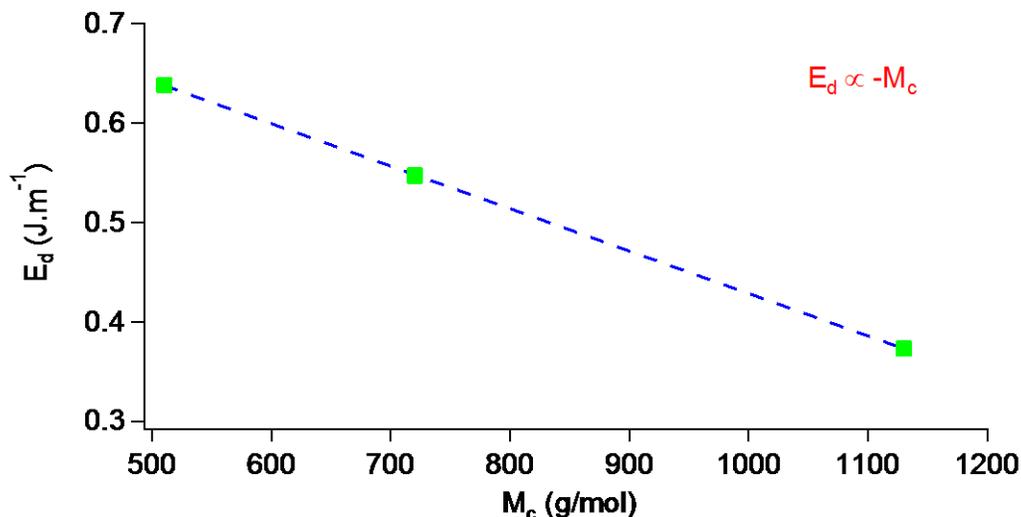


Figure 64 : Evolution de l'énergie dissipée  $E_d$  en fonction de la masse molaire entre nœuds de réticulation  $M_c$  pour les trois taux de réticulation 10, 15 et 20 mol%.

L'énergie dissipée par les polyHIPes diminue linéairement avec l'augmentation de la masse molaire entre nœud de réticulation. On retiendra donc que l'énergie dissipée est proportionnelle à la masse molaire entre nœuds de réticulation.

c. Energie dissipée en fonction du diamètre des pores  $d_p$

Lors de l'étude du module apparent on a vu qu'il est possible de prédire le comportement mécanique en fonction du diamètre de pores uniquement lorsque la densité est constante. Par conséquent nous allons nous concentrer uniquement sur ce cas dans ce paragraphe. On travaille donc avec des mousses dont la  $T_g$  est de  $-55^\circ\text{C}$  et avec taux de réticulation de 15 mol% à nature identique.

La Figure 65 présente l'évolution de l'énergie dissipée en fonction du diamètre des pores pour des polyHIPes avec une  $T_g$  de  $-55^\circ\text{C}$ , un taux de réticulation de 15 mol% et une densité de 0,2.

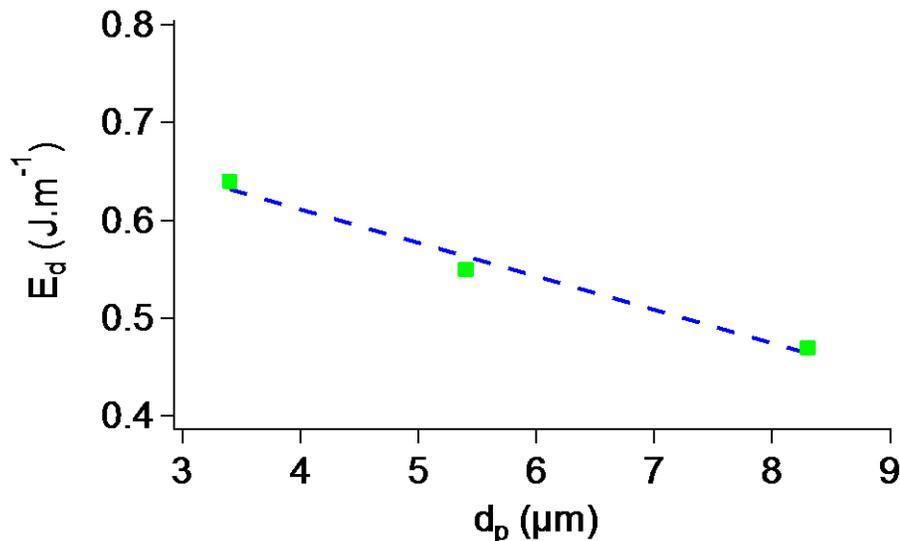


Figure 65 : Evolution de l'énergie dissipée en fonction du diamètre des pores pour des polyHIPEs avec une  $T_g$  de  $-55^{\circ}\text{C}$ , un taux de réticulation de 15 mol% et une densité de 0,2.

Plus le diamètre des pores augmente, plus l'énergie dissipée diminue.

En résumé, l'énergie dissipée ( $E_d$ ) exprimée selon l'équation (III-8) :

$$E_d = \frac{E_a - E_r}{E_a}$$

est dépendante des trois paramètres physiques étudiés : la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), le taux de réticulation et le diamètre de pores ( $d_p$ ) :

- Lorsque la  $T_g$  augmente,  $E_d$  diminue,
- Lorsque le taux de réticulation augmente,  $E_d$  augmente et
- Lorsque  $d_p$  augmente,  $E_d$  diminue.

De plus on a pu voir que l'énergie dissipée est inversement proportionnelle à la masse entre nœuds de réticulation ( $M_c$ ).

#### 4. Recouvrance

Lors de la discussion sur les essais de cycle (Figure 52-Figure 53) il a été mis en avant la présence de plusieurs phases lors de la déformation. Lors de la phase de retrait ou de décompression, l'échantillon ne revient pas à son état d'origine instantanément. Cette déformation résiduelle varie avec la vitesse de sollicitation appliquée aux échantillons. Il est nécessaire de laisser au repos les échantillons pendant un certain temps afin qu'ils recouvrent leur forme initiale. La méthode utilisée est détaillée dans le paragraphe « Présentation des essais mécaniques – choix des conditions expérimentales ».

Dans ce paragraphe une étude de cette recouvrance a été réalisée en fonction de trois paramètres : le temps de maintien en déformation de la mousse, le taux de réticulation de la mousse et le diamètre des pores de la mousse.

a. Recouvrance en fonction du temps de maintien

Lors de ces essais de recouvrance le paramètre que nous avons étudié est le temps de maintien. La Figure 66 présente l'influence du temps de maintien pour un échantillon de polyMAC<sub>12</sub> ( $T_g = -55^\circ\text{C}$ ) avec une densité de 0,2 et un diamètre de pore  $d_p = 3,4 \mu\text{m}$ . Il a été soumis à différents temps de maintien (8 s, 100 s, 1 000 s et 10 000 s).

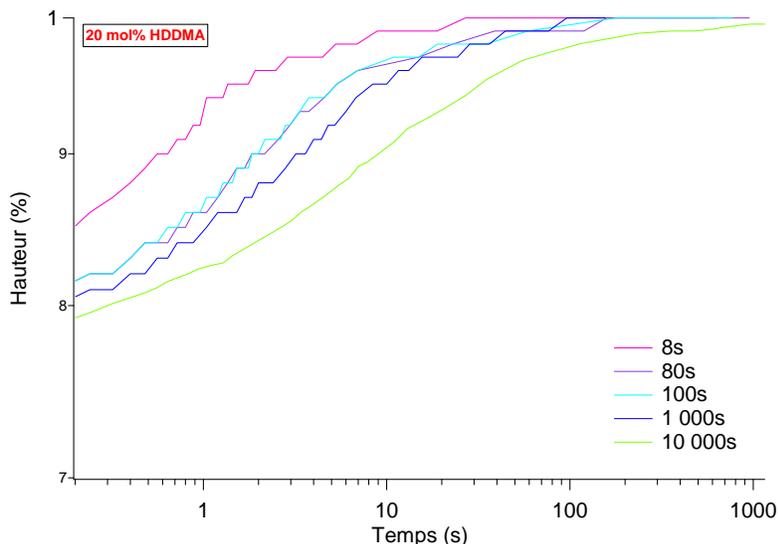


Figure 66 : Courbe de recouvrance de polyMAC<sub>12</sub> pour différents temps de maintien (8 s, 100 s, 1 000 s et 10 000 s). Courbe de la hauteur de l'échantillon en fonction du temps. La mousse a été formulée avec 15 mol% de tensioactif (Span™80), 20 mol% de réticulant (HDDMA) et 80 vol% de phase dispersée.

Quel que soit le temps de maintien appliqué, le pourcentage de recouvrance est de 100%. En revanche on constate que plus le temps de maintien est allongé, plus la vitesse de recouvrance diminue. Le temps de maintien influence le temps de recouvrance mais pas le taux de recouvrance.

b. Recouvrance en fonction du taux de réticulation

Le taux de réticulation régit le comportement mécanique des polyHIPE. Dans le paragraphe précédent sur le temps de maintien, il a été démontré que pour un échantillon fortement réticulé (20 mol%) l'échantillon recouvre toujours 100 % de sa longueur initiale (cf. Figure 66). Dans ce paragraphe on va comparer ce résultat avec des taux de réticulation plus faible.

La Figure 67 présente la recouvrance des polyHIPEs à base de polyMAC<sub>12</sub> contenant 10 mol% (a.) et 15 mol% (b.) de réticulant HDDMA. Les mousses présentent une densité de 0,2 et un diamètre de pore de 5  $\mu\text{m}$ . Le graphe c. présente l'évolution de la recouvrance pour un temps de maintien d'environ 10 s pour les trois taux de réticulation (10, 15 et 20 mol%). Le temps de recouvrance

est ici défini comme le temps nécessaire à l'échantillon pour recouvrir sa hauteur d'équilibre et il est noté  $\tau_X^Y$  avec  $X$  le temps de maintien appliqué en seconde et  $Y$  le pourcentage de réticulant de l'échantillon.

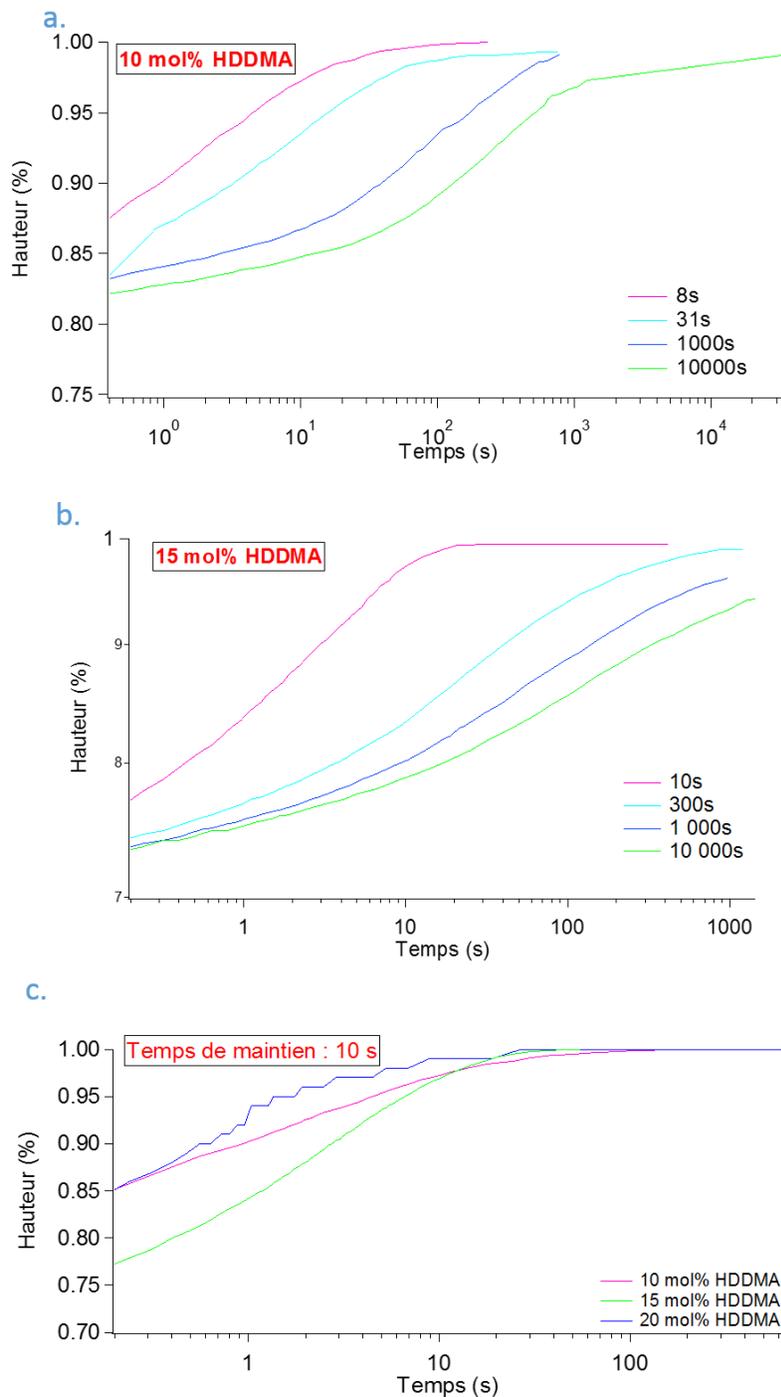


Figure 67 : Courbes de recouvrance de polyMAC<sub>12</sub> pour a. un taux de réticulation de 10 mol% en HDDMA avec un temps de maintien de 8, 31, 1 000 et 10 000 s ; b. un taux de réticulation de 15 mol% en HDDMA avec des temps de maintien de 10, 300, 1 000 et 10 000 s ; c. un temps de maintien de 10 s pour 10, 15 et 20 mol% de réticulant. Les mousses présentent toutes une densité de 0,2 et un diamètre de pore de 5  $\mu$ m.

Sur le graphe a. de la Figure 67 (taux de réticulation de 10 %), la recouvrance est de 100 % quels que soient les temps de maintien. De plus on a toujours une augmentation du temps nécessaire pour recouvrir la hauteur initiale de l'échantillon lorsque le temps de maintien augmente.

Sur le graphe b. de la Figure 67 (taux de réticulation de 15 %), la recouvrance est de 100 % pour les temps de maintien de 10 s et de 300 s. Pour les temps de 1 000 et 10 000 secondes il semble que l'échantillon tend aussi à recouvrir la quasi-totalité de sa hauteur initiale. Le sommet des courbes représente une recouvrance de 96 et 94 % respectivement pour 1 000 et 10 000 secondes de temps de maintien, mais ne correspondent pas à des plateaux synonymes de hauteurs d'équilibre. Il y a également une augmentation du temps de recouvrance avec le temps de maintien.

Sur le graphe c. de la Figure 67 on observe que quel que soit le taux de réticulation la recouvrance est de 100 % pour un temps de maintien de 10 secondes. Pour un temps de maintien de 10 s (graphe c de la Figure 67) l'échantillon le plus réticulé (20 %) recouvre 100% de sa hauteur pour un temps de recouvrance  $\tau_{10}^{20}$  d'environ 20 secondes. Pour l'échantillon avec un taux de réticulation de 15 % le temps de recouvrance  $\tau_{10}^{15}$  est proche de 40 secondes. Pour l'échantillon le moins réticulé (10 %)  $\tau_{10}^{10}$  est de l'ordre de 150 secondes. Par conséquent il est possible de comparer les 3 temps de recouvrance :

$$\tau_{10}^{20} < \tau_{10}^{15} < \tau_{10}^{10}.$$

La Figure 68 représente l'évolution du temps de recouvrance  $\tau$  en fonction de la masse entre nœud de réticulation  $M_c$  pour les mousses à base de polyMAC<sub>12</sub> avec une densité de 0,2 et un diamètre de pore de 5  $\mu\text{m}$  et ayant été maintenu en compression pendant 10 secondes.

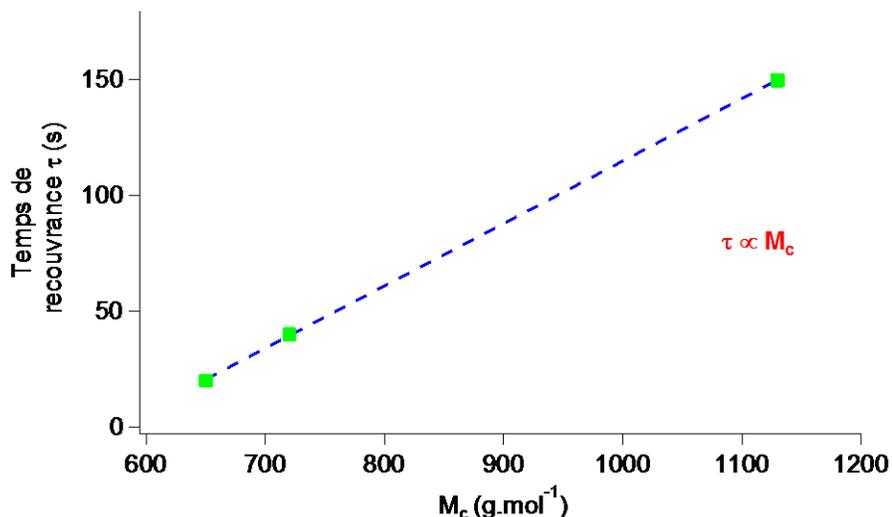


Figure 68 : Evolution du temps de recouvrance  $\tau$  en fonction de la masse molaire entre nœuds de réticulation  $M_c$  pour des mousses de polyMAC<sub>12</sub> ( $T_g = -55^\circ\text{C}$ ), une densité de 0,2 et un diamètre de pore de 5  $\mu\text{m}$ .

