



Synthèse de polymères macroporeux par polymérisation par étape en émulsion concentrée

Imane Barbara

► To cite this version:

Imane Barbara. Synthèse de polymères macroporeux par polymérisation par étape en émulsion concentrée. Polymères. Université de Bordeaux, 2018. Français. NNT : 2018BORD0045 . tel-01926469

HAL Id: tel-01926469

<https://theses.hal.science/tel-01926469>

Submitted on 19 Nov 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.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

SPÉCIALITÉ : POLYMÈRES

Par Imane BARBARA

**Synthèse de polymères macroporeux par
polymérisation par étape en émulsion concentrée**

Sous la direction de : Hervé DELEUZE

Soutenue le 30 mars 2018

Membres du jury :

M. FOUQUET Eric	Professeur, Université de Bordeaux	Président
M. GRANDE Daniel	Directeur de Recherche Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est	Rapporteur
M. POULARD Christophe	Maitre de conférences, Université Paris-Sud, Université Paris-Saclay	Rapporteur
M. MONDAIN-MONVAL Olivier	Professeur, Centre de Recherche Paul Pascal	Examineur

Synthèse de polymères macroporeux par polymérisation par étape en émulsion concentrée

Résumé : Les polyHIPEs sont des matériaux cellulaires obtenus par polymérisation d'émulsions concentrées appelées HIPEs « High Internal Phase Emulsions ». La phase continue de l'émulsion contenant les monomères est le siège de la polymérisation permettant la création de la matrice solide. La phase dispersée engendre la porosité.

Les matériaux polyHIPEs sont généralement synthétisés par polymérisation radicalaire. La variété des monomères utilisables est donc ainsi limitée. La majorité des polymères à haute performances étant obtenus par polycondensation, il serait d'un grand intérêt d'élargir la gamme des matériaux poreux de type polyHIPEs disponibles en utilisant cette technique.

L'objectif de ce travail consiste à synthétiser des matériaux polyHIPEs obtenus par polycondensation ou polyaddition et à les caractériser. Réaliser une réaction de polymérisation par étape au sein d'une émulsion concentrée représente un vrai défi car ce type de réaction requiert généralement des conditions opératoires peu compatibles avec la stabilité des émulsions concentrées.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse de polyHIPEs de type polyuréthane et polyester. L'homogénéité de la morphologie de ces matériaux a été étudiée en faisant varier un certain nombre de paramètres tels que : la nature de l'émulsion (aqueuse ou non-aqueuse, stabilisée par des tensioactifs ou des particules), la nature des catalyseurs et les techniques de polymérisation. Ce travail a permis d'accéder pour la première fois à des matériaux polyHIPEs de type polyuréthane et polyester. Les résultats obtenus ouvrent la voie au développement dans ce domaine.

Mots clés : PolyHIPE, polyester, polyuréthane, polycondensation, émulsion.

Synthesis of macroporous polymers by emulsion templated step-growth polymerization

Abstract: PolyHIPEs are cellular materials obtained by polymerization within HIPEs « High Internal Phase Emulsions ». The polymerization occurs in the continuous phase of the emulsion allowing the creation of a solid matrix. The dispersed phase induces the porosity.

PolyHIPEs are generally obtained by free-radical polymerization which restricts the choice of monomers. The majority of high performance polymers are obtained by polycondensation therefore it will be a great interest to enhance the variety of polyHIPEs available by using this technique.

The objective of this work consists to synthesize polyHIPEs using polycondensation or polyaddition.

Performing a step-growth polymerization within emulsion is a great challenge because this kind of reaction requires conditions generally incompatible with the stability of HIPEs.

In the context of this work, we focused on the synthesis of polyurethane and polyester polyHIPEs. The homogeneity of the morphology of the materials was studied by varying several parameters, such: the nature of the emulsion (aqueous or non-aqueous, stabilized by surfactants or particles), the nature of the catalysts and the polymerization techniques.

This work opens the access for the first time to polyurethane and polyester polyHIPEs. The results obtained are a starting point for further development in this field.

Keywords : PolyHIPE, polyester, polyurethane, polycondensation, emulsion.

Unité de recherche

Institut des Sciences Moléculaires, UMR 5255, 351 cours de la libération, 33405 Talence Cedex

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Institut des Sciences Moléculaires de Bordeaux (ISM) au sein du groupe Chimie Moléculaire et Matériaux (C2M) et financé par l'Agence Nationale de la Recherche dans le cadre du projet HIPERM.

Ces trois ans de thèse dans la merveilleuse ville de Bordeaux m'ont permis d'acquérir de l'expérience, de m'épanouir d'un point de vu professionnel et personnel et de rencontrer des gens exceptionnels que je souhaiterai remercier.

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de thèse, le docteur Hervé DELEUZE de m'avoir fourni tous les outils pour mener à bien ce projet, de m'avoir encadrée et toujours encouragée à donner le meilleur de moi-même, merci de m'avoir guidée et remotivée quand cela était nécessaire.

J'aimerais ensuite remercier le directeur de l'Institut des Sciences Moléculaires, le Professeur Eric Fouquet pour avoir accepté de présider mon jury de thèse, de même je remercie les Docteurs Daniel Grande et Christophe Poulard et le Professeur Olivier Mondain-Monval d'avoir accepté d'évaluer mon travail.

J'ai eu le plaisir durant ces trois années de travailler au sein du groupe C2M, mes remerciements s'adressent particulièrement au Professeur Thierry Toupance pour son accueil et sa disponibilité durant ces trois ans. Je remercie également le Docteur Marie-Anne Dourges qui a rejoint le groupe à la fin de ma première année de thèse et qui m'a toujours soutenue, merci pour ta gentillesse, ta disponibilité et tes précieux conseils, tu as toujours trouvé une solution à chaque fois que j'avais un problème. Un grand merci également à Marc Birot pour son aide.

Je n'oublie pas Marie Degueil, Odile Babot et Bernard Bennetau, merci pour votre accueil et pour la très bonne ambiance, spécialement à l'heure du déjeuner.

J'exprime ma gratitude à tous les permanents du groupe C2M : Anne Thienpont, Céline Olivier, Yohann Nicolas, Luc Vellutini, Emilie Genin, Karine Heuzé, Svitlana Poix et Laurent Thomas.

Je remercie également tous les doctorants et post-docs pour la très bonne ambiance à commencer par mes chers collègues Juan Angel Moreno plus connu sous le nom de Juanito et Antoine Tia Djowe qui m'ont supporté lors de la période de rédaction et qui ont su me faire

rire et me remonter le moral, Camille notre DJ attitré, Li Qian (Lili), Yannick (Yannouche) "I love this game !", Shun, Siliu, , Suzanne (la personne la plus organisée du monde), Yannick Hermans (baby Yannick). Je souhaite bon courage aux nouveaux venus : Nesrine, Lisa, Hong Tao et Petra.

Un grand merci aux anciens doctorants et post-docs: Amandine, Marie France, Martin, Guillaume, Tomo... ainsi qu'aux stagiaires, en particulier Andy et Raphaël.

Je tiens également à remercier les Cyvi : Baptiste (Baptou), Raphaël, Edis, Thibaut, Steffi, Philippe, Amélie, Michael, Jair...

Ces trois ans à Bordeaux m'ont permis de faire de très belles rencontres : Uyxing merci pour ta bonne humeur et ton enthousiasme, j'espère qu'on aura l'occasion de faire plus de courses ensemble ! Wiljan, Philip (Souzou), Leire, Yohan, Benjamin, Frank, Pedro thanks for all the nice moments, the delicious food and the Open Mics...

I also had the chance to meet two amazing people : Shishi and Didie thanks for all the good moments, you were always here for me, I'm really lucky to have friends like you with whom I can try restaurants, cook , travell, go to flea market ... I keep very nice memories.

Un énorme merci à Betrouni, Khemliche, Misha, Yasmine (les Khadir) de m'avoir soutenue, la distance ne change rien avec certaines personnes.

Enfin, le meilleur pour la fin, je souhaite remercier ma famille sans qui je ne serais jamais arrivée à accomplir tout ça ! Ma maman qui a toujours cru en moi et qui a tout fait pour que je réussisse, tu es la femme la plus courageuse que je connaisse, mes frères Riad et Yanis merci de toujours me remonter le moral et de me faire rire et tous les autres membres de ma famille proche, merci pour votre soutien.

Je dédie ce travail à mon père qui aurait été j'en suis certaine très fier.

Imane.