Nous pouvons voir que le temps de recouvrance augmente linéairement avec la masse molaire entre nœuds de réticulation.

### c. Recouvrance en fonction du diamètre des pores $d_p$

Ce paragraphe présente l'influence du diamètre des pores sur la recouvrance des polyHIPes synthétisés. On travaille avec le polyMAC<sub>12</sub> ( $T_g = -55^\circ\text{C}$ ) à densité constante : 0,2. Les diamètres des pores ( $d_p$ ) étudiés sont 8,3  $\mu\text{m}$ , 5,4  $\mu\text{m}$  et 3,4  $\mu\text{m}$ .

La Figure 69 présente l'influence du temps de maintien sur les polyHIPes pour  $d_p = 8,3 \mu\text{m}$  (graphe a.),  $d_p = 5,4 \mu\text{m}$  (graphe b.) et  $d_p = 3,4 \mu\text{m}$  (graphe c.).

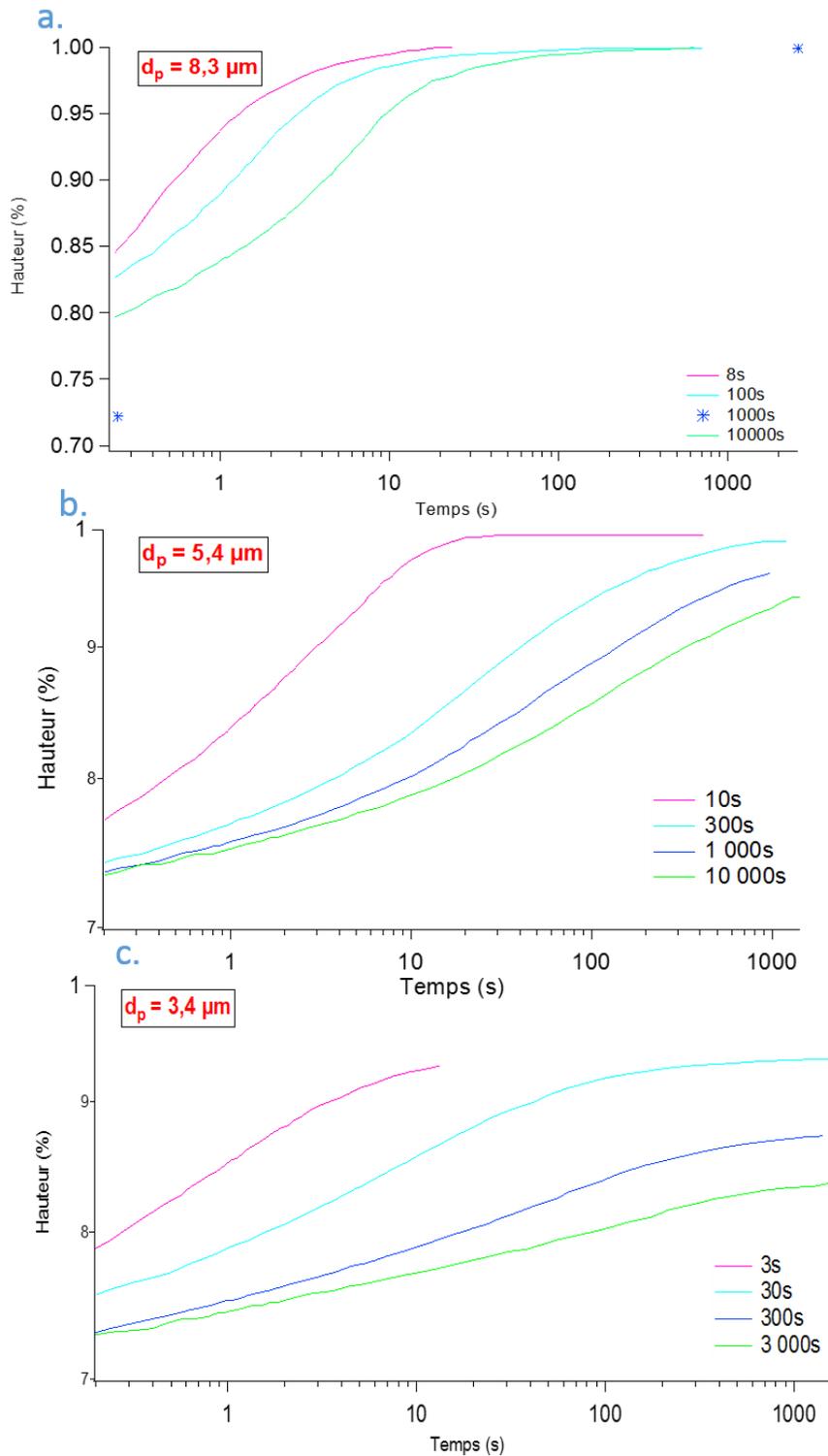


Figure 69 : Courbes de recouvrance de polyMAC<sub>12</sub> pour a.  $d_p = 8,3 \mu\text{m}$  avec des temps de maintien de 3, 100, 1 000 et 10 000 s ; b.  $d_p = 5,4 \mu\text{m}$  avec des temps de maintien de 3, 300, 1 000 et 10 000 s ; c.  $d_p = 3,4 \mu\text{m}$  avec des temps de maintien de 3, 30, 300 et 3 000 s. Les polyHIPes ont un taux de réticulation de 15 % et une densité de 0,2.

On vérifie que pour tous les diamètres de pore le temps de recouvrance augmente avec le temps de maintien.

Une observation évidente est que les polyHIPEs ne réagissent pas de la même manière pour différents diamètres de pores même si leur taux de réticulation est identique. L'échantillon avec  $d_p = 8,3 \mu\text{m}$  (graphe a. de la Figure 69) recouvre toujours 100% de sa hauteur initiale. L'échantillon avec  $d_p = 5,4 \mu\text{m}$  (graphe b. de la Figure 69) recouvre 100 % de sa hauteur initiale pour un temps de maintien de 3 secondes et 99 % pour un temps de maintien de 300 secondes (valeur stable sur une période de 1000 secondes) comme observé précédemment. Pour un temps de maintien de 1 000 et 10 000 s il semble aussi tendre vers une recouvrance proche de 99% mais celle-ci est plus longue que la gamme de temps d'analyse. L'échantillon  $d_p = 3,4 \mu\text{m}$  (graphe c. de la Figure 69) semble ne jamais recouvrir 100% de sa hauteur initiale mais tendre vers un plateau aux alentours de 93 % pour des temps de maintien de 3 et 30 secondes.

Le diamètre des pores est un paramètre influent pour le taux de recouvrance. Plus les pores sont grands, plus l'échantillon recouvre sa hauteur initiale. La Figure 70 compare la recouvrance des trois diamètres de pores pour un temps de maintien de l'ordre de quelques secondes (respectivement 8, 3 et 3 secondes).

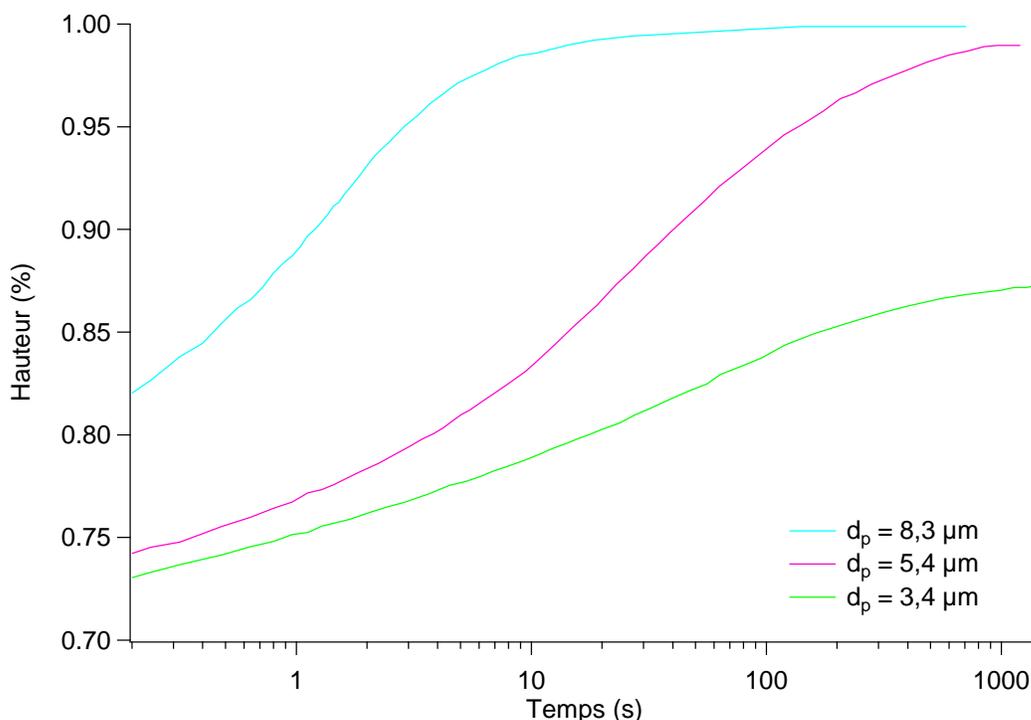


Figure 70 : Courbes de recouvrance de polyMAC<sub>12</sub> pour un temps de maintien de l'ordre de quelques centaines de secondes (100 ou 300) pour 10, 15 et 20 mol% de tensioactif Span™80. Les formulations étant toutes initialement préparées avec 15 mol% de réticulant HDDMA et 80 vol% de phase dispersée.

Il apparaît (Figure 70) que pour un temps donné, lorsque la taille de pores augmente le taux de recouvrance augmente. D'autre part la Figure 70 illustre le fait que l'augmentation de la taille des pores entraîne aussi une diminution du temps nécessaire pour atteindre le plateau du maximum

de recouvrance : 20 s pour  $d_p = 8,3 \mu\text{m}$ , environ 800 s pour  $d_p = 5,4 \mu\text{m}$  et un temps largement supérieur à 1 000 s pour  $d_p = 3,4 \mu\text{m}$ .

En résumé, ces essais de recouvrance ont permis d'identifier plusieurs tendances.

Tout d'abord on peut considérer que le temps de maintien en compression n'a pas d'influence sur le taux de recouvrance des mousses. En revanche il est directement lié à la vitesse de recouvrance des polyHIPes : plus le temps de maintien augmente, plus la vitesse de recouvrance diminue.

D'autre part, l'influence de la nature chimique de la mousse a été étudiée à travers le taux de réticulation (10, 15 et 20 %). Lorsque le taux de réticulation augmente, la vitesse de recouvrance augmente. L'effet du taux de réticulation sur le taux de recouvrance est moins net. Il semble que le taux de réticulant joue un rôle de plus en plus important lorsque le temps de maintien augmente. En effet pour des temps de maintien très courts (quelques secondes), quel que soit le taux de réticulation, les échantillons recouvrent 100% de leur longueur initiale. Pour des temps très longs, plusieurs heures, seul l'échantillon le plus réticulé (20 %) recouvre 100 % de sa longueur initiale et la recouvrance maximale de l'échantillon avec un taux de réticulation de 15 % est supérieure à celle de celui de 10 %. Pour des temps intermédiaire, de quelques minutes, on a toujours 100 % de recouvrance pour un taux de réticulation de 20 %. Pour 15 % de réticulation on a un plateau vers 99 % et pour 10 % il se situe vers 96 %. On a donc un taux de réticulation qui joue de manière fine sur le taux de recouvrance : plus il augmente, plus le taux de recouvrance augmente.

D'autre part on a pu déterminer pour un temps de maintien de 10 secondes une tendance de dépendance linéaire du temps de recouvrance ( $\tau$ ) avec la masse molaire entre nœud de réticulation ( $M_c$ ). Cette tendance est applicable pour nos polyHIPes élastomères pour un temps de maintien court.

Le diamètre des pores, à densité constante (0,2), joue aussi un rôle important sur la recouvrance des échantillons. Deux tendances nettes apparaissent :

- Tout d'abord augmenter la taille des pores entraîne une augmentation de la vitesse de recouvrance.
- D'autre part plus la taille des pores augmente et plus le taux de recouvrance augmente. On note que pour une taille de pore de  $3,4 \mu\text{m}$  la recouvrance n'atteint jamais les 100 % même pour les temps de maintien les plus courts. Une hypothèse envisageable est que lors de la compression un phénomène d'adhésion apparaisse. L'augmentation de la surface de contact serait favorable à ce phénomène et la mousse ne pourrait pas rouvrir l'entièreté de ses pores.

Pour conclure une mousse à base de polyMAC<sub>12</sub> recouvrira d'autant mieux sa forme initiale et d'autant plus rapidement qu'elle aura des grands pores et sera fortement réticulée.

## 5. Modèles théoriques de recouvrance

Lorsqu'une mousse de polyuréthane est mise en compression puis relâchée elle recouvre immédiatement sa forme initiale. Le paragraphe précédent a mis en évidence que nos mousses polyHIPEs élastomères ont des temps de recouvrance beaucoup plus lent bien qu'elles soient sollicitées à une température (25°C) bien supérieur à leur  $T_g$  (-55°C). Ceci est particulièrement étonnant et n'est pas étudié dans la littérature. Ce phénomène singulier peut provenir de plusieurs effets : une sollicitation aux grandes déformations, une réponse particulière due à la structure des polyHIPEs ou encore à un phénomène d'adhésion lors de la compression.

Dans ce paragraphe la correspondance entre le comportement de nos polyHIPEs et des modèles (Chasset-Thirion et Zener Fractionnaire) va être étudiée.

### a. Modèle de Chasset et Thirion

Dans la littérature, Martin & al<sup>95</sup> utilisent un modèle théorique permettant de prévoir la recouvrance de la déformation en fonction du temps en se basant sur l'étude de la relaxation de contrainte pendant la phase de maintien. Ce modèle, présenté pour la première fois par Curro et Pincus<sup>96</sup>, prédit qu'un réseau polymère avec une distribution aléatoire de chaîne pendante mène à un modèle de relaxation de module en loi de puissance comme dans l'équation phénoménologique de Chasset et Thirion. En effet, Chasset et Thirion postulèrent en 1960 qu'une représentation pertinente du module de relaxation pour de très nombreux élastomères peut s'écrire sous la forme :

$$E(t) = E_{\infty} \left[ 1 + \left( \frac{t}{\tau_0} \right)^{-m} \right] \quad (\text{IV-9})$$

Où  $E_{\infty}$  représente le module à l'équilibre et  $m$  (compris en générale entre 0,1 et 0,5) et  $\tau_0$  sont des paramètres du matériau. Ceci décrit le comportement des fonctions viscoélastiques des élastomères aux temps long.

Afin de décrire la recouvrance (sous contrainte nulle) d'un échantillon soumis à une déformation constante maintenue pendant une durée  $t_0$  avant que la condition de contrainte nulle soit soudainement appliquée il est possible d'utiliser le principe de superposition de Boltzmann pour la contrainte et la déformation selon les équation (IV-10) et (IV-11) :

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t E(t-u) \frac{d\varepsilon}{du} du \quad \text{si } t < t_0 \quad (\text{IV-10})$$

$$\varepsilon(t) = \int_{-\infty}^t J(t-u) \frac{d\sigma}{du} du \quad \text{si } t > t_0 \quad (\text{IV-11})$$

En considérant que les temps mis en jeu dans la phase de compression et la phase de décompression sont très courts devant les temps caractéristiques de l'échantillon il est possible de les associer à un saut de déformation. On peut alors écrire :

$$\varepsilon(t) = \Delta\varepsilon H(t) \quad \text{si } t < t_0 \quad (\text{IV-12})$$

$$\sigma(t) = \Delta\varepsilon E(t) \quad \text{si } t < t_0 \quad (\text{IV-13})$$

Avec  $\Delta\varepsilon$  l'amplitude de la déformation et  $H$  la fonction Heaviside égale à 1 entre 0 et  $t_0$  et nulle ailleurs.

Et pour  $t > t_0$ ,  $\sigma(t) = 0$  et :

$$\varepsilon(t) = J(t)\sigma(0) + \int_0^{t_0} J(t-u) \frac{d\sigma}{du} du - J(t-t_0)\sigma(t_0^-) \quad (\text{IV-14})$$

D'où 
$$\frac{\varepsilon(t)}{\Delta\varepsilon} = J(t)E(0) + \int_0^{t_0} J(t-u) \frac{dE}{du} du - J(t-t_0)E(t_0) \quad (\text{IV-15})$$

Or en déterminant les paramètres  $E_\infty$ ,  $m$  et  $\tau_0$  grâce à la phase de maintien, il est possible d'en déduire la fonction de complaisance  $J(t)$  grâce au produit de convolution :

$$t = \int_0^t E(u)J(t-u)du \quad (\text{IV-16})$$

D'autre part, en intégrant par partie il vient :

$$\frac{\varepsilon(t)}{\Delta\varepsilon} = \int_0^{t_0} J'(t-u)E(u)du = \frac{d}{dt} \int_0^{t_0} J(t-u)E(u)du \quad (\text{IV-17})$$

En extrapolant l'expression de  $E(t)$  pour des temps supérieurs à  $t_0$  et en utilisant l'équation (IV-16) pour déterminer l'expression de la complaisance correspondante sur cette gamme de temps il vient :

$$\frac{\varepsilon(t)}{\Delta\varepsilon} = 1 - \frac{d}{dt} \int_{t_0}^t J(t-u)E(u)du \quad (\text{IV-18})$$

Il est alors possible de comparer les résultats obtenus de manière théorique avec les résultats expérimentaux.

#### b. Loi de Chasset et Thirion adapté à notre système

Lors des essais de recouvrance, présentés au paragraphe « Recouvrance », il est possible de remonter au module de relaxation via la relaxation de contrainte qui a été enregistrée pendant le temps de maintien à déformation constante. Avec l'expression du module nous pouvons déterminer les paramètres  $E_\infty$ ,  $\tau_0$  et  $m$  sur les expériences avec les temps de maintien les plus longs (1 000 s et 10 000 s).

La Figure 71 présente le module de relaxation d'un polyMAC<sub>12</sub> ayant été maintenu à 30 % de déformation. La mousse a été formulée avec un taux de réticulation de 20 %, une densité de 0,2 et un diamètre de pore de 8,3  $\mu\text{m}$ . En trait plein vert sont représentés les points expérimentaux. En pointillés rouges est représenté le fit permettant de déterminer les paramètres  $E_\infty$ ,  $\tau_0$  et  $m$  aux temps longs. En pointillés bleus est représenté le module de relaxation théorique utilisant les paramètres déterminés préalablement. On retrouve dans l'encadré rouge la forme de l'équation permettant de déterminer les coefficients de l'équation de Chasset et Thirion.

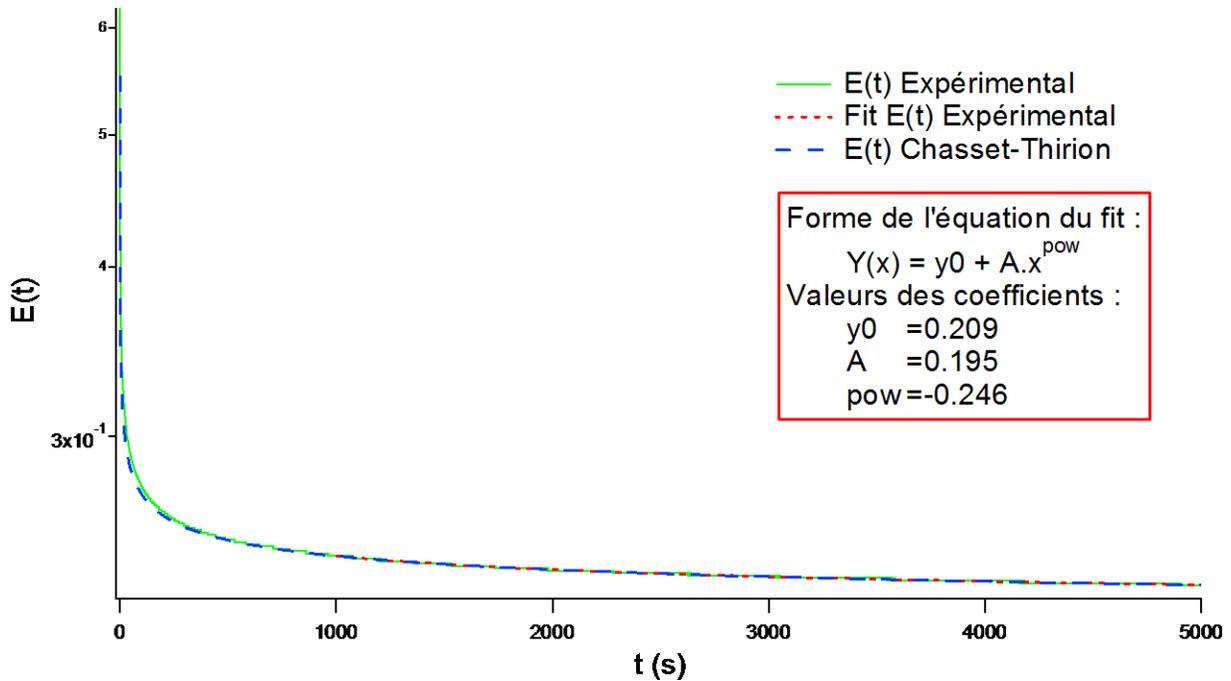


Figure 71 : Courbe représentant l'évolution du module de relaxation en fonction du temps de maintien pendant la phase de compression à une déformation de 30% constante. La ligne pleine correspond au module expérimental. Les pointillés rouges correspondent à la partie de la courbe servant à déterminer les paramètres du matériau. Les pointillés bleus correspondent à la représentation modèle du module de relaxation en fonction des paramètres (présentés dans l'encadré rouge) déterminés à l'aide du fit.

A l'issue de cette phase on obtient les paramètres de Chasset et Thirion. Dans l'exemple présenté on trouve :  $E_{\infty} = 0,2$  MPa,  $\tau_0 = 1$  s et  $m = 0,25$ . Ceci nous permet de tracer en particulier de tracer la courbe bleue qui répond à l'équation de Chasset et Thirion :

$$E(t) = 0,2 * [1 + t^{-0,25}] \quad (IV-19)$$

On peut alors déterminer ces paramètres pour les mousses avec différents taux de réticulation (cf. Tableau 24).

Tableau 24 : Valeurs des paramètres de l'équation de Chasset et Thirion en fonction du taux de réticulant (HDDMA) des mousses de polyMAC<sub>12</sub>. Paramètres déterminées sur des essais avec un temps de maintien de 10 000 s et dont le fit a été fait pour des temps supérieur à 1 000 s.

Taux de réticulant	$E_{\infty}$ (MPa)	$\tau_0$ (s)	$m$
10 mol%	0,03	1,0	0,32
15 mol%	0,08	0,7	0,42
20 mol%	0,20	1,0	0,25

Curro et Pincus<sup>96</sup> présentent une dépendance de  $\tau_0$  en fonction du taux de réticulant et de la température mais cela n'est pas confirmé par nos résultats.

On peut observer que le module à l'équilibre augmente avec le taux de réticulant comme attendu. Lorsqu'on compare ces valeurs avec les valeurs expérimentales obtenues dans le paragraphe «Module apparent : effet de le taux de réticulation » il y a une décade d'écart.

Après cette étape il serait possible de déterminer numériquement l'expression de  $J(t)$  pour chaque matériau à l'aide de l'équation (IV-18) en passant par la transformée de Fourier du produit de convolution. Nos résultats issus du modèle n'étant pas cohérents avec les résultats expérimentaux, couplé au fait que l'expression de l'équation de Chasset et Thirion présente des problèmes physiques de divergence aux temps courts, ce modèle a été abandonné. Il présente cependant une loi de comportement aux temps longs correspondant au comportement classique des élastomères.

Afin de rendre compte de ce comportement aux temps court et d'un comportement de  $E$  fini à l'origine, nous avons étudié un autre modèle rhéologique : le modèle de Zener fractionnaire.

### c. Modèle de Zener fractionnaire

Le modèle de Zener est un modèle rhéologique constitué d'un modèle de Kelvin-Voigt en série avec un ressort. L'intérêt de ce modèle réside dans le fait qu'il prédit un comportement aux temps longs en loi puissance comme dans l'équation de Chasset-Thirion et a une valeur fini en zéro. De plus il donne un ensemble de paramètres permettant de définir à la fois l'expression du module et celui de la complaisance. Ainsi, connaissant l'expression du module, celle de la complaisance est connue et inversement. Il peut s'écrire sous la forme :

$$J(t) = \frac{1}{2\mu} \left[ 1 - \frac{r}{1+r} E_m \left( -\left(\frac{t}{\tau}\right)^m \right) \right] \quad (\text{IV-23})$$

$$E(t) = 2\mu \left[ 1 + r E_m \left( -(1+r)\left(\frac{t}{\tau}\right)^m \right) \right] \quad (\text{IV-24})$$

Avec  $\mu$ ,  $\tau$  et  $r$  des constantes du matériau.  $E_m(\cdot)$  est une fonction de Mittag-Leffler. Ces fonctions sont définies par :

$$E_m(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{\Gamma(nm + 1)} \quad (\text{IV-25})$$

$$E_{m,\mu}(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{\Gamma(nm + \mu)} \quad (\text{IV-26})$$

Avec les développements asymptotiques :

$$E_m(-z^m) \sim \begin{cases} 1 - \frac{z^m}{\Gamma(1+m)} \text{ pour } t \rightarrow 0^+ \\ \frac{z^{-m}}{\Gamma(1-m)} \text{ pour } t \rightarrow +\infty \end{cases} \quad (\text{IV-27})$$

Dans ce qui suit, on supprime les facteurs  $2\mu$  qui disparaissent dans les produits « Module X Complaisance ». On vérifie que le module de Zener fractionnaire possède bien les caractéristiques limites souhaitées avec  $m=0,1$ . En effet :

$$J(t) \sim \begin{cases} \frac{r}{1+r} [1 + r^+(t/\tau)^m] \text{ pour } t \rightarrow 0^+ \\ 1 - \frac{r^-}{1+r} (t/\tau)^{-m} \text{ pour } t \rightarrow +\infty \end{cases} \quad (\text{IV-28})$$

$$E(t) \sim \begin{cases} (1+r)[1 - r^+(t/\tau)^m] \text{ pour } t \rightarrow 0^+ \\ 1 + \frac{r^-}{1+r} (t/\tau)^{-m} \text{ pour } t \rightarrow +\infty \end{cases} \quad (\text{IV-29})$$

avec :

$$r^\pm \sim \frac{r}{\Gamma(1 \pm m)} \quad (\text{IV-30})$$

Il est possible d'évaluer l'ordre de grandeur du facteur  $r$  en fixant le rapport du module vitreux ( $\sim$  giga Pascal) et du module relaxé ( $\sim$  méga Pascal):

$$\frac{E_{t \rightarrow 0}}{E_{t \rightarrow +\infty}} \sim 1 + r \sim r \sim 1000 \quad (\text{IV-31})$$

En prenant  $m = 0,1$ , à quelques pourcents près :  $\Gamma(1 \pm m) \sim 1$ . Un ordre de grandeur du temps de la  $T_g$  peut être défini comme celui pour lequel le module est égal à la moitié du module vitreux. Pour cette estimation, on peut choisir une approximation de la courbe de module en prenant dans la limite des  $m$  petits et avec  $r \gg 1$  :

$$E(t) = 1 + \frac{r}{1 + r(t/\tau)^m} \quad (\text{IV-32})$$

On en déduit alors :

$$t_{T_g} \sim r^{-\frac{1}{m}} \cdot \tau \quad (\text{IV-33})$$

Grâce au modèle de Williams-Landel-Ferry on peut considérer qu'une différence de température de  $8^\circ\text{C}$  sur la  $T_g$  par rapport à la température ambiante équivaut à une décade en temps. Donc dans notre cas ( $T_g = -55^\circ\text{C}$ ), en considérant la température ambiante à  $25^\circ\text{C}$  on a  $\Delta T = 80^\circ\text{C}$  ce qui équivaut à  $8 \cdot 10$  décades en secondes d'où une estimation de  $t_{T_g} \sim 10^{-10}$  s. Ce qui donne une estimation du temps de relaxation :  $\tau \sim 10^{20}$  s. On a alors les paramètres permettant de prédire de manière qualitative l'évolution du module. La Figure 72 représente la fonction module issue du modèle en fonction du logarithme du temps (en secondes) avec  $m=0,1$ ,  $r=1000$  et  $\tau=10^{20}$  s.

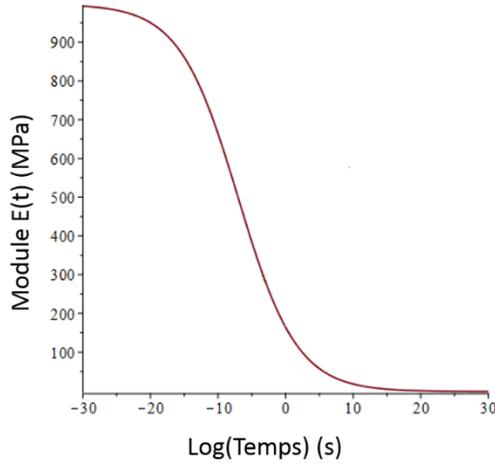


Figure 72 : Fonction du module pour  $m=0,1$ ,  $r=1000$  et  $\tau=10^{20}$  s.

On reprend les relations de Zener avec les paramètres  $m$ ,  $r$  et  $\tau$  déterminés précédemment. Pour simplifier les relations sont ré-écrites :

$$J(t) = 1 - \psi(t) \quad (\text{IV-34})$$

$$E(t) = 1 + \varphi(t) \quad (\text{IV-35})$$

La relation (IV-18) se met alors sous la forme :

$$\frac{\varepsilon(t)}{\Delta\varepsilon} = 1 - (1 - \psi(0))(1 + \varphi(t)) + \int_{t_0}^t \frac{d\psi(t-u)}{dt} (1 + \varphi(u)) du \quad (\text{IV-36})$$

$$= 1 - (1 - \psi(0))(1 + \varphi(t)) - \int_{t_0}^t \frac{d\psi(t-u)}{du} (1 + \varphi(u)) du \quad (\text{IV-37})$$

$$= 1 - (1 - \psi(0))(1 + \varphi(t)) - \psi(0) + \psi(t - t_0) - \int_{t_0}^t \frac{d\psi(t-u)}{du} (1 + \varphi(u)) du \quad (\text{IV-38})$$

$$= \psi(t - t_0) - J(0)\varphi(t) + \int_{t_0}^t \frac{d\psi(t-u)}{du} \varphi(u) du \quad (\text{IV-39})$$

Le tracé de la recouvrance normalisée en fonction du temps réduit au temps de maintien ( $t_0$ ) est présenté sur la Figure 72.

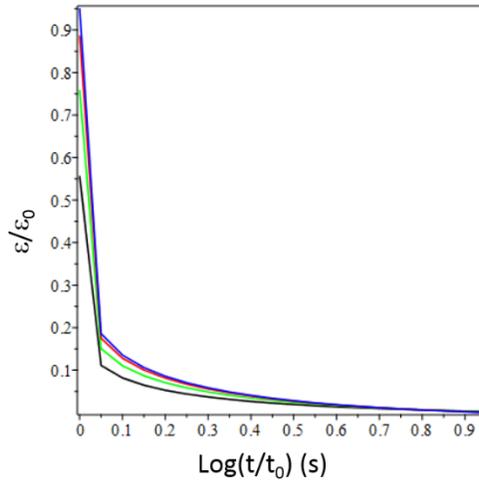


Figure 73 : Recouvrance relative à la déformation initiale pour  $m=0,1$ ,  $r=100$  et  $\tau=10^{20}$  s pour différents temps de maintien en compression :  $10^{-6}$  s (noir),  $10^{-2}$  s (vert),  $10^2$  s (rouge) et  $10^6$  s (bleu). Les abscisses représentent le logarithme du rapport entre le temps d'observation  $t$  et le temps de maintien  $t_0$ .

Les courbes ont été tracées en adoptant les approximations suivantes pour les fonctions viscoélastiques :

$$J(t) = 1 - \frac{r}{1+r} \frac{1}{1 + (t/\tau)^m} \quad (\text{IV-40})$$

$$E(t) = 1 + \frac{r}{1 + (1+r)(t/\tau)^m} \quad (\text{IV-41})$$

Avec  $m=0,1$ ,  $r=1000$  et  $\tau=10^{20}$  s. L'approximation  $m=0,1$  doit expliquer la valeur légèrement négative de la déformation pour les temps très très long (non montré sur la figure).

d. Comparaison des résultats issus du modèle de Zener fractionnaire à notre système

Après avoir déterminé un modèle permettant de prédire une recouvrance de matériau élastomère, on regarde si les résultats sont applicables sur nos résultats expérimentaux.

Dans un premier temps on analyse l'allure des courbes de déformation relative  $\varepsilon/\varepsilon_0$ , représentée sur la Figure 74. La Figure 74 représente l'évolution de la déformation relative  $\varepsilon/\varepsilon_0$  en fonction du rapport du temps d'observation sur le temps de maintien, pour quatre temps de maintien de la mousse en compression : 8, 100, 1000 et 10000 secondes.

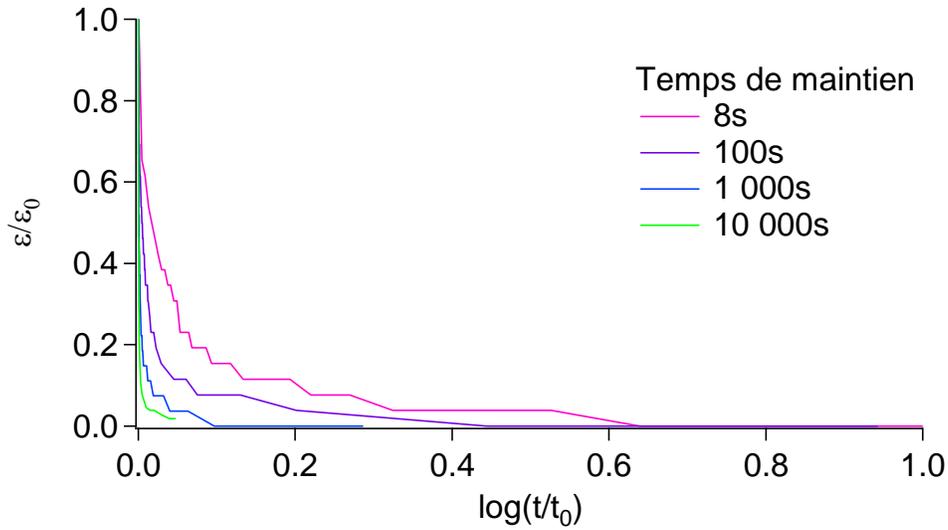


Figure 74 : Evolution de la recouvrance relative en fonction du rapport du temps d'observation au temps de maintien pour les 4 temps de maintien : 8 s, 100s 1 000s et 10 000s.