Sommaire

Abréviations	xi
Introduction	1
CHAPITRE I : Etat de l'art sur les matériaux poreux	3
I- Les matériaux poreux	3
I.1- Définitions	3
I.2- Caractérisation des matériaux poreux.....	6
II- Méthodes d'obtention des polymères poreux.....	15
II.1- Polymères poreux obtenus par expansion de gaz.....	16
II.2- Polymères poreux obtenus par séparation de phase	17
III- Polymères poreux obtenus par polymérisation en émulsion concentrée	20
III.1- Généralités sur les émulsions.....	20
III.2- Classification des émulsions	20
III.3- Mécanismes de déstabilisation des émulsions	21
III.4- Stabilisation des émulsions	23
IV- Les émulsions hautement concentrées (<i>High Internal Phase Emulsions</i>).....	29
IV.1- Définition.....	29
IV.2- Formulation des HIPEs.....	30
IV.3- Les émulsions concentrées non aqueuses	33
IV.4- Procédés d'élaboration des HIPEs.....	35
V- Polymérisation en émulsion concentrée.....	37
V.1- Concept de la polymérisation en émulsion concentrée	38
V.2- Caractéristiques des polyHIPEs	39
V.3- Les voies de polymérisation en émulsion hautement concentrée	42
V.4- Application des polyHIPEs	45
CHAPITRE II : Elaboration de polyuréthanes macroporeux par polymérisation en émulsion concentrée	49
I- Généralités sur les polyuréthanes	50
I.1- Structure des polyuréthanes.....	51
I.2- Propriétés des polyuréthanes	51
II- Préparation de polyuréthanes en émulsion inverse concentrée	52

II.1- Stratégie de synthèse	54
II.2- Point de gel.....	55
II.3- Choix des monomères	55
II.4- Formulation d'émulsions de référence	59
II.5- Polymérisation des émulsions et traitement des polymères	62
II.6- Analyses spectroscopiques des polyHIPEs de type polyuréthane	64
III- Analyse morphologique des polyHIPEs de type polyuréthane.....	66
III.2- Analyse par porosimétrie par intrusion de mercure	68
IV- Influence de la concentration de l'émulsion sur la morphologie des polyHIPEs.....	70
IV.1- Analyse morphologique.....	71
IV.2- Analyse par porosimétrie par intrusion de mercure.....	73
V- Préparation de composites polyHIPEs de type PU	75
V.1- Introduction sur les composites polyHIPEs	75
V.3- Elaboration et caractérisation des matériaux polyHIPEs composites.....	76
VI- Préparation de polyHIPEs à partir d'émulsions de Pickering	80
VI.1- Etude de la stabilité de l'émulsion de Pickering.....	81
VI.2- Analyse morphologique.....	81
VI.3- Analyse par porosimétrie par intrusion de mercure.....	82
VII- Préparation d'émulsions M(H)IPEs non-aqueuses.....	83
VII.1- Etude de la stabilité de l'émulsion	84
VII.2- Morphologie du polyHIPE obtenu à partir de l'émulsion non-aqueuse.....	85
VII.3- Analyse par porosimétrie par intrusion de mercure	86
VIII- Surface spécifique des matériaux polyHIPEs de type polyuréthane.....	87
IX- Densité du squelette des matériaux polyHIPEs de type polyuréthanes	87
X- Analyse thermique des matériaux polyHIPEs de type polyuréthanes	88
Conclusion du chapitre.....	90
CHAPITRE III : Contribution à l'élaboration de polyesters de type polyHIPEs	91
Partie A : Etude de la synthèse d'esters de divinyle.....	91
Introduction	91
I- Généralités sur les esters de divinyle.....	91
II- Utilisation de l'activation par micro-ondes pour la préparation d'esters de divinyle	92
II.1- Généralités sur les réactions en micro-ondes	92
II.2- Objectifs de l'étude	93

III- Résultats	94
III.1- Utilisation de sels de mercure avec chauffage conventionnel	95
III.2- Utilisation d'acétate de palladium	95
III.3- Utilisation de complexes de palladium	96
III.4- Utilisation de catalyseurs à base de Ruthénium en autoclave.....	97
III.5- Utilisation de catalyseurs à base d'iridium	97
III.6- Addition séquentielle de catalyseur	98
Bilan de la synthèse d'esters de divinyle	99
Partie B : Synthèse et caractérisation de polyesters macroporeux élaborés par polycondensation en émulsion concentrée	100
I- Généralités sur les polyesters	100
II- Préparation de polyesters poreux par polymérisation en émulsions concentrées	101
II.1- Choix des monomères	102
II.2- Choix des catalyseurs de polyestérification	108
II.3- Formulation et polymérisation d'une émulsion non-aqueuse concentrée pour l'élaboration de polyHIPEs de type polyester.....	115
III- Formulation et étude de la stabilité de différentes émulsions.....	120
III.1- Emulsions non-aqueuses contenant du cyclohexane	120
III.2- Emulsions non-aqueuses contenant de l'hexadécane	121
IV- Synthèse de polyesters par polycondensation en émulsion concentrée.....	122
IV.1- Analyse morphologique par MEB	122
IV.2- Analyse par porosimétrie par intrusion de mercure.....	123
V- Préparation de composites polyHIPEs de type polyesters	125
V.1- Etude de la stabilité des émulsions	126
V.2- Analyse morphologique	126
V.3- Analyse par porosimétrie par intrusion de mercure	129
VI- Préparation de polyHIPEs de type polyesters en micro-ondes	130
VI.1- Analyse morphologique par MEB des polyM(H)IPEs préparés en micro-ondes.	131
VI.2- Analyse par porosimétrie par intrusion de mercure.....	134
VII- Densité réelle des matériaux polyesters poreux	135
VIII- Mesure de la porosité des matériaux polyesters poreux par méthode gravimétrique	136
IX- Surface spécifique des matériaux polyesters poreux	137
X- Analyse thermique des polyesters poreux.....	137
Conclusion du chapitre.....	139

Conclusion générale	141
Partie expérimentale	145
I- Material and methods	145
II- Synthesis.....	147
II.2- Procedure for catalysts tests	153
III- Emulsion-templated materials preparation	153
Annexes	157
Annexe 1 : Procédure de synthèse d'un triol à longue chaîne hydrophobe possédant trois fonctions hydroxyles primaires	157
Annexe 2 : Procédure de synthèse d'un monoéther à longue chaîne hydrophobe à partir du pentaérythritol	157
Annexe 3: Tests de réduction du tétraméthyl 3,7 dihydroxybicyclo [3.3.1]nona-2,6 diène-2,4,6,8 tétracarboxylate	158
Bibliographie.....	161

Abréviations

4,4'MDI	4,4'-diisocyanate de diphenylméthylène	PEO	polyéthylène oxyde
AI	Aleuritate d'isopropyle	PGPR	Polycinoléate de polyglycérol
AIBN	Azobisisobutyronitrile	PI	Polyisoprène
ATG	Analyse thermogravimétrique	Pick	Pickering
BET	Brunauer, Emmett, Teller	PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
BPO	Peroxyde de benzoyle	PolyHIPE	Polymère issu d'émulsion concentrée
C₁₆	Hexadécane	PPO	Polyoxyde de propylène
C₆	Cyclohexane	PS	Polystyrène
CP-MAS	RMN à l'état solide	PtBuSt	p-tert-Butylstyrene
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane	PTFE	Polytétrafluoroéthylène
DBTL	Dibutyldilaurate d'étain	PTSA	Acide paratoluènesulfonique
DMAP	4-Diméthylaminopyridine	PU	Polyuréthane
DMF	N,N-Diméthylformamide	ROMP	Ring-Opening Metathesis Polymerization
DMSO	Diméthylsulfoxyde	TBD	1,5,7-Triazabicyclo dec-5-ene
E/H	Eau-dans-huile	T_d	Température de dégradation
EM	Emulsion	T_{eb}	Température d'ébullition
H/E	Huile-dans-eau	T_g	Température de transition vitreuse
H/H	Huile-dans-huile	UV	Ultraviolet
HIPE	High internal phase emulsion		
HLB	Balance Hydrophile-Lipophile		
HLD	Hydrophilic Lipophilic Deviation		
ISM	Institut des Sciences Moléculaires		
LIPE	Low internal phase emulsion		
LogP	Coefficient de partage octanol/eau		
MEB	Microscopie électronique à balayage		
MIO	Myo-inositol orthovalerate		
MIPE	Middle internal phase emulsion		
MO	Micro-ondes		
NA	Non-aqueuse		
NCO	Isocyanate		
NTC	Nanotubes de carbones		
PAI	Paillettes d'aluminium		
PB	Polybutène		
PCM	Phase changing material		

Introduction

Depuis les années 1990, les recherches sur les matériaux polyHIPEs sont en plein essor. Ces matériaux cellulaires obtenus par polymérisation d'émulsions concentrées sont simples à élaborer et présentent des propriétés exceptionnelles. Ils sont utilisés dans une multitude de domaines : en isolation thermique et acoustique, en catalyse hétérogène, dans l'ingénierie osseuse et la croissance cellulaire.¹

Néanmoins, la variété des matériaux polyHIPEs reste restreinte. Ils sont dans la majorité des cas synthétisés par polymérisation radicalaire ce qui limite le choix des monomères utilisables pour leur préparation au styrène et à ses dérivés et aux (met)-acrylates.

La majorité des polymères à hautes performances étant obtenus par polycondensation ou polyaddition, il serait d'un grand intérêt d'élargir la gamme des matériaux poreux de type polyHIPEs disponibles. Cependant, réaliser une réaction de polymérisation par étape au sein d'une émulsion concentrée représente un vrai défi car ce type de réaction requiert généralement des conditions opératoires peu compatibles avec la stabilité des émulsions concentrées.

L'objectif de ce travail consiste à trouver un moyen de synthétiser de nouveaux matériaux macrocellulaires de type polyHIPEs par polycondensation ou polyaddition et à étudier leurs propriétés. Pour cela notre stratégie a consisté à utiliser des monomères réactifs dans des conditions douces et des catalyseurs adaptés.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse de polyHIPEs de type polyuréthane et polyester. Les polyuréthanes macroporeux sont généralement obtenus par moussage et leur synthèse par polymérisation d'une émulsion concentrée a très peu été étudiée. Nous avons ainsi voulu élaborer une formulation d'émulsion concentrée permettant d'accéder à des polyuréthanes macroporeux. Notre succès à préparer ces matériaux nous a encouragés à synthétiser par la suite des polyesters macroporeux par cette technique.

Ce manuscrit est structuré en trois principaux chapitres

Chapitre 1 : Ce chapitre portera sur l'état de l'art sur les matériaux poreux, leurs techniques d'analyse et les différentes méthodes qui permettent de les obtenir. Nous nous intéresserons en particulier aux polymères macroporeux obtenus par polymérisation en émulsion concentrée.

Chapitre 2 : Ce chapitre présentera le travail concernant la préparation de polyuréthanes par polymérisation en émulsion inverse hautement concentrée.

Chapitre 3 : Ce chapitre est divisé en deux parties, la première partie traite de l'optimisation de la synthèse d'esters de divinyle qui constituent des monomères très intéressants dans le cadre de la synthèse de polyesters macroporeux en émulsion concentrée. La seconde partie concernera la synthèse de polyHIPEs de type polyester par polymérisation de HIPEs.

Nous concluons ce manuscrit en rappelant les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.

CHAPITRE I : Etat de l'art sur les matériaux poreux

I- Les matériaux poreux

I.1- Définitions

L'ensemble des matériaux existants peut être classé en deux principales catégories :

1. Les matériaux massifs constitués d'une matrice solide compacte tels que les métaux, les verres et la plupart des matières plastiques.
2. Les matériaux biphasiques composés d'une matrice solide et d'un fluide (gaz ou liquide)

Les matériaux poreux sont classés dans la catégorie des matériaux biphasiques. Ils sont définis comme étant constitués d'une matrice solide contenant des vides appelés « pores ».² Tout matériau solide contenant des cavités, des canaux ou des interstices peut être considéré comme poreux. Les structures poreuses sont largement présentes dans la nature ; on peut citer par exemple les nids d'abeilles, les éponges naturelles ou encore les cannes de bambou.³ La **Figure 1** illustre quelques exemples de matériaux poreux.

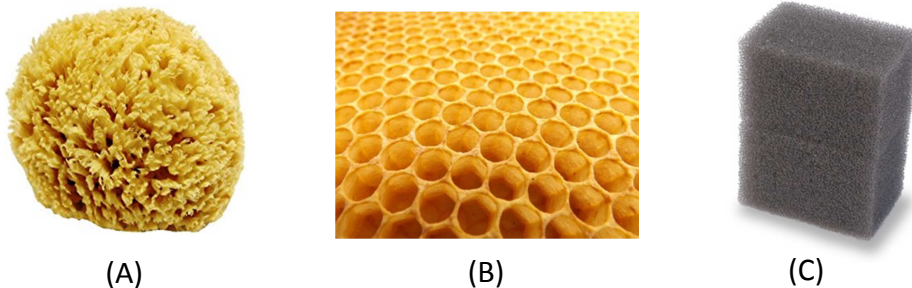


Figure 1 : Exemples de matériaux poreux : (A) éponge naturelle, (B) nid d'abeilles, (C) mousse de polyuréthane

Généralement, les matériaux dits poreux ont une porosité supérieure à 20 %.² Ils sont caractérisés par la géométrie et la taille de leurs pores ainsi que par la structure de la matrice solide³. Le terme pore est utilisé pour définir les cavités et les interconnexions si elles sont présentes (**Figure 2**).

La porosité d'un matériau (ϕ) est définie comme le rapport du volume des pores sur le volume total du matériau : $\phi = \frac{V_p}{V_s + V_p}$, avec V_p le volume occupé par les pores et V_s le volume de la matrice solide.

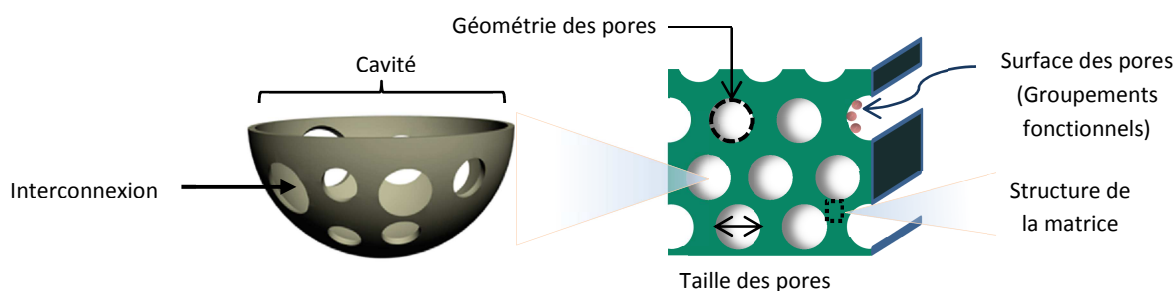


Figure 2 : Illustration de la surface, géométrie, taille et structure des pores d'un matériau poreux à porosité ouverte.

Il existe une terminologie qui permet de décrire le type de porosité des matériaux (**Figure 3**). Des pores isolés (**A**) sont considérés comme de la porosité fermée. Ce type de porosité va avoir une influence sur la densité apparente du matériau, sa tenue mécanique et sa conductivité thermique, néanmoins cette porosité n'intervient pas dans l'adsorption de gaz ou l'écoulement de fluides. Les pores (**B**), (**C**), (**D**), (**E**) et (**F**) représentent le type de porosité ouverte car ils sont en contact avec la surface externe de la matrice. La porosité ouverte peut être divisée en deux sous catégories :

1. Pores ouverts seulement à une extrémité (**B**) et (**F**) définis comme des pores borgnes
2. Pores ouverts à deux extrémités ou plus (**E**).

La rugosité de la surface d'un matériau (**G**) ne doit pas être confondue avec de la porosité. Afin de faire la distinction on considère qu'une surface est poreuse si la profondeur de la rugosité est plus importante que sa largeur.⁴

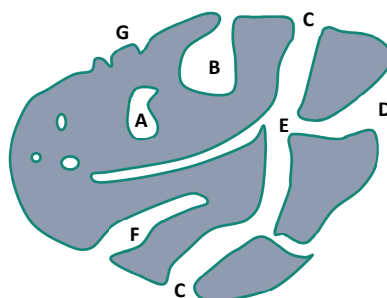


Figure 3 : Représentation schématique d'une section transversale d'un matériau poreux.

Les propriétés physico-chimiques des matériaux poreux tels que la densité apparente, la conductivité thermique et la résistance mécanique, dépendent de la structure poreuse. Le contrôle de la morphologie poreuse est donc d'une grande importance lors de la synthèse d'un

matériau poreux, car sa présence va être essentielle lors de l'élaboration de catalyseurs, d'adsorbants industriels, de membranes et de céramiques.⁴ Néanmoins, les morphologies poreuses sont complexes et les matériaux possédant une géométrie de pore parfaite sont difficiles à préparer.

La taille des pores représente un facteur important qui va permettre de déterminer le type d'application des matériaux poreux.²

Une classification de la taille des pores a été établie par l'union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA, en anglais IUPAC pour *International Union of Pure and Applied Chemistry*) (**Tableau 1**).

Tableau 1 : Classification des pores en fonction de leur diamètre selon IUPAC

Classes de pores	Taille
Micropores	< 2 nm
Mésopores	2-50 nm
Macropores	>50 nm

La classification des pores en trois catégories selon des tailles définies modèles : les micropores, les mésopores et les macropores, résulte de l'observation de phénomènes physico-chimiques propres à chaque classe. Par exemple, le comportement hydrodynamique dans les pores, c'est-à-dire la circulation d'un fluide dans les matériaux à porosité ouverte, dépend fortement de la dimension des pores. La (**Figure 4**), illustre les mécanismes de diffusion des fluides dans les trois catégories de pores.⁵

I.1.1- Comportement des fluides dans les macropores^{6,7}

Un fluide circule dans des macropores par écoulement. Les molécules sont en mouvement de manière désordonnée. Il y a dans ce cas diffusion moléculaire due à des collisions intermoléculaires et diffusion surfacique résultant de collisions entre molécules et parois.