L'allure générale de la courbe correspond même s'il semble que l'écart entre les courbes pour une différence de temps de maintien de trois décades (10 – 10 000 s) soit supérieur à celui du modèle.

L'allure étant correcte on s'intéresse alors à l'expression qui a été déterminé dans le modèle sous la forme de l'expression de  $E(t)$  (équation (IV-41)). Afin de pouvoir comparer l'expression du module issu du modèle aux valeurs expérimentales, on rajoute un préfacteur  $E_p$  ce qui donne l'équation (IV-42) :

$$E(t) = E_p \left[ 1 + \frac{r}{1 + (1 + r)(t/\tau)^m} \right] \quad (\text{IV-42})$$

On rappelle que dans le modèle on avait fixé  $r=1000$ ,  $\tau=10^{20}$  s et  $m=0,1$ . Pour la simulation du modèle on choisit  $E_p=5000$  Pa.

La Figure 75 présente les courbes en fonction du temps du module  $E(t)$  expérimental (trait plein violet), du module issu du modèle avec les paramètres définis ci-avant (pointillés bleus) et du module ajusté (tirés roses).

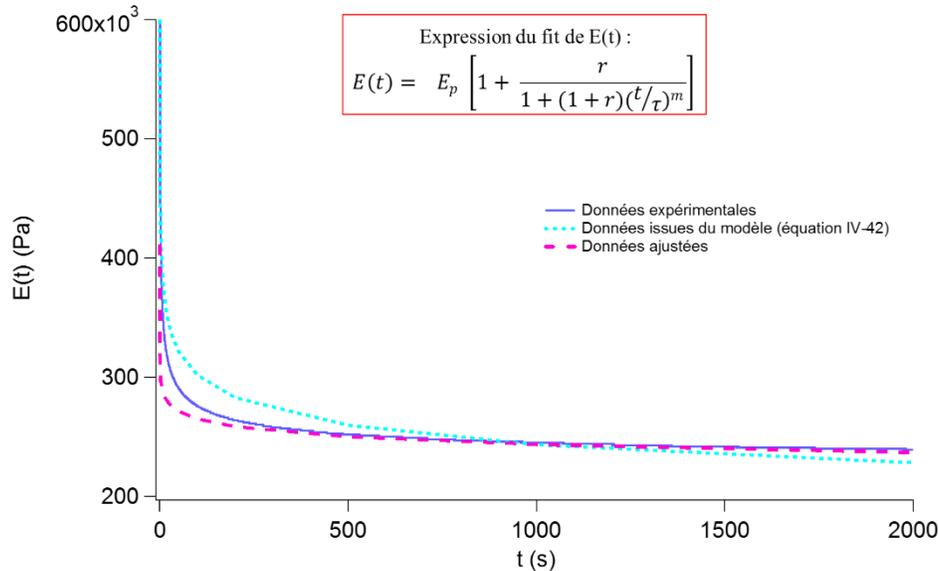


Figure 75 : Courbes représentant le module  $E(t)$  expérimental (trait plein violet), celui issu du modèle avec les paramètres  $m=0,1$ ,  $r=1000$ ,  $\tau=10^{20}s$  et  $E_p=5000 Pa$  (pointillés bleus) et le module ajusté (tirés roses).

Tout d'abord on peut noter sur la Figure 75 que les données pour le module issu du modèle précédent est très proche des données expérimentales, ce qui montre que le modèle est cohérent. De plus en ajustant les paramètres il est possible d'obtenir une courbe (tirés roses) qui est très proches de la courbe expérimentale (trait plein violet). Grâce à cela on détermine les paramètres de l'expérience :

$$\begin{cases} E_p = 4000 Pa \\ r = 200 \\ \tau = 10^{23} s \\ m = 0,09 \end{cases}$$

On remplace alors dans les expressions du module ( $E(t)$ ) et de la complaisance  $J(t)$  les anciens paramètres par les nouveaux :

$$J(t) = 1 - \frac{200}{1 + 200} \frac{1}{1 + (t/10^{23})^{0,09}} \quad (IV-43)$$

$$E(t) = 1 + \frac{200}{1 + (1 + 200)(t/10^{23})^{0,09}} \quad (IV-44)$$

Et à l'aide de l'équation (IV-18) on obtient l'évolution de la recouvrance relative avec les paramètres expérimentaux présentée dans la Figure 76a. La Figure 76 présente la comparaison de la recouvrance relative entre les résultats issus du modèle (a.) et les résultats expérimentaux (b.). Pour le modèle les différents temps de maintien en compression sont  $10^{-6} s$  (noir),  $10^{-2} s$

(vert),  $10^2$  s (rouge) et  $10^6$  s (bleu). Pour les données expérimentales les temps de maintien sont  $10^4$  s (gris),  $10^3$  s (vert),  $10^2$  s (rouge) et 8 s (noir).

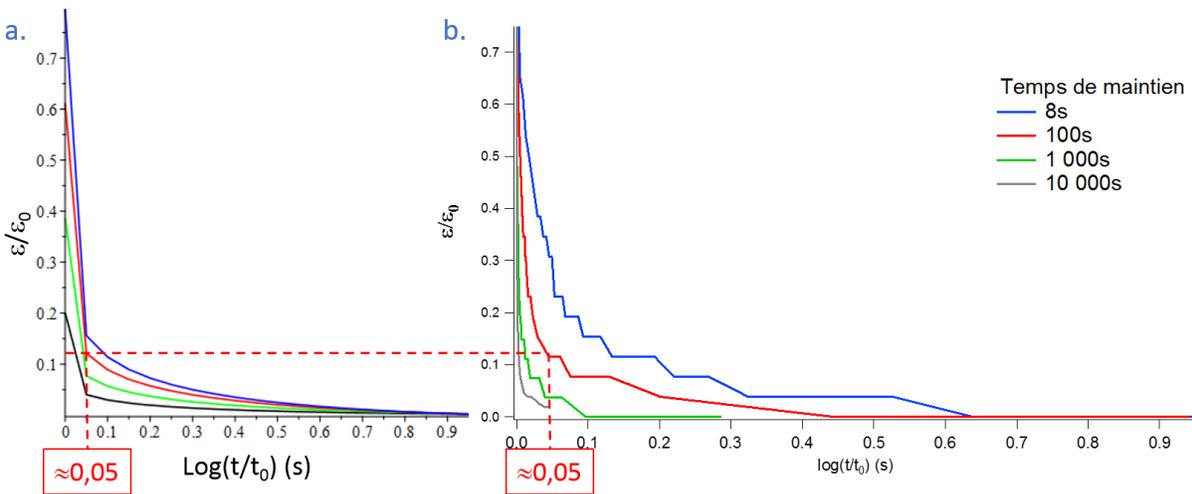


Figure 76 : Recouvrance relative à la déformation initiale pour  $m=0,1$ ,  $r=200$  et  $\tau=10^{23}$  s (a.) pour différents temps de maintien en compression :  $10^{-6}$  s (noir),  $10^{-2}$  s (vert),  $10^2$  s (rouge) et  $10^6$  s (bleu) pour le modèle (b.) et pour des temps de maintien de 8 s (noir),  $10^2$  s (rouge),  $10^3$  s (vert) et  $10^4$  s (gris) pour les données expérimentales. Les abscisses représentent le logarithme du rapport entre le temps d'observation  $t$  et le temps de maintien  $t_0$ .

Il est possible de comparer les courbes rouges de la recouvrance relative pour le modèle et pour l'expérience car le temps de maintien est de 100 secondes dans les deux cas. On constate que l'allure est la même et les déformations relatives sont très proches pour des même temps d'observation. La faible précision des résultats expérimentaux empêche une comparaison rigoureuse des valeurs mais la correspondance est néanmoins correcte. Le modèle cohérent, déterminé au paragraphe précédent (Modèle de Zener fractionnaire), semble être adapté à la prédiction de la recouvrance de nos mousses élastomères polyHIPes.

Afin de valider le modèle il faudrait pouvoir réaliser d'autres essais de recouvrances sur des temps beaucoup plus longs pour éprouver le modèle.

## 6. Conclusion

Dans cette seconde partie du chapitre nous avons pu étudier la réponse mécanique de nos mousses élastomères en fonction de trois paramètres physique : la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) de la matrice, le taux de réticulation et le diamètre des pores de la mousse. La réponse mécanique a été étudiée à travers le module élastique apparent, l'énergie dissipée (définie comme le rapport de la différence de l'énergie appliquée et de l'énergie restituée sur l'énergie appliquée cf. paragraphe 3-Etude de la dissipation) et la recouvrance des mousses. Les caractérisations mécaniques ont été réalisées à l'aide d'essais de compression.

Une expression du module élastique apparent des mousses  $E^*$  a été donnée dans le premier chapitre par Gibson et Ashby selon l'équation (IV-6) :  $E^* \propto E_s \frac{t^4}{l^4}$ . ' $t$ ' représente l'épaisseur d'une arête de pore et ' $l$ ' sa longueur. Les paramètres de  $T_g$  et de taux de réticulation sont directement liés à la valeur du module de la matrice  $E_s$  donc logiquement une dépendance du module a été observée. Plus un polymère a une  $T_g$  faible, plus le module diminue et plus le taux de réticulation augmente plus le module augmente.

Pour les élastomères en masse le module du polymère est inversement proportionnel à celui de la masse entre nœuds de réticulation (équation (IV-7)). Cette relation de proportionnalité n'est pas retrouvée pour nos polyHIPes élastomères. Ceci peut s'expliquer en partie par la présence d'un facteur de structure (présence d'une porosité importante) qui modifie le comportement mécanique de la mousse.

Le diamètre de pores (comparable à ' $l$ ' dans la loi d'échelle de Gibson et Ashby (IV-7)) est un paramètre qui n'intervient pas dans le module de la matrice polymère  $E_s$ . Il est donc nécessaire de le comparer à un paramètre donnant accès à une autre dimension. Il a alors été étudié en regard de la densité qui nous donne une idée de l'évolution de l'épaisseur des parois (comparable à ' $t$ ' dans l'équation (IV-7)). A densité constante le rapport  $t/l$  n'évolue pas et expérimentalement les modules sont constants quel que soit le diamètre des pores. La loi d'échelle est donc confirmée à densité constante. En revanche lorsque la densité varie, il n'est pas possible de prédire l'évolution du rapport  $t/l$  et donc il n'est pas possible de conclure.

Le deuxième paramètre mécanique qui a été étudié est l'énergie dissipée. Elle est très dépendante de l'état (vitreux ou caoutchoutique) dans lequel se trouve l'échantillon. Pour nos échantillons élastomères, l'augmentation de la température de transition vitreuse s'accompagne d'une diminution de l'énergie dissipée. De même une augmentation du diamètre de pores (à densité constante) engendre une diminution de l'énergie dissipée. Nous n'avons pas trouvé de relation liant ces paramètres à l'énergie de dissipation.

Lorsque le taux de réticulation augmente, l'énergie dissipée augmente. L'étude du lien entre l'énergie dissipée ( $E_d$ ) et la masse entre nœud de réticulation ( $M_c$ ) nous a permis de mettre en évidence une relation de proportionnalité.

Lors de la phase de recouvrance à la fin des essais de compression, les polyHIPes ne reviennent pas instantanément à leur position d'origine. Nous avons étudié la recouvrance pour différents temps de maintien à déformation imposée. Le temps de maintien n'a pas d'influence sur le taux de recouvrance de la mousse, en revanche il modifie la vitesse de recouvrance. En effet, plus le temps de maintien augmente, plus la mousse met du temps pour recouvrir sa position d'origine. L'effet du taux de réticulation sur le taux de recouvrance est peu clair. Il semble que, quel que soit le taux de réticulation, le taux de recouvrance atteint toujours 100%. En revanche il apparaît clairement qu'il influence directement la vitesse de recouvrance. On a déterminé une relation de proportionnalité entre le temps de maintien ( $\tau$ ) et la masse entre nœuds de réticulation :  $\tau \propto M_c$ .

Le diamètre des pores (à densité constante) joue un rôle très important sur la recouvrance des mousses. Une augmentation du diamètre des pores entraîne une augmentation de la vitesse de recouvrance. D'autre part, on a déterminé que plus le diamètre de pores diminue, plus le taux de recouvrance diminue. D'autre part, lorsque le temps de maintien est supérieur à plusieurs milliers de secondes, alors en deçà d'une certaine taille (3-4  $\mu\text{m}$ ), la mousse semble ne pas pouvoir recouvrir sa forme d'origine.

Une expression simplifiée du module élastique (équation (IV-41)) et de la complaisance (équation (IV-40)) pour nos matériaux a été déterminée à partir du modèle de Zener fractionnaire. Elles permettent de prédire de manière cohérente la recouvrance des matériaux après une compression à déformation imposée à partir de l'analyse de relaxation du module élastique pendant la phase de compression.

1. Cégliá, Gaétane, C. Elaboration et caractérisation de matériaux polymères poreux modèles à base d'émulsions contrôlées. (Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2001).
2. Ceglia, G. *et al.* Formulation and mechanical properties of emulsion-based model polymer foams. *Eur. Phys. J. E* **35**, (2012).
3. Ceglia, G., Merlin, A., Viot, P., Schmitt, V. & Mondain-Monval, O. Porous materials with tunable mechanical properties. *J. Porous Mater.* **21**, 903–912 (2014).
4. Maheo, L. *et al.* Elastic behavior of multi-scale, open-cell foams. *Compos. Part B Eng.* **44**, 172–183 (2013).
5. Brun, N., Ungureanu, S., Deleuze, H. & Backov, R. Hybrid foams, colloids and beyond: From design to applications. *Chem Soc Rev* **40**, 771–788 (2011).
6. Youssef, S. Etude par tomographie X et modélisation par éléments finis du comportement mécanique des mousses solides. (Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2004).
7. Zhang, Y. X. & Wang, B. L. Theoretical analysis of thermal shock resistance of ceramic foam coatings. *Mech. Compos. Mater.* **52**, 773–780 (2017).
8. He, X., Zhang, Y. Z., Mansell, J. P. & Su, B. Zirconia toughened alumina ceramic foams for potential bone graft applications: fabrication, bioactivation, and cellular responses. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **19**, 2743–2749 (2008).
9. Nommeots-Nomm, A. *et al.* Highly degradable porous melt-derived bioactive glass foam scaffolds for bone regeneration. *Acta Biomater.* **57**, 449–461 (2017).
10. Mills, N. J. & Zhu, H. X. The high strain compression of closed-cell polymer foams. *J. Mech. Phys. Solids* **47**, 669–695 (1999).
11. Liu, C. *et al.* Multifractal analysis of the fracture surfaces of foamed polypropylene/polyethylene blends. *Appl. Surf. Sci.* **255**, 4239–4245 (2009).
12. Gibson, L. J. & Ashby, M. F. *Cellular solids: structure and properties*. (Cambridge Univ. Press, 2001).
13. *Handbook of polymeric foams and foam technology*. (Hanser [u.a.], 2004).
14. Lee, M. N. & Mohraz, A. Bicontinuous Macroporous Materials from Bijel Templates. *Adv. Mater.* **22**, 4836–4841 (2010).
15. Han, S., Sohn, K. & Hyeon, T. Fabrication of New Nanoporous Carbons through Silica Templates and Their Application to the Adsorption of Bulky Dyes. *Chem. Mater.* **12**, 3337–3341 (2000).
16. Kovačič, S., Ferk, G., Drogenik, M. & Krajnc, P. Nanocomposite polyHIPes with magnetic nanoparticles: Preparation and heating effect. *React. Funct. Polym.* **72**, 955–961 (2012).
17. Mabile, C. *et al.* Rheological and Shearing Conditions for the Preparation of Monodisperse Emulsions. *Langmuir* **16**, 422–429 (2000).
18. Quell, A., Elsing, J., Drenckhan, W. & Stubenrauch, C. Monodisperse Polystyrene Foams via Microfluidics - A Novel Templating Route: Monodisperse Polystyrene Foams via Microfluidics. *Adv. Eng. Mater.* **17**, 604–609 (2015).
19. Bartl, H. & Von Bonin, W. *Makromol Chem* **57**, 74–95 (1962).
20. Ruckenstein, E. & Kim, K.-J. Polymerization in gel-like emulsions. *J. Appl. Polym. Sci.* **36**, 907–923 (1988).

21. Vílchez, S., Pérez-Carrillo, L. A., Miras, J., Solans, C. & Esquena, J. Oil-in-Alcohol Highly Concentrated Emulsions as Templates for the Preparation of Macroporous Materials. *Langmuir* **28**, 7614–7621 (2012).
22. Williams, J. M. & Wroblewski, D. A. Spatial distribution of the phases in water-in-oil emulsions. Open and closed microcellular foams from cross-linked polystyrene. *Langmuir* **4**, 656–662 (1988).
23. Silverstein, M. S. Emulsion-templated polymers: Contemporary contemplations. *Polymer* (2017). doi:10.1016/j.polymer.2017.07.046
24. Mercier, A., Deleuze, H. & Mondain-Monval, O. Preparation and functionalization of (vinyl)polystyrene polyHIPE®. *React. Funct. Polym.* **46**, 67–79 (2000).
25. Deleuze, H., Maillard, B. & Mondain-Monval, O. Development of a new ultraporous polymer as support in organic synthesis. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **12**, 1877–1880 (2002).
26. Busby, W., Cameron, N. R. & Jahoda, C. A. B. Emulsion-Derived Foams (PolyHIPEs) Containing Poly( $\epsilon$ -caprolactone) as Matrixes for Tissue Engineering. *Biomacromolecules* **2**, 154–164 (2001).
27. Moine, L., Deleuze, H. & Maillard, B. Preparation of high loading PolyHIPE monoliths as scavengers for organic chemistry. *Tetrahedron Lett.* **44**, 7813–7816 (2003).
28. Tebboth, M., Kogelbauer, A. & Bismarck, A. Highly permeable macroporous polymers via controlled agitation of emulsion templates. *Chem. Eng. Sci.* **137**, 786–795 (2015).
29. Quell, A., de Bergolis, B., Drenckhan, W. & Stubenrauch, C. How the Locus of Initiation Influences the Morphology and the Pore Connectivity of a Monodisperse Polymer Foam. *Macromolecules* **49**, 5059–5067 (2016).
30. Yao, C. *et al.* A novel glycidyl methacrylate-based monolith with sub-micron skeletons and well-defined macropores. *J Mater Chem* **19**, 767–772 (2009).
31. Cameron, N. R. & Barbetta, A. The influence of porogen type on the porosity, surface area and morphology of poly(divinylbenzene) PolyHIPE foams. *J. Mater. Chem.* **10**, 2466–2471 (2000).
32. Hainey, P., Huxham, I. M., Rowatt, B., Sherrington, D. C. & Tetley, L. Synthesis and ultrastructural studies of styrene-divinylbenzene Polyhipe polymers. *Macromolecules* **24**, 117–121 (1991).
33. Williams, J. M. High internal phase water-in-oil emulsions: influence of surfactants and cosurfactants on emulsion stability and foam quality. *Langmuir* **7**, 1370–1377 (1991).
34. Huš, S. & Krajnc, P. PolyHIPEs from Methyl methacrylate: Hierarchically structured microcellular polymers with exceptional mechanical properties. *Polymer* **55**, 4420–4424 (2014).
35. Binks, B. P. & Lumsdon, S. O. Influence of Particle Wettability on the Type and Stability of Surfactant-Free Emulsions <sup>†</sup>. *Langmuir* **16**, 8622–8631 (2000).
36. Binks, B. P. & Lumsdon, S. O. Transitional Phase Inversion of Solid-Stabilized Emulsions Using Particle Mixtures. *Langmuir* **16**, 3748–3756 (2000).
37. Binks, B. P. & Lumsdon, S. O. Catastrophic Phase Inversion of Water-in-Oil Emulsions Stabilized by Hydrophobic Silica. *Langmuir* **16**, 2539–2547 (2000).
38. Kimmins, S. D. & Cameron, N. R. Functional Porous Polymers by Emulsion Templating: Recent Advances. *Adv. Funct. Mater.* **21**, 211–225 (2011).

39. Silverstein, M. S. PolyHIPEs: Recent advances in emulsion-templated porous polymers. *Prog. Polym. Sci.* **39**, 199–234 (2014).
40. Zhang, S., Zhu, Y., Hua, Y., Jegat, C. & Chen, J. Stability of surfactant-free high internal phase emulsions and its tailoring morphology of porous polymers based on the emulsions. *Polymer* **52**, 4881–4890 (2011).
41. Ikem, V. O., Menner, A., Horozov, T. S. & Bismarck, A. Highly Permeable Macroporous Polymers Synthesized from Pickering Medium and High Internal Phase Emulsion Templates. *Adv. Mater.* **22**, 3588–3592 (2010).
42. Barby, D. & Haq, Z. Un substrat portant un matériel poreux polymérique. (1983).
43. Williams, J. M., Gray, A. J. & Wilkerson, M. H. Emulsion stability and rigid foams from styrene or divinylbenzene water-in-oil emulsions. *Langmuir* **6**, 437–444 (1990).
44. Cameron, N. R. High internal phase emulsion templating as a route to well-defined porous polymers. *Polymer* **46**, 1439–1449 (2005).
45. Sevšek, U., Brus, J., Jeřábek, K. & Krajnc, P. Post polymerisation hypercrosslinking of styrene/divinylbenzene poly(HIPE)s: Creating micropores within macroporous polymer. *Polymer* **55**, 410–415 (2014).
46. Krajnc, P., Štefanec, D., Brown, J. F. & Cameron, N. R. Aryl acrylate based high-internal-phase emulsions as precursors for reactive monolithic polymer supports. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **43**, 296–303 (2005).
47. Cameron, N. R. & Sherrington, D. C. Preparation and glass transition temperatures of elastomeric PolyHIPE materials. *J. Mater. Chem.* **7**, 2209–2212 (1997).
48. Yu, H. *et al.* Synthesis and characterization of poly (n-butyl acrylate)-poly (methyl methacrylate) latex interpenetrating polymer networks by radiation-induced seeded emulsion polymerization. *Radiat. Phys. Chem.* **76**, 1746–1750 (2007).
49. *Physical properties of polymers handbook*. (Springer, 2006).
50. Jerenec, S. *et al.* Glycidyl methacrylate and ethylhexyl acrylate based polyHIPE monoliths: Morphological, mechanical and chromatographic properties. *React. Funct. Polym.* **78**, 32–37 (2014).
51. Zhou, S., Bismarck, A. & Steinke, J. H. G. Interconnected macroporous glycidyl methacrylate-grafted dextran hydrogels synthesised from hydroxyapatite nanoparticle stabilised high internal phase emulsion templates. *J. Mater. Chem.* **22**, 18824 (2012).
52. Paljevac, M., Jeřábek, K. & Krajnc, P. Crosslinked Poly(2-Hydroxyethyl Methacrylate) by Emulsion Templating: Influence of Crosslinker on Microcellular Structure. *J. Polym. Environ.* **20**, 1095–1102 (2012).
53. Kulygin, O. & Silverstein, M. S. Porous poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels synthesized within high internal phase emulsions. *Soft Matter* **3**, 1525 (2007).
54. Wang, W., Li, K., Wang, P., Hao, S. & Gong, J. Effect of interfacial dilational rheology on the breakage of dispersed droplets in a dilute oil–water emulsion. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **441**, 43–50 (2014).
55. Kovalenko, A., Zimny, K., Mascaro, B., Brunet, T. & Mondain-Monval, O. Tailoring of the porous structure of soft emulsion-templated polymer materials. *Soft Matter* **12**, 5154–5163 (2016).

56. Esmailzadeh, M., Danesh Manesh, H. & Zebarjad, S. M. Fabrication and characterization of functional graded polyurethane foam (FGPUF). *Polym. Adv. Technol.* (2017). doi:10.1002/pat.4100
57. Szycher, M. *Szycher's handbook of polyurethanes*. (CRC Press, 2013).
58. Boukrim, A. Mousses de polyuréthane à l'eau. (Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2011).
59. Bandarian, M., Shojaei, A. & Rashidi, A. M. Thermal, mechanical and acoustic damping properties of flexible open-cell polyurethane/multi-walled carbon nanotube foams: effect of surface functionality of nanotubes. *Polym. Int.* **60**, 475–482 (2011).
60. Ben-Dor, G., Mazor, G., Igra, O., Sorek, S. & Onodera, H. Shock wave interaction with cellular materials: Part II: open cell foams; experimental and numerical results. *Shock Waves* **3**, 167–179 (1994).
61. Kinney, J. H., Marshall, G. W., Marshall, S. J. & Haupt, D. L. Three-dimensional imaging of large compressive deformations in elastomeric foams. *J. Appl. Polym. Sci.* **80**, 1746–1755 (2001).
62. Verdejo, R. *et al.* Enhanced acoustic damping in flexible polyurethane foams filled with carbon nanotubes. *Compos. Sci. Technol.* **69**, 1564–1569 (2009).
63. Hartley, K. R. New Silicone Foam Enhances High-Performance Fabrics. *J. Ind. Text.* **17**, 279–287 (1988).
64. *Mechanics of Composite and Multi-functional Materials, Volume 7*. (Springer International Publishing, 2016). doi:10.1007/978-3-319-21762-8
65. Giustiniani, A., Guégan, P., Marchand, M., Poulard, C. & Drenckhan, W. Generation of Silicone Poly-HIPEs with Controlled Pore Sizes via Reactive Emulsion Stabilization. *Macromol. Rapid Commun.* **37**, 1527–1532 (2016).
66. Yang, L. M. & Shim, V. P. W. A visco-hyperelastic constitutive description of elastomeric foam. *Int. J. Impact Eng.* **30**, 1099–1110 (2004).
67. Depardieu, M., Kinadjian, N. & Backov, R. Integrative Chemistry: Advanced functional cellular materials bearing multiscale porosity. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **224**, 1655–1668 (2015).
68. Asano, I., So, S. & Lodge, T. P. Location and Influence of Added Block Copolymers on the Droplet Size in Oil-in-Oil Emulsions. *Langmuir* **31**, 7488–7495 (2015).
69. Aydin, D. & Kizilel, S. Water-in-Water Emulsion Based Synthesis of Hydrogel Nanospheres with Tunable Release Kinetics. *JOM* (2016). doi:10.1007/s11837-016-1969-z
70. Lissant, K. . The geometry of high-internal-phase-ratio emulsions. *J. Colloid Interface Sci.* **22**, 462–468 (1966).
71. Dickinson, E. *An introduction to food colloids*. (Oxford University Press, 1992).
72. *Emulsion science and technology*. (Wiley-VCH, 2009).
73. *Food colloids: fundamentals of formulation*. (Royal Society of Chemistry, 2001).
74. Kabalnov, A. ., Makarov, K. ., Pertzov, A. . & Shchukin, E. . Ostwald ripening in emulsions. *J. Colloid Interface Sci.* **138**, 98–104 (1990).
75. Griffin, W. C. Classification of surface-active agents by 'HLB'. *J. Soc. Cos. Chem.* **5**, 311–326 (1949).
76. Kent, P. & Saunders, B. R. The Role of Added Electrolyte in the Stabilization of Inverse Emulsions. *J. Colloid Interface Sci.* **242**, 437–442 (2001).
77. Israelachvili, J. N. *Intermolecular and surface forces*. (Academic Press, 2011).

78. Kizling, J. & Kronberg, B. On the formation and stability of concentrated water-in-oil emulsions, aphrons. *Colloids Surf.* **50**, 131–140 (1990).
79. Aronson, M. P. & Petko, M. F. Highly Concentrated Water-in-Oil Emulsions: Influence of Electrolyte on Their Properties and Stability. *J. Colloid Interface Sci.* **159**, 134–149 (1993).
80. Hauser, E. A. & Perry, E. Emulsion Polymerization of Styrene. *J. Phys. Colloid Chem.* **52**, 1175–1186 (1948).
81. Smith, W. V. The Kinetics of Styrene Emulsion Polymerization <sup>1a</sup>. *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 3695–3702 (1948).
82. Pulko, I. & Krajnc, P. High Internal Phase Emulsion Templating - A Path To Hierarchically Porous Functional Polymers. *Macromol. Rapid Commun.* **33**, 1731–1746 (2012).
83. Abbasian, Z. & Moghbeli, M. R. Open porous emulsion-templated monoliths: Effect of the emulsion preparation conditions on the foam microstructure and properties. *J. Appl. Polym. Sci.* n/a-n/a (2009). doi:10.1002/app.31438
84. Krajnc, P., Leber, N., Štefanec, D., Kontrec, S. & Podgornik, A. Preparation and characterisation of poly(high internal phase emulsion) methacrylate monoliths and their application as separation media. *J. Chromatogr. A* **1065**, 69–73 (2005).
85. Jiang, Q., Menner, A. & Bismarck, A. Emulsion-templated macroporous polymer/polymer composites with switchable stiffness. *Pure Appl. Chem.* **86**, (2014).
86. Iba, H., Nishikawa, Y. & Urayama, K. Nonlinear stress-strain behavior of elastomer foams investigated by various types of deformation. *Polymer* **83**, 190–198 (2016).
87. Gong, L. & Kyriakides, S. On the Crushing Stress of Open Cell Foams. *J. Appl. Mech.* **73**, 807 (2006).
88. Romero, P. A., Zheng, S. F. & Cuitiño, A. M. Modeling the dynamic response of visco-elastic open-cell foams. *J. Mech. Phys. Solids* **56**, 1916–1943 (2008).
89. Gaitanaros, S., Kyriakides, S. & Kraynik, A. M. On the crushing response of random open-cell foams. *Int. J. Solids Struct.* **49**, 2733–2743 (2012).
90. Pampolini, G. & Del Piero, G. Strain localization in open-cell polyurethane foams: Experiments and theoretical model. *J. Mech. Mater. Struct.* **3**, 969–981 (2008).
91. Gioia, G., Wang, Y. & Cuitino, A. M. The energetics of heterogeneous deformation in open-cell solid foams. *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **457**, 1079–1096 (2001).
92. Lakes, R., Rosakis, P. & Ruina, A. Microbuckling instability in elastomeric cellular solids. *J. Mater. Sci.* **28**, 4667–4672 (1993).
93. Treloar, L. *The physics of rubber elasticity*. (Oxford University Press, 1975).
94. Mabile, C. *et al.* Rheological and Shearing Conditions for the Preparation of Monodisperse Emulsions. *Langmuir* **16**, 422–429 (2000).
95. Martin, G., Barris, C., Cassagnau, P., Sonntag, P. & Garois, N. Viscoelasticity of randomly crosslinked EPDM networks. *Polymer* **49**, 1892–1901 (2008).
96. Curro, J. G. & Pincus, P. A theoretical basis for viscoelastic relaxation of elastomers in the long-time limit. *Macromolecules* **16**, 559–562 (1983).

## Chapitre 5. Conclusion

Les matériaux poreux sont omniprésents dans notre société à cause de leurs propriétés mécaniques (faible densité, module d'Young, résistance à la compression ou encore leur conductivité thermique). Ils sont utilisés dans un grand nombre d'applications dans lesquelles les industriels adaptent leurs propriétés pour leurs besoins spécifiques. Cette souplesse d'utilisation vient surtout des nombreux degrés de liberté offerts, à la fois par la nature physico-chimique du matériau et par son architecture mésoscopique.

Bien que très présent, la compréhension de leur comportement mécanique reste encore très incomplète. En effet s'il existe beaucoup d'études empiriques sur le lien entre les propriétés mécaniques (essentiellement évaluées par le module d'Young) et la structure mésoscopique ou la nature physico-chimique de la mousse, aucune ne présente, à notre connaissance, de résultats rigoureux décrivant les effets de structure et de nature. De même les très nombreuses études par simulation ne parviennent qu'à des descriptions imparfaites : l'utilisation de systèmes modèles ne reflète pas la complexité structurale des matériaux poreux réels. Enfin la majorité des études concernent des mousses à matrice rigide et très peu présentent des résultats pour des mousses élastomères.

Cette thèse s'inscrit dans la démarche d'améliorer la compréhension du comportement des mousses élastomères en différenciant clairement les effets de structure mésoscopique de la mousse et de nature physico-chimique de la matrice. Nous avons ainsi cherché à contrôler indépendamment : la température de transition vitreuse  $T_g$  et le taux de réticulation de l'élastomère ainsi que le diamètre de pore ( $d_p$ ).

Afin de synthétiser des matériaux bien définis en terme de structure et de nature physico-chimique nous avons choisi la méthode de synthèse par 'template' d'émulsion hautement concentrée HIPE. Parmi toutes les techniques elle permet de faire varier indépendamment tous les paramètres de l'émulsion et ainsi de modifier à convenance la nature et la structure de la mousse finale formée. Grâce à cela nous avons pu modifier la nature de la matrice en utilisant différents monomères : des méthacrylates à longues chaînes alkyles (butyle, dodécyle et octadécyle), permettant d'obtenir des mousses élastomères avec différentes températures de transition vitreuse. Nous avons également pu contrôler le taux de réticulation en jouant sur la nature du réticulant et sur sa concentration. Enfin en ajustant les caractéristiques de l'émulsion (pourcentage de phase dispersée (de 75 à 85 vol%) et taux de tensioactif (de 10 à 20 mol%)) nous avons pu réussir à fixer, dans une certaine mesure, la structure des mousses à travers son diamètre de gouttes (compris entre 2 et 10  $\mu\text{m}$ ).

Après l'étape d'émulsification et de polymérisation/réticulation les mousses solides polymères (polyHIPEs) obtenues ont été caractérisées en microscopie électronique à balayage pour déterminer leur diamètre de pores. Ainsi on a pu mettre en évidence le lien entre le diamètre des gouttes des HIPEs et le diamètre des pores des polyHIPEs correspondant, confirmant, sur notre

système, les résultats obtenus par l'équipe de V. Schmitt<sup>1-4</sup>. Quel que soit le paramètre chimique modifié il y a une bonne correspondance entre le diamètre des gouttes et le diamètre des pores attestant d'une structure poreuse que l'on peut contrôler à façon en contrôlant l'émulsion de départ. Dans le cas particulier du monomère MAC<sub>18</sub>, nous avons obtenu un léger écart entre le diamètre de goutte et le diamètre de pore probablement dû à un phénomène de coalescence pendant la polymérisation.

Nous avons aussi obtenus un ensemble de matériaux poreux modèles avec trois paramètres physiques différents : la température de transition vitreuse, le taux de réticulation et le diamètre des pores. Ainsi les effets de structure mésoscopique et de nature physico-chimique seront bien décorrélés pour l'étude de la réponse mécanique.

Au cours de la synthèse de ces mousses, un phénomène d'effondrement a été observé dans un cas particulier. On a constaté en effet que le volume des échantillons de faible module élastique se rétrécissait au cours du séchage (élimination de la phase continue aqueuse). Ce comportement s'accompagne d'un blanchissement du matériau. Nous avons attribué cet effort à une structure des pores sous l'action de forces capillaires.