I.1.2- Comportement des fluides dans les mésopores

Un fluide qui circule dans des mésopores a un parcours plus étroit, les collisions intermoléculaires sont donc supprimées et il y a seulement collisions entre paroi et molécules. Les molécules progressent par bonds successifs le long des pores, c'est ce qu'on appelle le régime de Knudsen.⁸ Il y a également, apparition du phénomène de condensation capillaire.⁹

I.1.3- Comportement des fluides dans les micropores

La taille des micropores est comparable à celle des molécules, ce qui favorise le phénomène d'adsorption.¹⁰

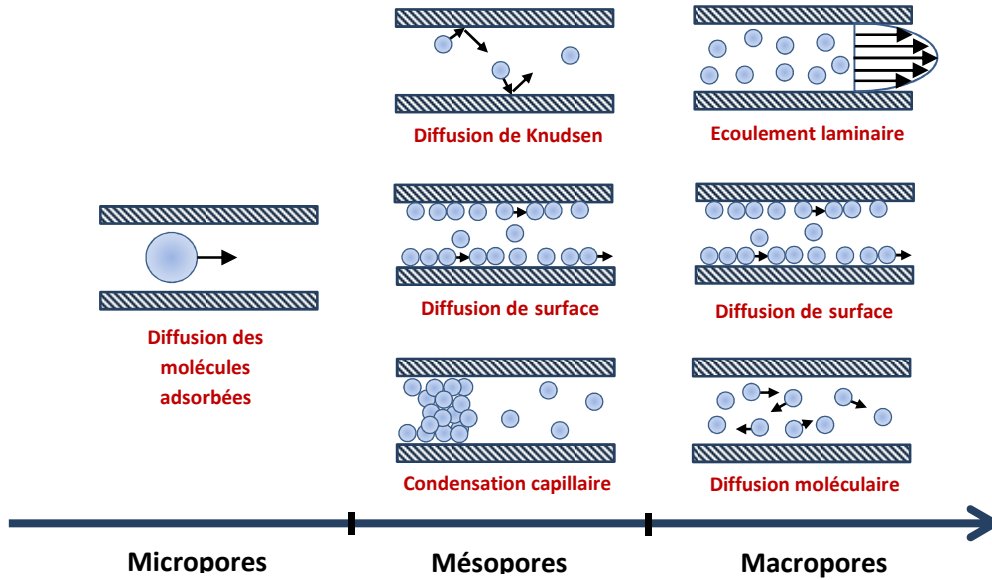


Figure 4 : Mécanismes de diffusion des fluides dans les micropores, les mésopores et les macropores (adapté)¹¹

Chacune des trois familles de pores ayant des propriétés différentes, il est nécessaire d'utiliser une technique de caractérisation adaptée.

I.2- Caractérisation des matériaux poreux

Il existe différentes techniques qui permettent de caractériser les matériaux poreux. Les principales méthodes employées sont regroupées dans le (Tableau 2).^{12, 13}

Tableau 2 : Principales techniques employées pour la caractérisation des matériaux poreux

Méthode	Domaine de validité	Grandeurs accessibles	Principaux inconvénients
Microscopie électronique à balayage (MEB)	Le domaine de taille observable dépend des performances de l'appareil	- Taille et morphologie des cavités - Distribution de taille des cavités	Nécessité de métalliser les échantillons non-conducteurs Image 2D, les données obtenues sont partielles
Porosimétrie par intrusion au mercure	0.01-150 μm	- Porosité totale - Taille des interconnexions - Distribution de taille des interconnexions	Ne permet pas d'analyser les matériaux à porosité fermée Peut causer un écrasement de l'échantillon Toxicité du mercure Méthode destructive de l'échantillon

Adsorption de gaz	0.01-30 nm	Surface spécifique du matériau poreux. -Détermination du type de porosité (présence de mésopores ou de micropores)	Dégazage de l'échantillon délicat
Pycnométrie à l'hélium	--	- Densité de la matrice - Volume poreux	Ne permet pas d'analyser les matériaux à porosité fermée
Microscopie électronique en transmission (TEM)	Le domaine de taille observable dépend des performances de l'appareil	- Taille et morphologie des cavités - Distribution de taille des cavités	Nécessité de métalliser les échantillons non-conducteurs L'échantillon doit être sous forme de couche mince pour permettre la transmission du faisceau
Tomographie aux rayons X	--	- Taille et morphologie des cavités - Interconnexions - Distribution de taille des pores	Limite de résolution de l'image
Microscopie confocale à balayage laser	--	- Taille et morphologie des cavités - Distribution de taille des cavités	Pénétration limitée du laser à cause de la diffraction

I.2.1- Détermination de la porosité et de la densité

Un matériau poreux est caractérisé par une densité de squelette ou densité réelle (ρ_{sq}) qui dépend de la structure moléculaire du solide constituant le matériau, et une densité apparente (ρ_{ap}) qui tient compte de la porosité du matériau. Ces deux densités sont reliées par l'équation : $\phi = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_{sq}}$ (avec ϕ le taux de porosité).

La densité de squelette (ρ_{sq}) peut être estimée à partir des densités calculées des matériaux massifs constituant la matrice. Cette donnée peut également être obtenue par pycnométrie à l'hélium.

I.2.1.1- Méthodes gravimétriques

Le volume de matériaux peut être déterminé mathématiquement s'il possède une structure géométrique régulière. La densité apparente (ρ_{ap}) est obtenue par le rapport de la masse du matériau sur son volume et la densité du squelette (ρ_{sq}) dépend de la structure moléculaire de la matrice, par exemple le polystyrène a une densité de squelette $\rho_{sq} = 1,04 \text{ g/cm}^3$.

Il est également possible d'utiliser le principe de la poussée d'Archimède pour déterminer le volume d'un matériau. Cette approche est utilisée si les matériaux poreux ne possèdent pas une géométrie régulière ou dans le cas d'écrasement du matériau en porosimétrie par intrusion au mercure.

Un échantillon sec de masse m est immergé dans un liquide non-gonflant de volume connu V_1 . La somme du volume du liquide et de l'échantillon est notée V_2 . La différence ($V_2 - V_1$) est le volume du matériau.

I.2.1.2- Pycnométrie à Hélium

La pycnométrie à l'hélium est une méthode basée sur la loi de Boyle-Mariotte, elle permet de déterminer le volume d'un échantillon solide par détection du changement de pression du gaz due à la présence de l'échantillon,¹⁴ généralement le gaz utilisé est l'hélium car sa petite taille moléculaire lui permet de pénétrer dans les plus petites cavités de l'échantillon. Le matériau de volume inconnu est placé dans une chambre d'analyse de volume connu qui est remplie de gaz (He) et la pression est mesurée. Une chambre de référence est également remplie d'Hélium mais à une pression plus élevée que la chambre contenant l'échantillon. L'analyse passe d'abord par une période d'équilibration des deux chambres d'analyse individuellement puis la valve qui sépare les chambres est ouverte, et le gaz détendu dans la chambre contenant l'échantillon. La pression résultante est alors mesurée. Le volume du matériau est obtenu par mesure de la différence de pression entre les deux chambres.¹² Cette information permet alors de calculer la densité du squelette (ρ_{sq}) du matériau car sa masse est connue.

I.2.1.3- Porosimétrie par intrusion au mercure

La porosimétrie d'intrusion au mercure est une technique d'analyse qui permet de déterminer les distributions des volumes poreux d'un matériau ainsi que sa porosité totale.¹⁵ Cette méthode a été proposée en 1921 par Washburn.¹⁶ Elle consiste à placer l'échantillon poreux à analyser dans un capillaire de haute résistance (**Figure 5**). Un vide poussé est fait dans un premier temps pour éliminer toute trace de solvants ou de substances adsorbées. Le capillaire est par la suite rempli de mercure très pur.¹⁷

L'analyse est effectuée en deux temps selon la pression appliquée au mercure :

1. Application de basses pressions qui va permettre de remplir les macropores.
2. Application de hautes pressions au mercure par l'intermédiaire d'un fluide tel que l'huile qui permet de remplir les pores de plus petite taille.

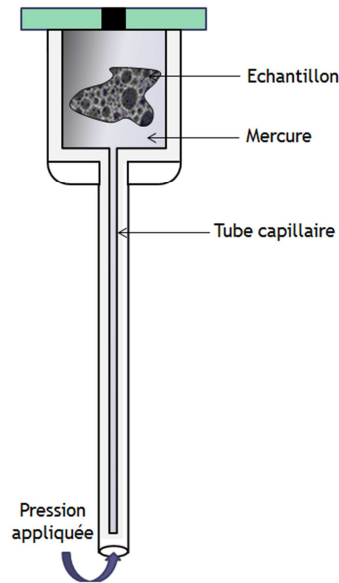


Figure 5 : Représentation schématique d'un capillaire à porosimétrie au mercure.

Le volume de mercure introduit et la pression appliquée sont mesurés simultanément. La distribution de taille des pores est déterminée par application de l'équation de Washburn :

$$D = - \frac{(4\gamma \cos\theta)}{P}$$

Avec D le diamètre des pores, γ la tension superficielle du mercure dans le vide (0,485 N/m) et θ l'angle de contact comme illustré sur la (Figure 6). La porosité totale est obtenue à partir du volume total de mercure introduit.¹⁸

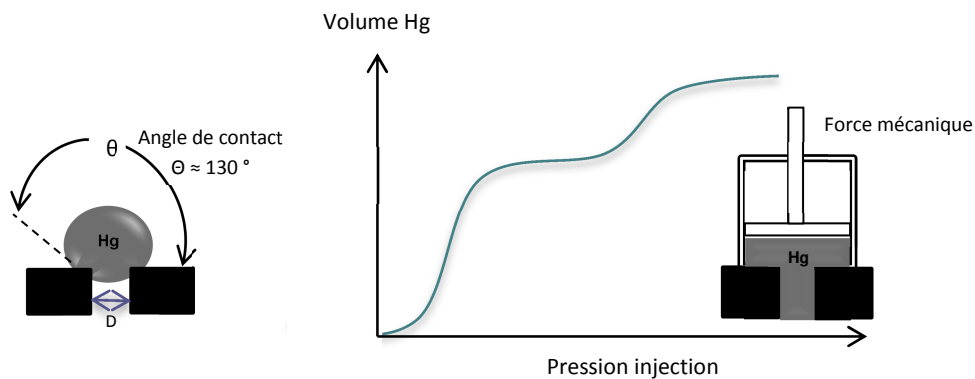


Figure 6 : Comportement du mercure au contact de pores et exemple d'une courbe d'intrusion au mercure.¹³

Cette méthode a néanmoins des limitations. En effet, l'analyse est réalisée dans une gamme de pression allant de 0.01 à 224 Mpa (selon les performances de l'appareil) ce qui peut

contribuer à l'écrasement du matériau analysé. Cette possibilité de compressibilité du matériau doit donc être prise en compte afin d'obtenir des résultats précis. Le matériau soumis à de hautes pressions subit une variation de volume élastique ce qui modifie la taille des pores qui sont plus petits que leur taille d'origine au moment de la pénétration du mercure.

Selon le taux de porosité du matériau, la variation de volume peut être considérée comme négligeable dans le cas de matériaux qui ne sont pas excessivement poreux ($\phi < 0.75$) car leur module élastique est suffisamment élevé pour pouvoir négliger la variation de volume due à la compression élastique par rapport à la variation du volume due à la pénétration du mercure dans les pores.

Dans le cas des matériaux très poreux, la variation de volume due à la compression élastique ne peut être négligée vis-à-vis de la variation de volume due à l'intrusion du mercure.¹⁹

I.2.1- Détermination de la morphologie poreuse

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet d'obtenir des images des matériaux poreux à différents grossissements (**Figure 7**). L'exploitation de ces images et leur traitement par analyse statistique permet de déterminer la dispersion de taille des macropores (cavités) et complète les informations obtenues par porosimétrie par intrusion au mercure. Cependant, l'observation dépend de la préparation de l'échantillon et de la résolution de l'appareil.²⁰

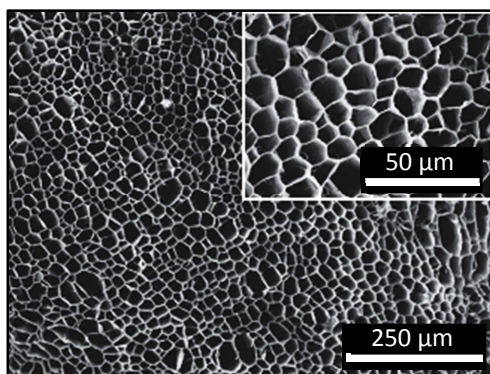


Figure 7 : Cliché MEB d'une mousse de nanocomposite contenant des nanofibres de cellulose, de l'oxyde de graphène de la sépiolite et de l'acide borique.²¹

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à envoyer un faisceau d'électrons qui va interagir avec l'échantillon placé dans une chambre sous vide, ce qui va provoquer l'émission de différents types d'électrons et d'ondes électromagnétiques. Les électrons secondaires émis par la surface de l'échantillon sont collectés et l'information est transformée sous forme d'image à haute résolution.²²

Lors de l'exploitation de l'image, il se pose le problème de la conversion des mesures effectuées en 2D en valeurs de taille 3D. Une approche stéréologique suppose que la distance entre le centre d'une sphère et une droite qui la coupe aléatoirement a une distribution uniforme entre $[-x \text{ et } x]$, où x est le rayon de la sphère. Une solution approximative²³ de cette approche théorique établit un rapport entre le diamètre d_{3D} et le diamètre d_{2D} :

$$\frac{d_{3D}}{d_{2D}} = \frac{4}{\pi} \approx 1.27$$

Un facteur de correction doit donc être appliqué lors de l'estimation du diamètre moyen des cavités d'un matériau poreux à partir de l'analyse d'images MEB. Sur une population d'au moins cent cavités, l'équation suivante est utilisée :

$$d_{m3D} = \frac{4(\sum n_i d_{2Di} / \sum n_i)}{\pi}$$

Avec d_{m3D} , le diamètre moyen des cavités et n_i le nombre de cavités de diamètre d_{2Di} .

1.2.5- Détermination de la surface spécifique par adsorption de gaz

La majorité des méthodes utilisées afin de déterminer la surface spécifique de matériaux poreux se basent sur le principe de l'adsorption. L'adsorption est un phénomène de surface qui se produit lorsqu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide.²⁴ Le solide est alors appelé adsorbant et le fluide retenu à la surface adsorbat. La désorption est le phénomène de libération des gaz ou des vapeurs adsorbées à la surface d'un solide. Les mécanismes d'adsorption peuvent être classés en deux catégories :

a- La chimisorption

Phénomène exothermique qui permet de fixer des espèces telles que (N_2 , O_2 , CO , CO_2 , etc.) sur la surface d'un adsorbant. Des énergies de l'ordre de 50 à 500 kJ.mol^{-1} sont mises en jeu et permettent la formation de liaisons chimiques fortes de type liaison covalente, liaison ionique ou liaison métallique. Ce phénomène modifie les propriétés du solide.

b- La physisorption

Le phénomène d'adsorption physique contrairement à la chimisorption ne change pas les propriétés du matériau étudié. Ce phénomène met en jeu les forces responsables des interactions entre les molécules des gaz réels et de la condensation des vapeurs.

La caractérisation des matériaux poreux repose généralement sur l'adsorption du diazote. Son adsorption va varier en fonction de la pression. Avec l'augmentation de la pression, les

plus petits pores vont être remplis de gaz condensé, jusqu'à atteindre une pression de saturation où tous les pores sont remplis.

I.2.5.1- Isotherme d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est l'ensemble des états d'équilibre, pour une température T donnée, pour toutes les valeurs de p comprises entre 0 et p° (pression de vapeur saturante de l'adsorbable à la température T) (**Figure 8**). La valeur de p/p° est appelée pression relative d'équilibre et n^σ/m^s est la quantité de gaz adsorbée.

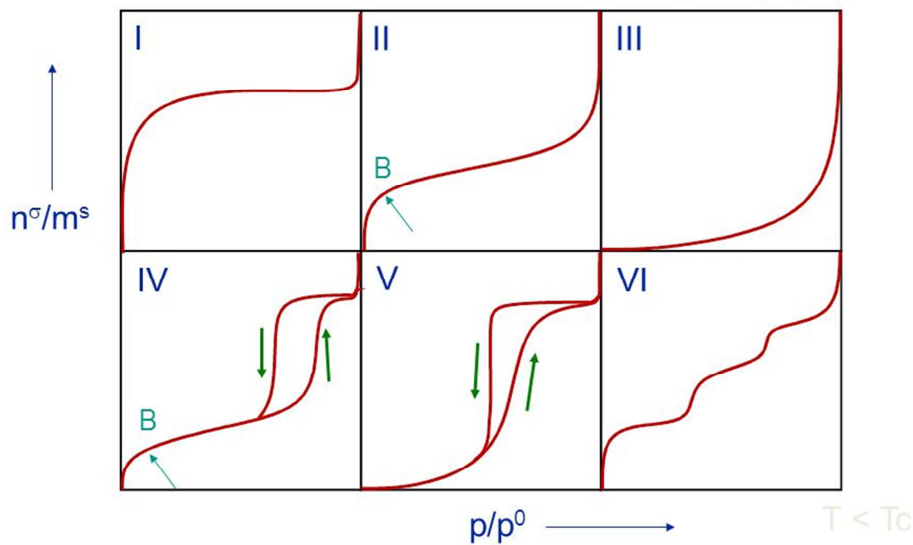


Figure 8 : Classification de l'IUPAC des isothermes d'adsorption physique

L'allure de l'isotherme d'adsorption permet d'obtenir des informations sur les propriétés du matériau poreux. Le **Tableau 3** regroupe les six profils d'adsorption les plus courants.²⁵