Le module élastique des mousses a été étudié par rapport aux prévisions en loi d'échelle de Gibson et Ashby. Si nous avons pu vérifier ce modèle dans ses grandes lignes, nos résultats montrent aussi certaines réponses inattendues. En effet, certains échantillons montrent une forte hystérésis lors d'expériences de compression-décompression et peuvent parfois présenter une déformation résiduelle après une phase de compression. Ce comportement peut vraisemblablement être attribué au régime de fortes déformations locales dans lequel se trouvent les parois de la mousse, même sous une déformation macroscopique modérée.

Enfin dans le cas où la déformation résiduelle est négligeable, nous avons pu rendre compte des évolutions temporelles mesurées au cours d'une expérience de compression-recouvrance à l'aide d'un modèle de Zener généralisé.

Finalement, cette thèse a permis de mettre au point une méthode de synthèse de mousses élastomères avec des caractéristiques contrôlées et aussi de mieux appréhender le comportement des mousses élastomères. Cependant elle soulève aussi de nombreuses questions. Le phénomène d'effondrement observé est peu discuté dans la littérature. Une étude plus quantitative devrait permettre de prévoir les gammes de modules au-delà desquelles les mousses ne seraient pas affectées par ce phénomène. Elle pourrait servir de base à la modélisation de ce phénomène élasto-capillaire.

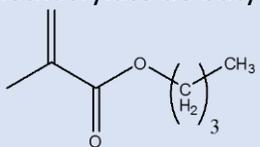
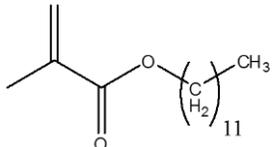
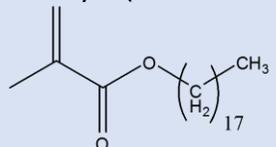
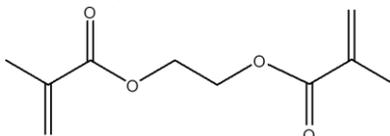
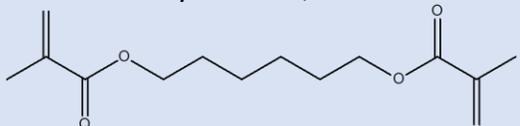
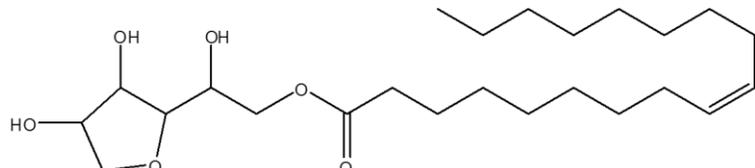
Il paraît enfin nécessaire de mieux comprendre le comportement hystérétique des matériaux synthétisés. Les mécanismes de dissipation mis en jeu restent pour l'instant obscurs.

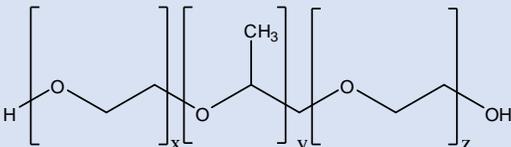
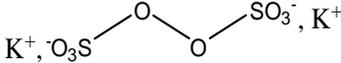
## Chapitre 6. Annexes

## I. Annexe I-1 : Présentation des formulations

## 1. Les réactifs

Tableau 25 : Noms et formules semi-développées des composés chimiques utilisés.

Réactif	Nom et formule de réactif	
<u>Monomère 1 : MAC<sub>4</sub></u>	Méthacrylate de butyle 	
<u>Monomère 2 : MAC<sub>12</sub></u>	Méthacrylate de dodécyle (ou méthacrylate de lauryle) 	
<u>Monomère 3 : MAC<sub>18</sub></u>	Méthacrylate d'octadécyle (ou méthacrylate de stéaryle) 	
<u>Réticulant 1 : EGDMA</u>	Diméthacrylate de 1,2-Ethanediol 	
<u>Réticulant 2 : HDDMA</u>	Diméthacrylate de 1,6-hexanediol 	
<u>Tensioactif : Span 80</u>	Sorbitan monooléate 	
<u>Tensioactif polymère : PEL 31</u>	Polyéthylèneglycol-polypropylèneglycol-polyéthylèneglycol	PEL 31 : x=z=11 / y=5
<u>Tensioactif polymère : PEL 81</u>		PEL 81 : x=z=35 / y=5

<p>Tensioactif polymère : <u>PEL 121</u></p>	<p>(PEG-PPG-PEG = PEL)</p> 	<p>PEL 121 : x=z=57 / y=5</p>
<p>Amorceur : KPS</p>	<p>Persulfate de potassium</p> 	
<p>Sel : CaCl<sub>2</sub></p>	<p>Chlorure de calcium dihydraté CaCl<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O</p>	

Le Tableau 25 présente le nom et la formule des composés chimiques utilisés pour la formulation des émulsions concentrées.

Les monomères 1 et 2, les réticulants 1 et 2, le tensioactif et l'amorceur proviennent de Sigma-Aldrich. Le Chlorure de Calcium dihydraté provient de Normapur. Le tensioactif, l'amorceur et le sel sont utilisés tels quel. Les monomères et réticulants sont passés sur une colonne avec de l'oxyde d'alumine activée basique pour retirer leur stabilisant (l'hydroquinone et l'hydroquinone de monométhyle éther).

Pour chaque émulsion préparée, le volume total de l'émulsion est de 100 mL et les volumes de chaque phase sont fixés. Pour la plupart des émulsions concentrées (excepté pour les émulsions à 75 et 85%) le volume de la phase dispersée a été fixé à 80% par rapport au volume total de la préparation, le volume de la phase continue est lui fixé à 20%. Les quantités de chaque composé sont exprimées en pourcentage molaire par rapport au monomère considéré dans chaque émulsion. Les gammes pour chaque composé sont précisées dans le Tableau 26 :

Tableau 26 : Quantités molaires de chaque constituant, déterminées pour les différentes synthèses.

Type de composé	X : Rapport molaire « composé/monomère » (en mol%)
Monomère	X = 1
Réticulant	2 < X < 25
Tensioactif	10 < X < 20
Amorceur	X = 1
Sel	X = 13

Pour chaque émulsion les quantités d'amorceur et de sel sont maintenues constantes. Les valeurs de 1 % (pour l'amorceur) et 13 % (pour le sel) ont été définies en regard de ce qui se fait dans la littérature. Les variations concernent soit la nature du monomère, soit la nature ou le pourcentage molaire de réticulant ou soit le pourcentage molaire de tensioactif.

## 2. Composition des formulations :

Le Tableau 27 résume les différentes émulsions formulées. Toutes les formulations présentées dans le Tableau 27 sont préparées avec 13mol% de sel CaCl<sub>2</sub> par rapport au monomère. De même la quantité d'amorceur est telle qu'elle représente toujours 1mol% de KPS par rapport au monomère.

*Tableau 27 : Composition des formulations listant le pourcentage volumique de phase interne par rapport au volume total de l'émulsion, la nature du monomère et celle du réticulant et le pourcentage molaire de réticulant et de tensioactif par rapport au monomère.*

$\Phi_{\text{Interne}}$ (vol%)	Nature monomère	Nature réticulant	Pourcentage de réticulant (mol%)	Pourcentage de tensioactif (mol%)
80	MAC <sub>12</sub>	HDDMA	20	15
80	MAC <sub>12</sub>	HDDMA	15	20
80	MAC <sub>12</sub>	HDDMA	15	15
80	MAC <sub>12</sub>	HDDMA	15	10
80	MAC <sub>12</sub>	HDDMA	10	15
80	MAC <sub>4</sub>	HDDMA	10	15
80	MAC <sub>4</sub>	HDDMA	20	15
80	MAC <sub>18</sub>	HDDMA	10	15
80	MAC <sub>18</sub>	HDDMA	20	15
75	MAC <sub>12</sub>	HDDMA	10	15
85	MAC <sub>12</sub>	HDDMA	10	15
80	MAC <sub>12</sub>	EGDMA	20	15
80	MAC <sub>12</sub>	EGDMA	15	15
80	MAC <sub>12</sub>	EGDMA	10	15

## II. Annexe I-2 : Procédé d'émulsification des HIPEs à base de méthacrylates d'alkyles (MAC<sub>4</sub>, MAC<sub>12</sub> et MAC<sub>18</sub>)

Dans cette partie les étapes d'émulsifications sont présentées en détail. Ce protocole est identique pour toutes les émulsions formulées.

### 1. Protocole expérimental :

- Préparation de la phase aqueuse : La phase aqueuse est préparée dans un ballon bicol de 100mL. On y introduit l'amorceur (persulfate de potassium KPS) ainsi que le sel (chlorure de calcium CaCl<sub>2</sub>) et on complète avec l'eau. On ajoute un barreau aimanté et on laisse agiter pour que les solides se dissolvent complètement.
- La phase organique est préparée dans un ballon tricol de 250mL. Le monomère, le réticulant et le tensioactif (Span80) y sont ajoutés (Figure 77b(B)). On fixe l'ampoule de coulée et on introduit la pale servant pour l'agitation mécanique et on laisse mélanger pour homogénéiser le tout selon schéma (Figure 77).
- Chacune des phases est dégazée par barbotage à l'azote pendant 10 minutes afin de retirer l'oxygène dissout.
- La phase aqueuse est introduite dans l'ampoule de coulée (Figure 77(A)) grâce à un capillaire sous azote (préalablement brûlé pour éviter toute trace de résidu).
- Afin d'éviter toute trace la re-dissolution d'oxygène pendant l'émulsification le système est maintenue sous flux d'azote (cf. Figure 77).
- La vitesse de la rotation de la pale est fixée à 150 tour/min pour toutes les expériences.
- La phase aqueuse est incorporée avec un goutte à goutte lent (environ 25gouttes/min) sous agitation mécanique.
- A la fin de l'ajout, on laisse l'émulsion s'homogénéiser pendant 1h sous azote à 150 tour/min.

La Figure 77 présente le montage pour former l'émulsion concentrée.

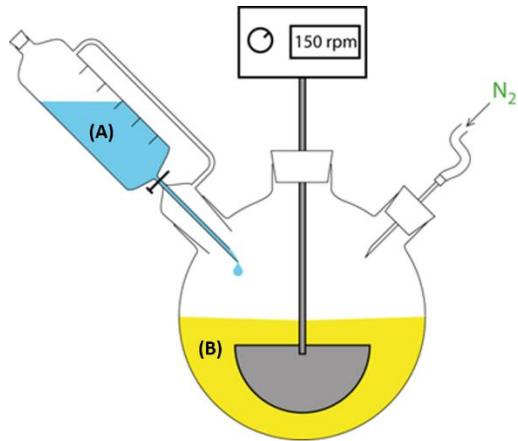


Figure 77 : Montage de l'émulsification sous atmosphère inerte. La phase aqueuse (A), est ajoutée goutte à goutte dans la phase organique (B) sous agitation mécanique.

## 2. Test de la goutte

Le type d'émulsion est vérifié grâce au « test de la goutte ». Une goutte d'émulsion est déposée dans un pilulier rempli d'eau ou rempli de dodécane. Si la goutte se dilue dans l'eau alors la phase continue est de l'eau et on a donc une émulsion directe. En revanche si la goutte reste dispersée alors la phase continue est la phase huileuse (organique) et on a donc une émulsion inverse. La Figure 78 présente une goutte d'émulsion (MAC<sub>12</sub> avec 15mol% d'HDDMA, 15mol% de Span 80 et 80 vol% de phase aqueuse) dispersée dans de l'eau distillée. Dans le cas présent la goutte reste dispersée donc on est en présence d'une émulsion inverse.

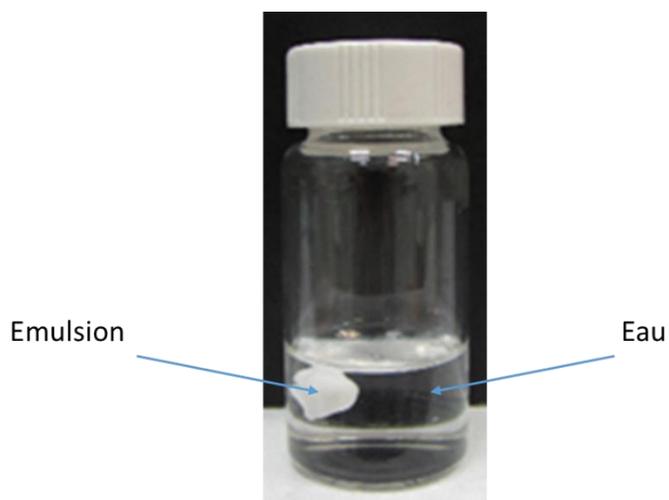


Figure 78 : Test de la goutte. Goutte d'émulsion de MAC<sub>12</sub> (avec 15 mol% d'HDDMA et 15 mol% de Span80) dispersée dans de l'eau distillée.

Cette émulsion est observée au microscope optique et passée en granulométrie laser afin de mesurer la taille des gouttes ( $d_g$ ) (voir Annexe II-1 : Techniques de caractérisations des HIPES).

### III. Annexe I-3 : La polymérisation radicalaire : passage de l'état liquide de HIPE à l'état solide de polyHIPE

A la fin de l'émulsification, l'émulsion concentré obtenu est figé par la polymérisation radicalaire des composés présents dans la phase continue à haute température. La méthode de polymérisation radicalaire conventionnelle se décompose en trois étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison. En parallèle de ces trois étapes une réticulation se produit menant à la création d'un réseau réticulé de notre matériau. Ces deux réactions se déroulent à 60°C pendant une durée de 7 jours.

#### 1. Etape 1 : l'amorçage

La première étape consiste à générer des radicaux libres qui viendront dans une seconde étape s'ajouter sur une molécule de monomère. Dans notre cas il s'agit d'un amorceur radicalaire thermique (KPS).

Lors de la génération de radicaux libres, on a une dissociation par rupture homolytique de la liaison covalente oxygène-oxygène (cf. Figure 79) :

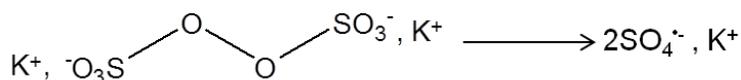


Figure 79 : Rupture homolytique de la liaison oxygène-oxygène du persulfate de potassium.

On obtient ainsi l'amorceur  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , qui est une espèce très réactive prête à réagir avec le monomère lors de l'étape d'amorçage (cf. Figure 78) :

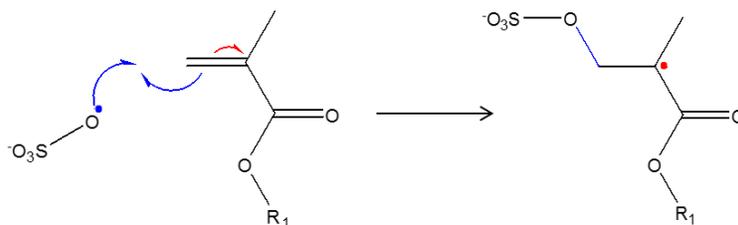


Figure 80 : Réaction d'initiation entre un radical libre et un monomère.

$\text{R}_1 = \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_{12}\text{H}_{25}$  ou  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ . Ainsi débute la chaîne en croissance terminée par radical qui va pouvoir réagir à nouveau avec d'autres monomères pour allonger la chaîne.

## 2. Etape 2 : la propagation

Elle correspond à la propagation du centre actif d'un radical vers une autre molécule de monomère qu'il incorpore. Il s'agit de la croissance de la chaîne par additions successives des monomères du milieu (cf. Figure 81).

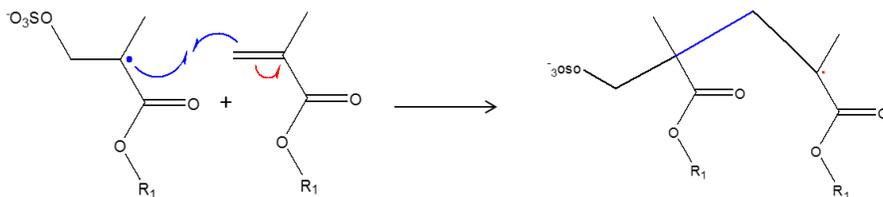


Figure 81 : Croissance de la chaîne polymère.

Les monomères s'additionnent préférentiellement en enchainement tête-à-queue. La Figure 82 présente l'équation générale de l'étape de propagation d'une chaîne polymère.

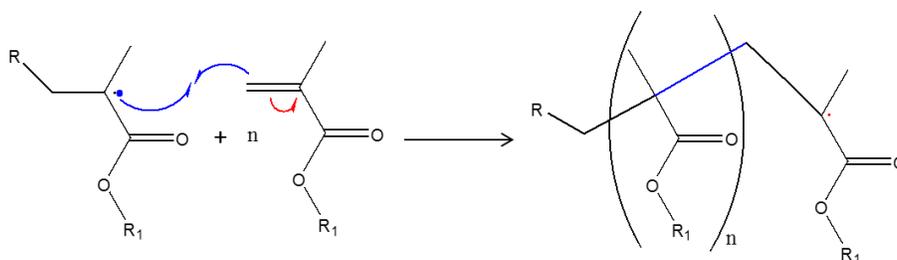


Figure 82 : Equation générale de croissance d'une chaîne polymère : propagation.

Avec  $R=SO_4^-$ .

## 3. Etape 3 : la terminaison

Cette étape correspond à la rencontre entre deux chaînes en croissance engendrant la fin de la croissance de la chaîne. On peut trouver deux cas de figure (cf. Figure 83 - Figure 84) :

- La dismutation :

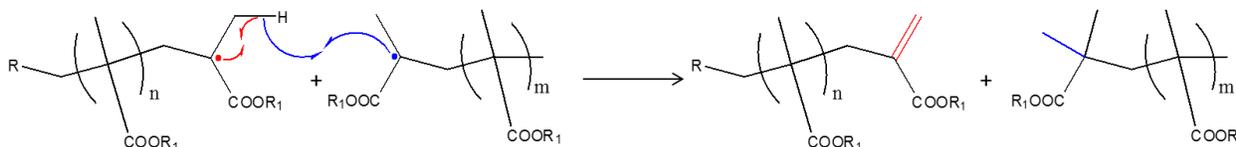


Figure 83 : Réaction de terminaison par dismutation de deux chaînes en croissance.

On forme ainsi deux chaînes de polymères dont les sites réactifs ont été éliminés. La polymérisation s'arrête pour ces chaînes qui sont stables.

- La combinaison :

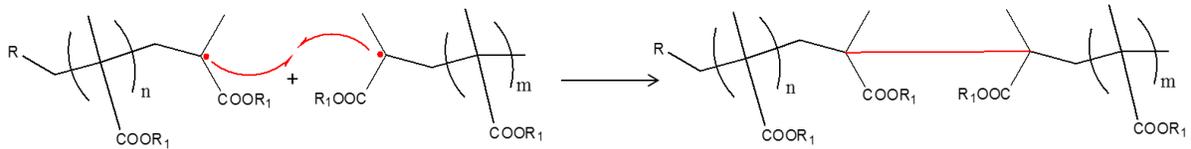


Figure 84 : Réaction de terminaison par couplage de deux chaînes en croissance.

Comme précédemment le site réactif a été détruit mais cette fois-ci une seule chaîne de polymère est créée.

- Le transfert d'atome :

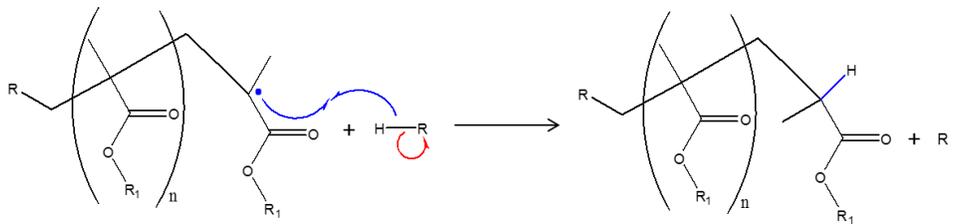


Figure 85 : Réaction de transfert de proton.

Parallèlement à ces réactions, il peut y avoir des réactions de transfert : la molécule R-H peut représenter dans notre cas une autre molécule de monomère, de réticulant ou même de tensioactif. R· est un radical qui peut à son tour réagir.

#### 4. La réticulation

En parallèle de la propagation et de la terminaison il y a aussi une réticulation qui se produit permettant de créer un réseau 3D.

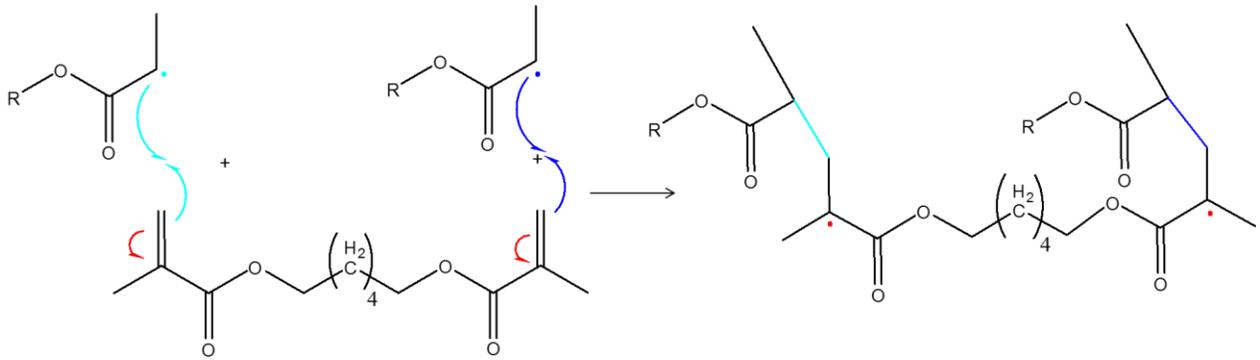


Figure 86 : Equation générale entre 2 chaîne polymères en croissance et une molécule de réticulant HDDMA.

La Figure 86 présente la réaction entre une molécule de HDDMA et des chaînes de polymères en croissance dans le milieu réactionnel formant une nouvelle chaîne avec 2 sites réactifs. On a alors réaction avec d'autres chaînes polymères en croissance ou monomères (Figure 87) pour former un nœud de réticulation.

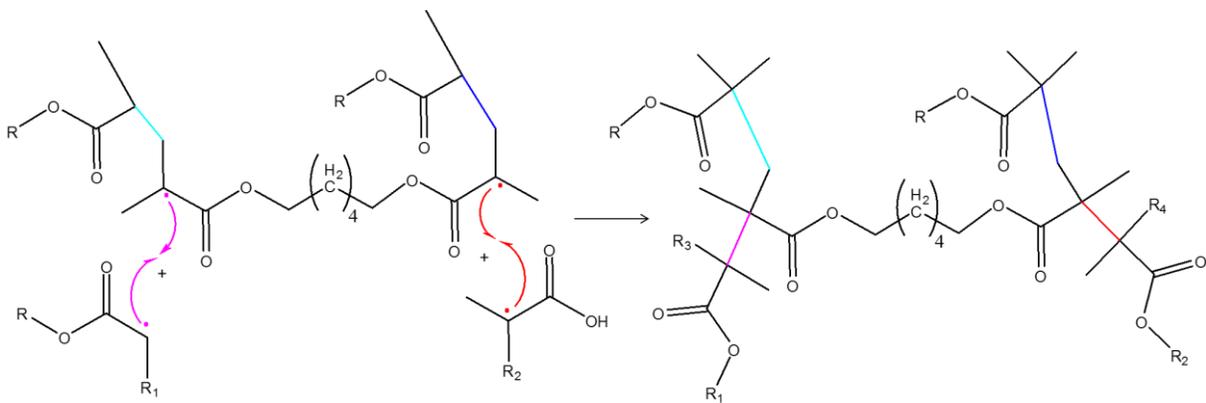


Figure 87 : Equation de création d'un nœud de réticulation de HDDMA.

#### IV. Annexe I-4 : Traitements post-polymérisation

Après polymérisation, le matériau obtenu est lavé successivement avec un mélange d'éthanol et d'acétate d'éthyle (proportion massique 50/50) pendant 24h puis avec de l'eau pendant 24h. Les lavages sont effectués dans un soxhlet.

Le matériau est ensuite séché sous vide par lyophilisation.

## V. Annexe II-1 : Techniques de caractérisations des HIPEs

### 1. Microscopie optique pour les émulsions

La microscopie optique permet d'observer l'émulsion concentrée formée. Elle nous permet ainsi de déterminer la taille des gouttes ainsi que la dispersion de taille dans notre système. Celle-ci est déterminée sur les images de microscopies optiques sur plus de 100 gouttes analysées. Le microscope utilisé (Olympus BX51WI) est équipé d'une caméra (Olympus U-CMAD3) permettant d'enregistrer les photos des émulsions.

L'émulsion est observée directement à la fin de l'étape d'émulsification. Une goutte d'émulsion concentrée est diluée dans 50 mL de dodécane pour une bonne observation. Pour observer les images on utilise les objectifs présentés dans le Tableau 28 :

Marque	Zoom	Grossissement final *
Olympus	10x	530
	20x	1050

Tableau 28 : Objectifs du microscope optique utilisés pour caractériser les émulsions.

Les images sont analysées avec Labview et traitées avec ImageJ. ImageJ permet de déterminer les diamètres des gouttes grâce à la longueur de segments dessinés d'une extrémité à l'autre des gouttes (segments bleus sur la Figure 88). La Figure 88 présente un exemple de photographie d'une émulsion diluée dans le dodécane. Dans notre étude les tailles moyennes des gouttes des émulsions sont comprises entre 1 et 80  $\mu\text{m}$ .

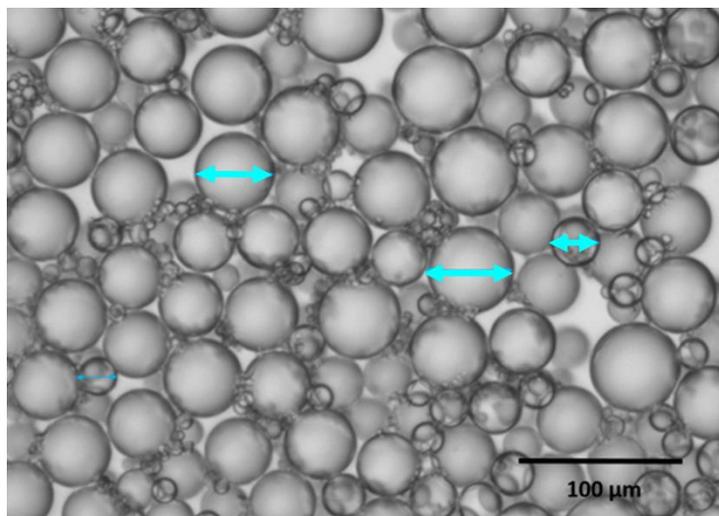


Figure 88 : HIPE diluée dans le dodécane de  $\text{MAC}_{12}$  contenant 80% volumique de phase interne. Les doubles flèches bleues montrent comment sont déterminés les diamètres pour chaque goutte sur ImageJ.

Les valeurs de tailles de gouttes reportées dans ce manuscrit sont une moyenne sur un minimum de 100 gouttes analysées.

## 2. Granulométrie laser

La granulométrie laser est une technique qui permet de caractériser la taille de particules et leur distribution. Elle permet d'observer des tailles allant de 0,01  $\mu\text{m}$  à 1000  $\mu\text{m}$ . L'appareil utilisé est un Mastersizer 3000 de chez Malvern. Il est également utilisé pour caractériser le diamètre moyen des gouttes des émulsions concentrées ainsi que leur dispersité.

La Figure 89 présente un exemple de courbes de distribution de tailles normalisées obtenues par granulométrie pour deux HIPEs de MAC<sub>12</sub> avec 75 vol% (rouge) et 80 vol% (vert) de phase interne.

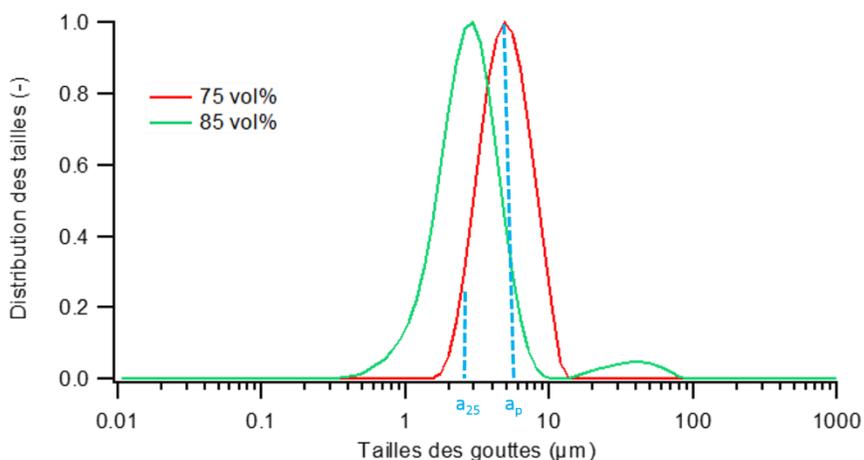


Figure 89 : Courbes normalisées de distribution des tailles de gouttes pour des émulsions diluées dans le dodécane avec 75 vol% (rouge) et 85 vol% (vert) de phase dispersée.

Les émulsions sont diluées dans le dodécane qui est l'éluant utilisé pour les analyses. Le diamètre moyen est choisi au maximum de la courbe. Soit  $a_p$  (cf. Figure 89) l'abscisse correspondant au sommet du pic obtenu en granulométrie et  $a_{25}$  (cf. Figure 89) l'abscisse correspondant à l'ordonnée pour 25% de la hauteur maximale du pic. La dispersité est définie comme l'écart  $a_p$  et  $a_{25}$ .

## 3. Tensiométrie à goutte pendante

La tensiométrie à goutte pendante permet de déterminer la tension interfaciale entre deux fluides différents ; aussi bien pour des interfaces liquide/liquide que liquide/gaz. Une goutte est formée à l'extrémité de l'aiguille d'une seringue dans une cuve contenant un autre fluide. Il est utilisé dans la thèse pour caractériser l'influence du tensioactif Span™80 sur notre système d'émulsion concentrée.

L'appareil utilisé est un Tracker-S de chez Teclis. Les gouttes sont composées d'un mélange de monomère, de réticulant et de tensioactif. La cuve contient une solution aqueuse constituée d'eau, de sel et d'amorceur. Le logiciel WINDROP permet d'obtenir l'évolution de la tension interfaciale en fonction du temps. La Figure 90 présente un exemple d'essai de courbe obtenue

pour une goutte de monomère dans de l'eau et le graphe correspondant pour l'évolution de la tension interfaciale en fonction du temps.

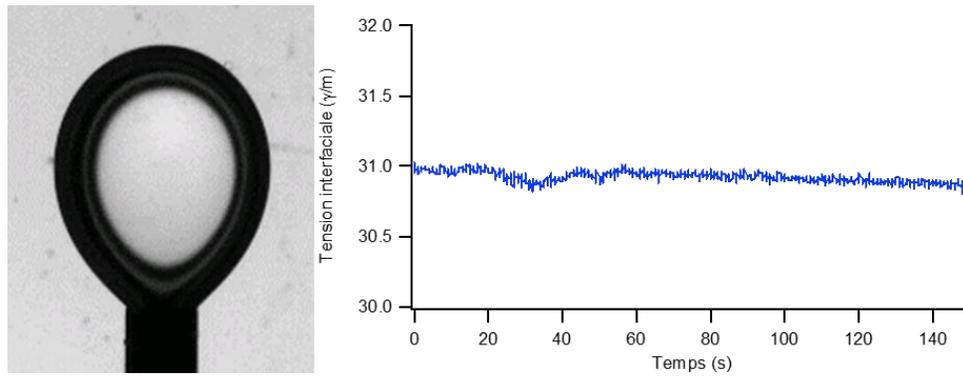


Figure 90 : Image d'une goutte pendante de MAC<sub>12</sub> dans de l'eau. Graphe présentant l'évolution de la tension interfaciale pour une goutte de MAC<sub>12</sub> dans de l'eau.

## VI. Annexe II-2 : Techniques de caractérisations structurales des polyHIPEs

### 1. Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour caractériser les mousses solides formées. Cet appareil d'imagerie très performant nous permet d'observer facilement des détails de plusieurs centaines de nanomètres. Il est utilisé ici pour déterminer le diamètre moyen des pores des polyHIPEs solides formés et des interconnexions.

Dans notre cas le microscope utilisé (Magellan 400 de chez FEI Company) nous a permis d'étudier la structure à 2D de notre mousse pour en tirer des tailles de pores (A sur la Figure 91), leur distribution et la présence d'interconnexions (B sur la Figure 91). La Figure 91 présente une photo typique de mousse solide.

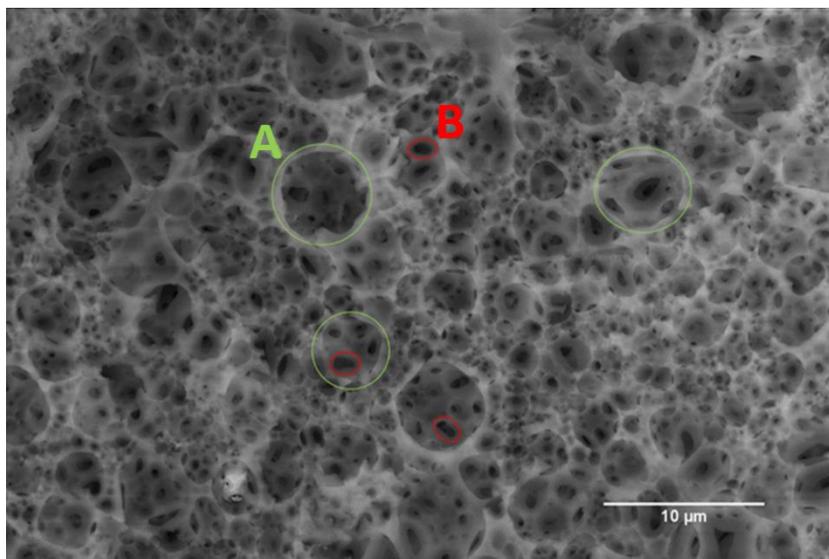


Figure 91 : polyHIPE de  $MAC_4$  avec 80% de porosité. On peut identifier les pores (A) et les interconnexions (B).

Les images obtenues sont traitées à l'aide d'ImageJ. Sur la Figure 91 on observe la structure de la mousse avec la présence de pores (A vert) et d'interconnexions (B rouge). ImageJ permet de déterminer les diamètres des pores grâce à la longueur de segments dessinés d'une extrémité à l'autre des cercles verts représentés sur la Figure 91.

## 2. Résonance magnétique nucléaire du proton (RMN $^1\text{H}$ )

La RMN  $^1\text{H}$  a été utilisée pour analyser le surnageant potentiel à la fin de la phase de polymérisation de la mousse ainsi que les extractibles après les lavages des mousses polyHIPEs. Une analyse RMN $^1\text{H}$  a été systématiquement réalisée lorsque du surnageant était récupéré à la fin de la phase de polymérisation. Les spectres sont obtenus grâce à un appareil Bruker 400MHz. Les solutions sont préparées à une concentration de 2 wt% massique surnageant. Le solvant utilisé est du chloroforme deutéré. Les spectres obtenus ont été analysés à l'aide du logiciel MestRenova. La Figure 92 présente un exemple de spectre obtenu. Ici c'est le monomère MAC<sub>12</sub> qui est caractérisé.