Tableau 3 : Interprétation des six profils d'adsorption existants

Isotherme d'adsorption	Interprétation	Type de porosité
Type I	Présence d'une horizontale due à la saturation de l'adsorbant. L'adsorption est monocouche « couche de Langmuir »	Micropores
Type II	Augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression. La couche adsorbée s'épaissit progressivement et au-delà du point B le remplissage est multimoléculaire	Absence de porosité ou présence de macropores

Type III	Isotherme plus rare qui peut être interprétée de la même façon que les isothermes de type II. La différence réside dans les interactions adsorbant/adsorbat qui sont plus faibles	Absence de porosité ou présence de macropores
Type IV	Cette isotherme a la même allure que l'isotherme de type II pour des pressions basses. Pour des pressions plus élevées elle est caractérisée par un pallier de saturation due à une condensation capillaire dans les mésopores. La désorption n'est pas réversible et on observe une hystérésis à la désorption.	Micropores et mésopores
Type V	Isotherme similaire à celle de type IV avec des interactions adsorbant/adsorbable plus faibles	Micropores et mésopores
Type VI	Observée dans le cas de surfaces énergétiquement homogènes. Les couches adsorbées se forment l'une après l'autre.	--

Différentes théories permettent de déterminer la quantité de gaz adsorbé et d'en déduire la surface spécifique du matériau poreux analysé. La théorie de Langmuir²⁶ est la théorie pionnière basée sur la chimisorption. Elle a été développée et étendue à l'adsorption multicouche.

I.2.5.2- Modèle Brunauer-Emmett et Teller (BET)

La méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) est largement utilisée pour déterminer la surface spécifique de matériaux poreux. Elle a été développée en 1938 s'appuyant sur la théorie de Langmuir d'adsorption monocouche. Brunauer, Emmett et Teller ont pu interpréter l'isotherme physique de type II caractéristique de l'adsorption multicouche.²⁷

Selon le modèle BET les molécules adsorbées sur une couche peuvent agir en tant que sites d'adsorption pour les molécules de la couche suivante, ceci se déroule à une pression moins élevée que la pression de saturation de vapeur p^0 . En présence d'une substance adsorbable, la surface A de l'adsorbant peut être divisée en fractions de surface ($s_0, s_1, s_2, \dots, s_i, \dots$) qui sont recouvertes par 0, 1, 2, ..., i, ... couches de molécules adsorbées comme illustré sur la (Figure 9).

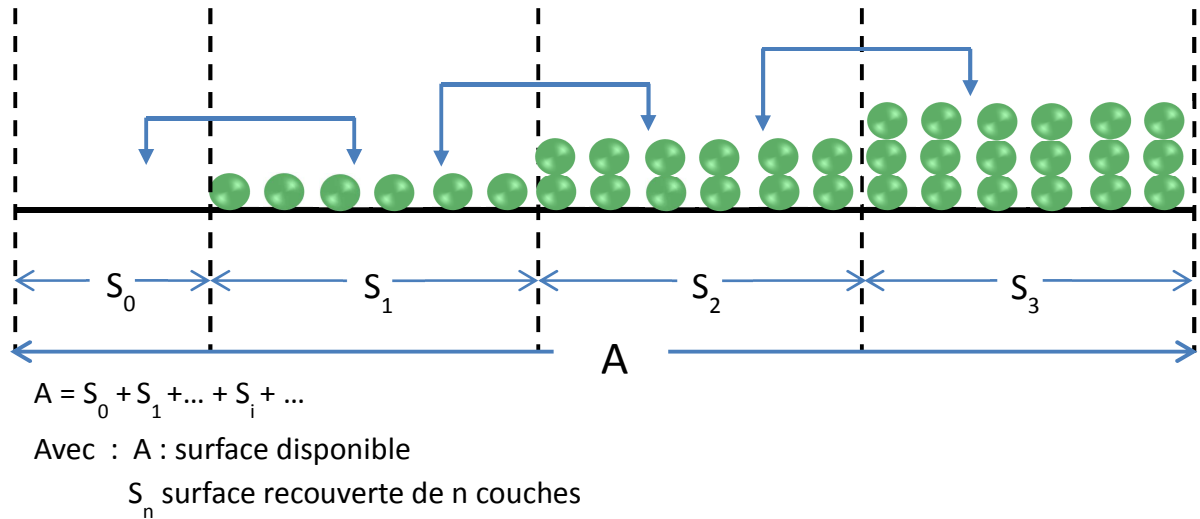


Figure 9 : Représentation schématique d'un film adsorbé à la surface d'un solide

L'équation BET est donnée ci-dessous :

$$\frac{1}{v \left[\left(\frac{p_0}{p} \right) - 1 \right]} = \frac{-1}{v_m c} \left(\frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{v_m c'}$$

Avec : v le volume total de gaz adsorbé, v_m le volume de gaz adsorbé par une monocouche et c la constante BET.

En traçant la droite $\frac{1}{v \left[\left(\frac{p_0}{p} \right) - 1 \right]}$ en fonction de $\left(\frac{p}{p_0} \right)$ qui est maintenu entre $0.05 < \left(\frac{p}{p_0} \right) < 0.35$, on peut obtenir la valeur de la pente (J) et de l'ordonnée à l'origine (I) qui permettent de calculer le volume de gaz adsorbé par la relation suivante $v_m = \frac{1}{J+I}$ et la constante BET : $c = 1 + \frac{I}{J}$ (**Figure 10**). On peut par la suite en déduire la surface totale du matériau : $s_{totale} = \left(\frac{v_m N_s}{v} \right)$

La surface spécifique est définie comme étant la surface totale par unité de masse, elle est calculée par la relation suivante : $s_{spécifique} = \frac{s_{totale}}{m}$

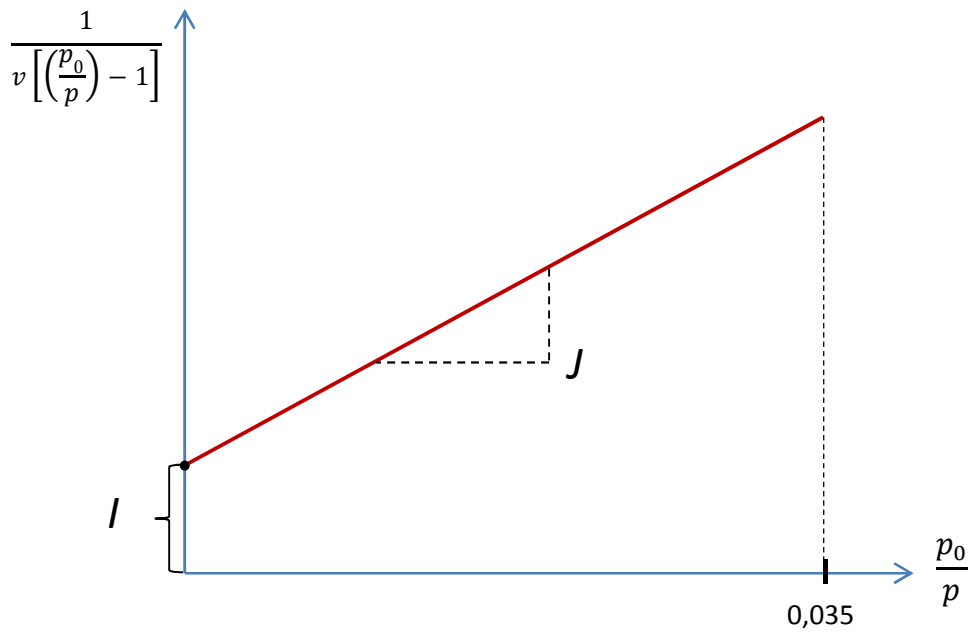


Figure 10 : Représentation de l'isotherme BET linéarisée

Il existe d'autres méthodes d'analyse des matériaux poreux non mises en œuvre dans ce travail.

II- Méthodes d'obtention des polymères poreux

La matrice solide d'un matériau poreux peut être de nature chimique très diverse : inorganique²⁸, organique²³ ou composite²⁹.

Dans le cadre de ce travail, nous nous intéresseront uniquement à l'élaboration de polymères organiques poreux. Il existe différentes techniques permettant d'obtenir des matériaux polymères poreux (**Figure 11**). Le choix de la technique va dépendre des applications potentielles, celles-ci à leur tour conditionnant la morphologie poreuse.