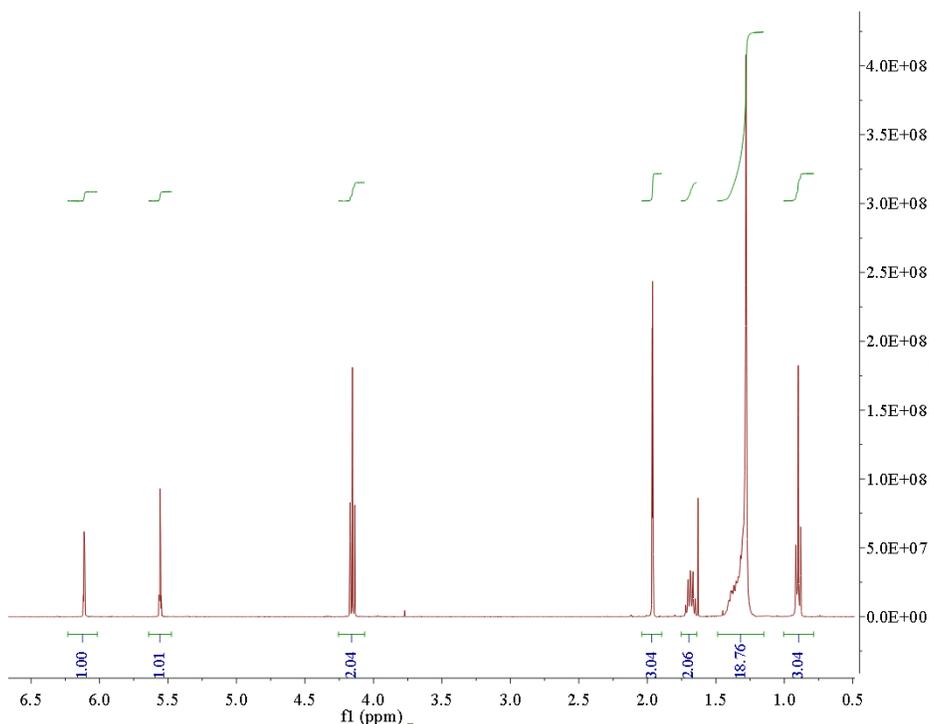


Figure 92 : Spectre de RMN pour le monomère MAC<sub>12</sub> dans le solvant CDCl<sub>3</sub>.

## VII. Annexe II-3 : Caractérisations thermiques des polyHIPEs

### 1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Le principe de cette analyse repose sur le suivi de la perte de masse en fonction de la température. Dans notre étude l'appareil (Thermal Analysis ASDT Q600) nous a permis de déterminer les températures de dégradation des mousses.

Les polymères étudiés sont soumis à une rampe de température de 0 à 800°C à une vitesse de 20°C/min sous azote. L'appareil est piloté via le logiciel « TA Instrument Explorer ». Les thermogrammes obtenus sont analysés avec « TA Universal Analysis ». La Figure 93 représente un thermogramme typique des mousses polyHIPEs de polyMAC<sub>12</sub>.

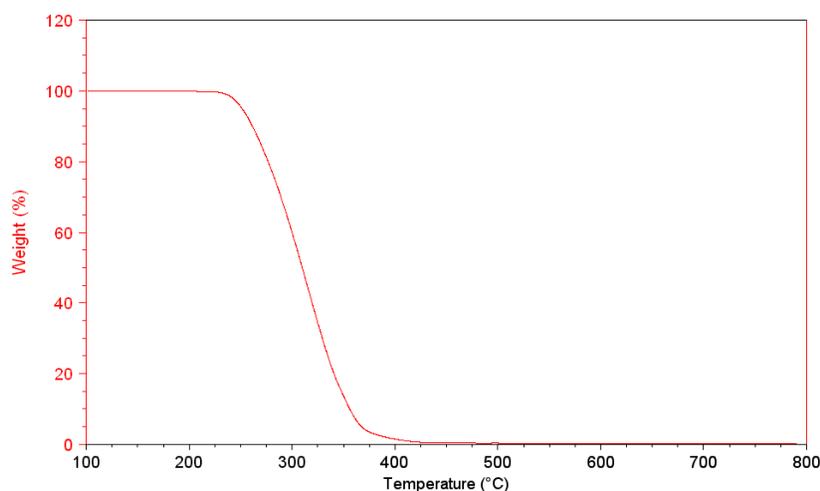


Figure 93 : Thermogramme d'ATG montrant la dégradation d'une mousse de polyMAC<sub>12</sub> avec un taux de réticulation de 10 % et une densité de 0,2.

La mousse polyHIPE à base de polyMAC<sub>12</sub> commence à se décomposer à partir de 250°C. La température maximale pour les autres analyses thermiques a donc été fixée à 200°C pour ne pas risquer d'endommagement du matériau ni des appareils.

### 2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique qui permet d'étudier les transitions de phase des matériaux : température de transition vitreuse ( $T_g$ ), de cristallisation ( $T_c$ ), de fusion ( $T_f$ ). Cette technique permet de mesurer la quantité de chaleur nécessaire pour maintenir à la même température la capsule contenant le matériau à analyser et la capsule témoin (vide). En mesurant la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence, le calorimètre peut mesurer la quantité de chaleur absorbée ou libérée au cours des transitions de phase. Dans notre cas l'appareil utilisé (TA DSC Q200) nous a permis de déterminer les transitions vitreuses des mousses solides.

Pour ces analyses le choix a été fait de travailler sur une gamme de températures allant de  $-150^{\circ}\text{C}$  jusqu'à  $200^{\circ}\text{C}$  à  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  sous un flux d'hélium à  $25\text{mL}/\text{min}$ . Les capsules utilisées sont en aluminium et sont fermées hermétiquement. On impose le cycle suivant :

- Descente en température rapide jusqu'à  $-150^{\circ}\text{C}$
- Isotherme d'1 minute
- Rampe de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $200^{\circ}\text{C}$
- Isotherme d'1 minute
- Rampe de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $-150^{\circ}\text{C}$
- isotherme de 5 minutes
- Rampe de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $200^{\circ}\text{C}$ .

Les données sont traitées grâce au logiciel « TA Universal Analysis ». La Figure 94 présente un exemple typique de thermogramme de DSC pour une mousse à base de polyMAC<sub>12</sub> :

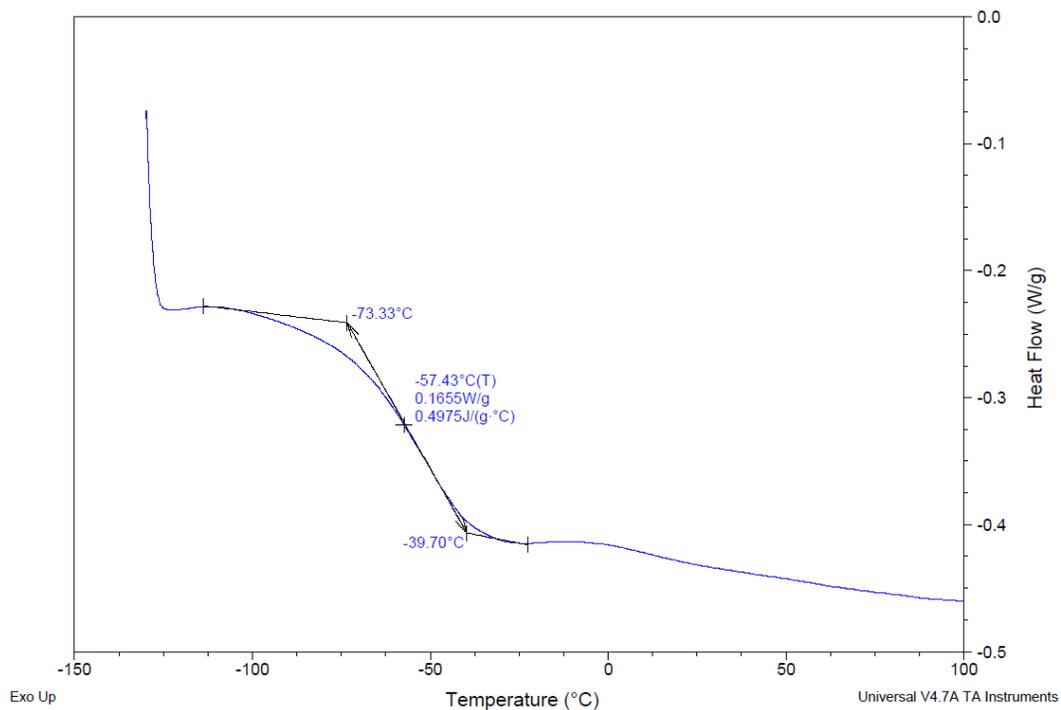


Figure 94 : Thermogramme de DSC pour un polyMAC<sub>12</sub> avec un taux de réticulation de 10 % et une densité de 0,2.

## VIII. Annexe II-4 : Techniques de caractérisations mécaniques des polyHIPEs

### 1. Essais de compression

Afin de caractériser mécaniquement les mousses, des essais de compressions ont été réalisés à l'aide d'un montage réalisé au sein du laboratoire. La Figure 95 représente un échantillon de mousse comprimé entre un plateau fixe et un plateau mobile sur lequel se trouve le capteur de force, en contact avec l'échantillon.

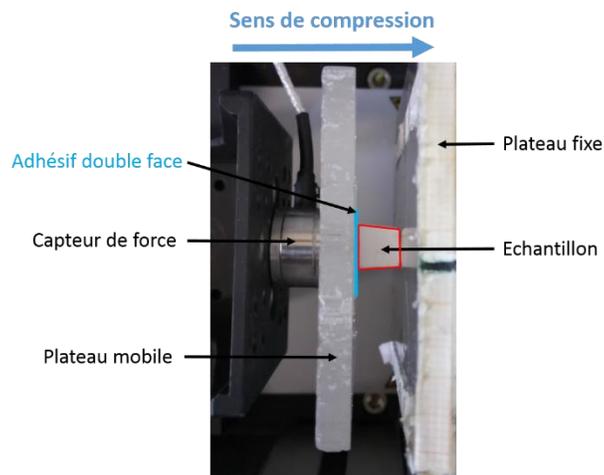


Figure 95 : Mousse en compression lors d'un essai de relaxation.

Ce dispositif expérimental engendre des compressions dans la direction horizontale.

Les mousses sont découpées sous forme de cubes (environ  $1 \text{ cm}^3$ ) et sont maintenues sur le capteur de force (présent au centre de la plateforme mobile) à l'aide d'un adhésif double face. L'expérience est pilotée à l'aide d'un programme réalisé sous Labview et peut tolérer des chargements jusqu'à 40 Newton. La force et le déplacement sont enregistrés durant la compression. Les données récupérées sont analysées sous Igor pour en estimer le module apparent des différentes mousses.

Le programme Labview permet de réaliser des essais de relaxation. Les paramètres pouvant être modifiés sont le déplacement, la vitesse de déplacement et la fréquence d'acquisition des données. En sortie, le déplacement, la force et le temps sont récupérés pour chaque point d'analyse.

Les essais qui ont été réalisés sont des cycles aller-retour. Le taux de déformation a été fixé à 30 %. Plusieurs vitesses de déformation ont été testées ( $0,1 \text{ s}^{-1}$ ,  $0,01 \text{ s}^{-1}$  et  $0,005 \text{ s}^{-1}$ ).

## 2. Instron

L'Instron est un appareil commercial de traction-compression. Il permet de réaliser des cycles de relaxation ou de fluage. Les paramètres d'entrée sont le déplacement, la vitesse de déplacement, le type de cycle (rampe ou maintien) et le nombre de cycle. Les paramètres que nous récupérons sont le déplacement, la force et le temps pour chaque point d'analyse. La Figure 96 présente le schéma de l'appareil Instron avec une mousse en compression entre la cellule de force (déplacée par le plateau mobile) et le plateau fixe sur lequel le matériau est fixé à l'aide d'un adhésif double face.

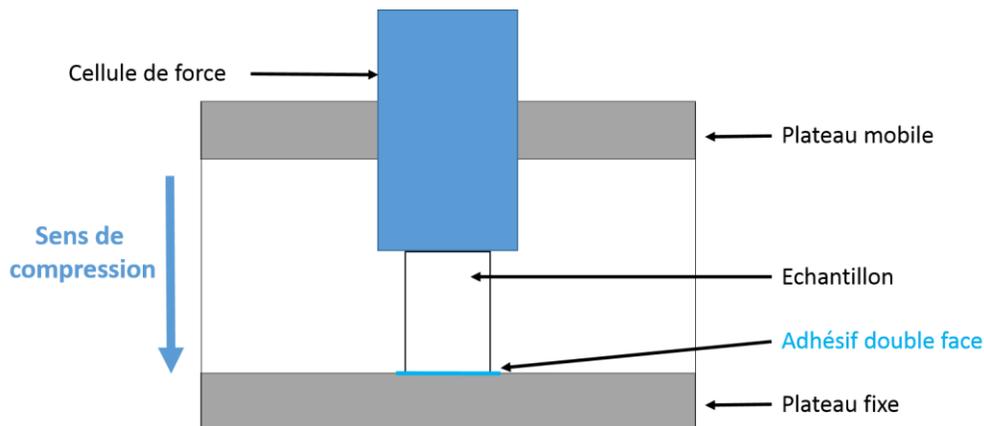


Figure 96 : Schéma d'une mousse en compression lors d'un essai de recouvrance sur un appareil Instron.

Ce dispositif industriel permet de réaliser des essais de compression dans la direction verticale. Nous avons réalisé de cycles de compression-maintien-retrait. Les vitesses de compression (correspondant à la vitesse du plateau mobile de l'Instron) ont été fixées à  $16\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$  ce qui est la limite haute de vitesse applicable. Le taux de déformation a été fixé à 30 % et le temps de maintien a été varié de 3 à 10 000 s. Les résultats sont analysés à l'aide du logiciel Igor pour déterminer les temps de recouvrance. Le taux de recouvrance est déterminé à l'aide des vidéos enregistrées par une caméra pendant les expériences et traitées avec ImageJ.



## Abstract:

Foams are everywhere in the society thanks to their remarkable properties resulting from the coupling of their structure and their physico-chemical nature which are very adaptable. The main goal of this thesis is the study of the relationship between mechanical properties of elastomeric foams and their mesoscopic structure (open or closed-porosity and cells diameter) and their physico-chemical nature of elastomeric matrix. In this context, it was necessary to synthesize model porous materials with well-controlled densities and structure. HIPE (High Internal Phase Emulsion) template technique was used thanks to its ability modifying matrix chemical composition and structure. Control of emulsion's parameters (internal phase ratio, monomers and crosslinker nature, surfactant and crosslinker content) enables tuning foam morphology. Moreover it enables to vary one parameter without changing others. Thanks to this method we were able to synthesize elastomeric foams with well-controlled structure and physico-chemical nature matrix. In the real special case of very low crosslinker content, foam collapsing effect has been detected. Foams are mechanically characterized in compression test depending on three parameters: glass transition temperature of the polymer matrix, crosslinked ratio and cells diameter of the foam. Elastic modulus and dissipated energy are studied to investigate more deeply the relationship with physico-chemical nature and mesoscopic structure. Time behavior response of foams leads us to study recovery ratio of foams and we try to determine a theoretical model.

**Key words:** solid foams, elastomers, HIPEs, polyHIPEs, mesostructure, collapse, mechanical behavior, recovery phenomenon

## Résumé :

Les matériaux poreux sont omniprésents dans la société grâce à leurs remarquables propriétés provenant de la combinaison de leur structure mésoscopique et de leur nature physico-chimique très versatiles. L'objectif de cette thèse est l'étude du lien entre les propriétés mécaniques de mousses élastomères et leur structure mésoscopique (porosité ouverte ou fermée et diamètre des pores) et la nature physico-chimique de matrice élastomère. Pour ce faire il a été nécessaire de synthétiser des matériaux modèles dont il est possible de décorrélérer les effets dus à la structure et ceux dus à la nature de la matrice polymère. La technique de 'template' par émulsion hautement concentrée HIPE (High Internal Phase Emulsion) a été sélectionnée car elle permet de faire varier la structure et la composition chimique de la matrice. Le contrôle des paramètres de l'émulsion (fraction de phase dispersée, nature des monomères et des réticulants, quantité de tensioactif et de réticulant) permet de moduler la morphologie des matériaux. De plus il est possible de changer un des paramètres indépendamment de tous les autres. Cette technique a permis d'obtenir une série de matériaux avec une structure poreuse et une nature physico-chimique contrôlées à façon. Dans le cas particulier des mousses solides élastomères très faiblement réticulées un phénomène d'effondrement des pores peut être observé. Ces mousses sont caractérisées mécaniquement en compression en fonction de trois paramètres physiques : la température de transition vitreuse de la matrice polymère, le taux de réticulation et le diamètre des pores de la mousse. Une étude du module élastique et de la dissipation d'énergie des mousses élastomères a été effectuée dans le but de mieux comprendre le lien avec la nature physico-chimique et la structure mésoscopique des mousses à l'origine des propriétés mécaniques originales. Les réponses temporelles particulièrement lentes de nos élastomères observées lors des essais mécaniques ont conduit à des études de recouvrance des mousses ainsi que la détermination d'un modèle théorique.

**Mots-clés :** mousses solides, élastomères, HIPEs, polyHIPEs, mésostructure, effondrement, comportement mécanique, recouvrance.