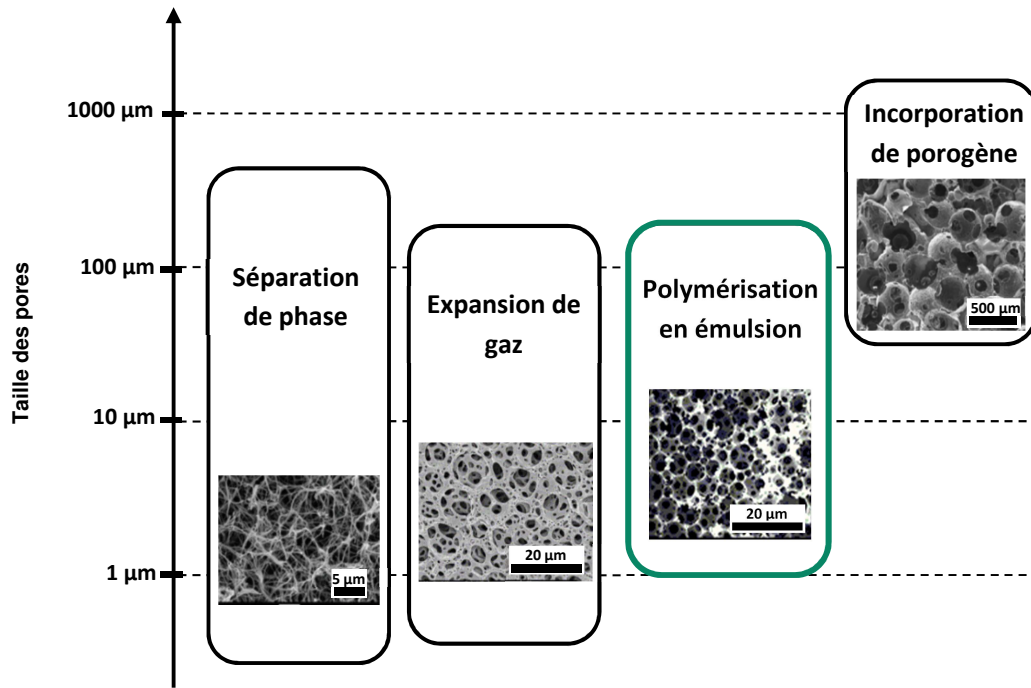


Figure 11 : Différentes techniques permettant l'élaboration de polymères poreux (adapté)¹²

II.1- Polymères poreux obtenus par expansion de gaz

Le procédé par expansion de gaz, est la technique la plus utilisée pour la production industrielle de mousses. Les mousses de polymères sont des matériaux obtenus par génération de bulles de gaz dans un polymère visqueux (en dessous de la température de transition vitreuse T_g pour les thermoplastiques, ou avant totale réticulation pour les thermodurcissables). Le gaz qui permet de générer la porosité est soit un agent chimique soit un agent physique.

- Les agents chimiques produisent un gaz par réaction avec d'autres substances chimiques présentes dans le milieu réactionnel.
- Les agents physiques sont des liquides qui passent à l'état gazeux par modification de la température et/ou de la pression, ils ne réagissent pas avec le milieu réactionnel.¹³

Les mousses les plus répandues sont les mousses de polyuréthanes.³⁰ Elles sont élaborées sous forme de mousses rigides ou flexibles à partir d'isocyanates et d'alcools.³¹ Ce sont des matériaux à porosité ouverte ou fermée, obtenus par dispersion de bulles de CO_2 . Deux voies sont possibles pour générer le gaz dans le mélange réactionnel :

- Par addition d'eau qui va réagir avec une partie de l'isocyanate pour produire du CO_2 .

- Par addition de solvants à faible pression de vapeur qui forment des bulles de gaz durant la réaction de polymérisation.

Le CO₂ supercritique est aussi un bon agent de moussage, il est utilisé dans la production de mousses de polymères biodégradables. Le procédé a l'avantage de n'employer aucun solvant et les traces de CO₂ qui restent piégées dans la matrice polymère sont non-toxiques.³² Des polymères poreux à base d'acide poly(L-lactique) et d'acide poly(lactique-co-glycolique) sont préparés par cette méthode. Les matériaux obtenus possèdent des tailles de cavité entre 30 et 100 µm et une porosité totale de 89 %.³³

D'autres mousses de polymères sont préparées par moussage au CO₂ supercritique : des mousses de polystyrène³⁴, de polyméthacrylate de méthyle³⁵, de polypropylène³⁶ et d'acétate de cellulose³⁷.

La taille de pores obtenue par le procédé de moussage au CO₂ supercritique dépend de la pression du CO₂, de la température et des propriétés du polymère.

II.2- Polymères poreux obtenus par séparation de phase

Un choix approprié de solvants peut permettre de générer de la porosité lors de la préparation d'un polymère poreux à partir d'un polymère massif. Ces solvants vont agir en tant que porogènes. La technique de séparation de phase consiste à mettre en contact une solution homogène d'un polymère (dans un bon solvant) avec un non-solvant. Les deux solvants étant miscibles. L'ajout progressif du non-solvant va modifier les propriétés solvatantes du bon solvant. Le polymère en solution est coagulé par le non-solvant, il résulte de la formation d'une phase riche en polymère et une autre pauvre en polymère. Le retrait des non-solvants permet de générer la porosité. Comme représenté sur le diagramme ternaire (**Figure 12**), lorsque la concentration en non-solvant reste faible et la concentration en bon solvant élevée, une seule phase est obtenue pour de faibles concentrations en polymère. Pour des concentrations élevées en polymère, on obtient progressivement un gel, à partir d'une certaine teneur en non-solvant, la séparation de phase a lieu (courbe bleu sur le diagramme ternaire). La solidification peut être due à la cristallisation ou bien la gélification de la phase riche en polymère.¹³

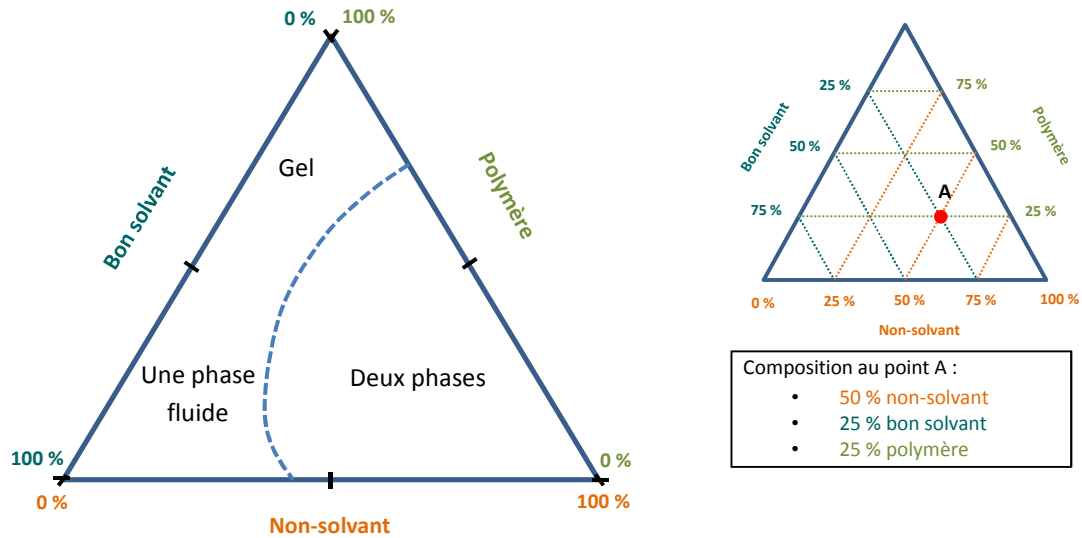


Figure 12 : Représentation schématique du diagramme de phase ternaire polymère/solvant/non-solvant

Une autre approche de la séparation de phase induite pendant la polymérisation est possible (**Figure 13**). Cette méthode consiste à dissoudre les monomères et l'agent de réticulation dans un solvant, puis à générer la séparation de phase durant le processus de polymérisation, grâce à la modification de paramètres comme la température ou à la non-compatibilité du polymère formé et du solvant. Après obtention du réseau polymère, le solvant (porogène) est retiré et un polymère poreux est obtenu.

Des matériaux poreux biodégradables à base d'acide poly(L-lactique), d'acide D-lactique et d'acide glycolique ont été préparés par séparation de phase induite thermiquement. Des diamètres de pores compris entre 1 et 30 μm ont été obtenus.³⁸

Une autre technique permettant d'induire une séparation de phase, consiste à utiliser des fluides supercritiques. En effet, leurs propriétés peuvent être ajustées en faisant varier la température et la pression.

La morphologie des polymères poreux obtenue par cette technique est une morphologie cellulaire interconnectée.

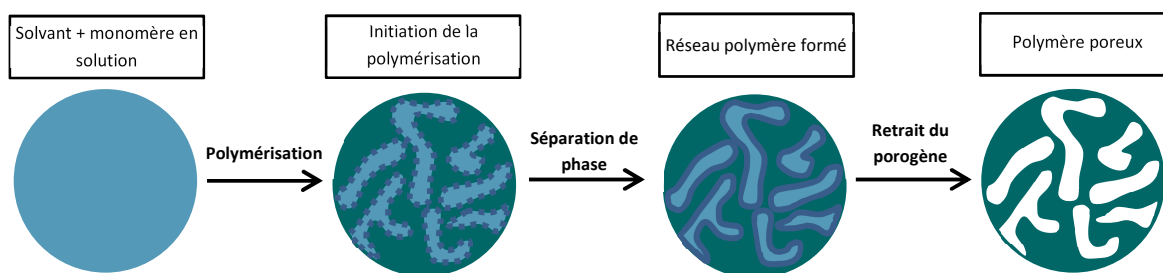


Figure 13 : Représentation schématique de la formation de polymères poreux par incorporation et retrait de porogène(adapté)¹³

II.3- Polymères poreux obtenus par utilisation d'une empreinte dure

On appelle empreinte dure une substance solide insérée dans une matrice polymère puis retirée pour créer la porosité. Des particules solides sont dispersées dans une solution de monomères. Après réticulation, un composite polymère/empreinte-dure est obtenu. Le retrait du solide porogène permet d'obtenir un matériau poreux. La **Figure 14** décrit le processus d'élaboration de polymères poreux par utilisation d'une empreinte dure. Les particules solides (microsphères de latex ou silice) sont disposées de manière ordonnée puis recouvertes d'une solution de monomères, après infiltration de la solution de précurseurs et polymérisation, les particules porogènes sont retirées par dissolution à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique.¹³

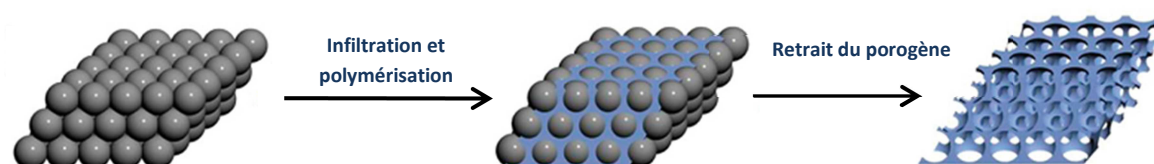


Figure 14 : Représentation schématique de l'élaboration d'un polymère poreux par incorporation d'une empreinte dur

Cette approche délicate à mettre en œuvre permet l'obtention de matériaux poreux à porosité très régulière et ordonnée.

III- Polymères poreux obtenus par polymérisation en émulsion concentrée

III.1- Généralités sur les émulsions

Une émulsion est un système constitué de deux liquides non miscibles dispersés l'un dans l'autre.³⁹ Les émulsions sont généralement thermodynamiquement instables (à l'exception des microémulsions qui elles sont thermodynamiquement stables), c'est-à-dire que leur état final stable est la séparation des phases. Afin de maintenir l'état dispersé, des agents stabilisants (tensioactifs) sont ajoutés au système, ils permettent d'abaisser la tension superficielle en s'adsorbant à l'interface des deux liquides ce qui permet de retarder le déphasage. Le liquide sous forme de gouttelettes est qualifié de phase dispersée, phase discontinue ou phase interne ; l'autre liquide est appelé phase dispersante, phase continue ou phase externe.

La stabilité thermodynamique des émulsions dépend de la taille des gouttelettes dispersées⁴⁰ (**Tableau 4**).

Tableau 4 : Stabilité thermodynamique des émulsions selon la taille des gouttes de phase dispersée

Emulsion	Taille des gouttelettes	Stabilité thermodynamique
Macro-émulsions	1-10 μm	Thermodynamiquement instables
Nano-émulsions	0.1-1 μm	Thermodynamiquement instables
Microémulsions	10-200 nm	Thermodynamiquement stables

III.2- Classification des émulsions

Les émulsions peuvent être classées en différentes catégories selon certaines caractéristiques comme la nature des phases les constituants ou le ratio volumique des phases.

III.2.1- Classification selon la nature des phases mises en œuvre

Une émulsion huile*-dans-eau (H/E) est appelée émulsion directe et une émulsion eau-dans-huile (E/H) est définie comme émulsion indirecte (**Figure 15**). Il existe d'autres types d'émulsion comme les émulsions non-aqueuses huile-dans-huile (H/H)⁴¹. Deux types d'émulsions (H/H) sont possibles : un solvant organique apolaire dispersé dans une phase organique polaire (comparable à une émulsion directe) comme par exemple une émulsion N,N-Diméthylformamide (DMF) dans du dodécane. Le second cas possible consiste à disperser un solvant organique polaire dans un solvant organique apolaire (comparable à une émulsion indirecte) comme dans le cas d'une émulsion de dodécane dans du DMF. Cependant

* Le terme huile est employé pour tout liquide non-aqueux.

les émulsions H/H sont généralement très peu stables dans le temps. Une alternative aux solvants organiques classiques consiste à employer des liquides ioniques pour remplacer l'une des phases dans la formulation d'émulsions.⁴² Les liquides ioniques ont l'avantage d'être non-volatiles, non-inflammables et ils sont stables thermiquement.⁴³

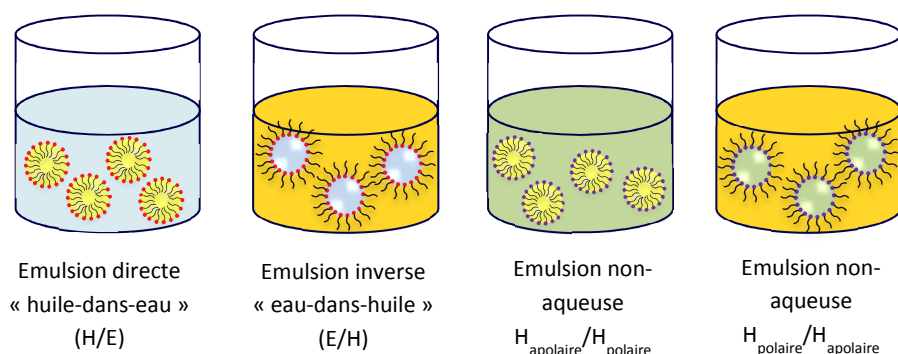


Figure 15 : Représentation de différents types d'émulsions possibles

III.2.2- Classification selon le ratio volumique des phases

Les émulsions peuvent être classées en fonction du ratio volumique de phase interne. Selon Lissant, les émulsions peuvent être divisées en trois groupes, en fonction de l'agencement des gouttelettes de phase dispersée⁴⁰ :

- Les émulsions diluées possèdent un ratio de phase volumique inférieur à 30 %, elles sont définies comme LIPEs (de l'anglais *Low Internal Phase Emulsions*), dans ce cas les gouttelettes de phase interne ont peu d'interactions entre elles.
- Les émulsions dont la phase interne correspond à un pourcentage entre 30 et 74 % sont appelées émulsions moyennement concentrée ou MIPEs (de l'anglais *Middle Internal Phase Emulsions*), les gouttelettes ont un arrangement plus compact.
- Les émulsions possédant un ratio de phase interne supérieur à 74 % sont définies comme émulsions hautement concentrées notées HIPEs (de l'anglais *High Internal Phase Emulsion*). Les gouttelettes de phase dispersée sont en contact à cette concentration, elles se déforment au-delà de ce ratio de phase interne pour optimiser l'espace occupé par la phase dispersée.

III.3- Mécanismes de déstabilisation des émulsions

Les émulsions sont des systèmes métastables. Leur instabilité dépend d'un certain nombre de phénomènes qui peuvent être classés en deux catégories :

III.3.1- Les phénomènes de déstabilisation réversibles

Le crémage, la sédimentation et la floculation (**Figure 16**) sont des mécanismes réversibles qui rendent l'émulsion inhomogène sans pour autant affecter la distribution de taille des gouttes. Le crémage et la sédimentation⁴⁴ sont dus à une différence de densité trop importante entre les deux phases, les gouttes de phase dispersée se regroupent sans fusionner et se placent à la surface dans le cas du crémage ou au-dessous dans le cas de la sédimentation.

La floculation est induite par des forces d'attraction entre les gouttes qui sont plus importantes que les forces répulsives (stériques, électrostatiques). Les forces d'attraction peuvent être par exemple des interactions de type Van der Waals. Dans ce cas, les gouttes de phase dispersée se rapprochent sans fusionner.

III.3.2- Les phénomènes de déstabilisation irréversibles

Ces phénomènes incluent la coalescence et le mûrissement d'Ostwald⁴⁵. Ces deux formes de déstabilisation conduisent à la séparation des deux phases de l'émulsion. La coalescence consiste à la fusion de deux gouttes par rupture du film interfaciale.³⁹ Plus les gouttes sont proches plus la coalescence sera favorisée comme dans le cas par exemple des émulsions hautement concentrées où les gouttelettes de phase dispersées sont très proches. Le mûrissement d'Ostwald correspond à une coalescence particulière, il consiste au transfert des gouttes les plus petites vers les plus grosses du fait de la différence de potentiel chimique⁴⁶.

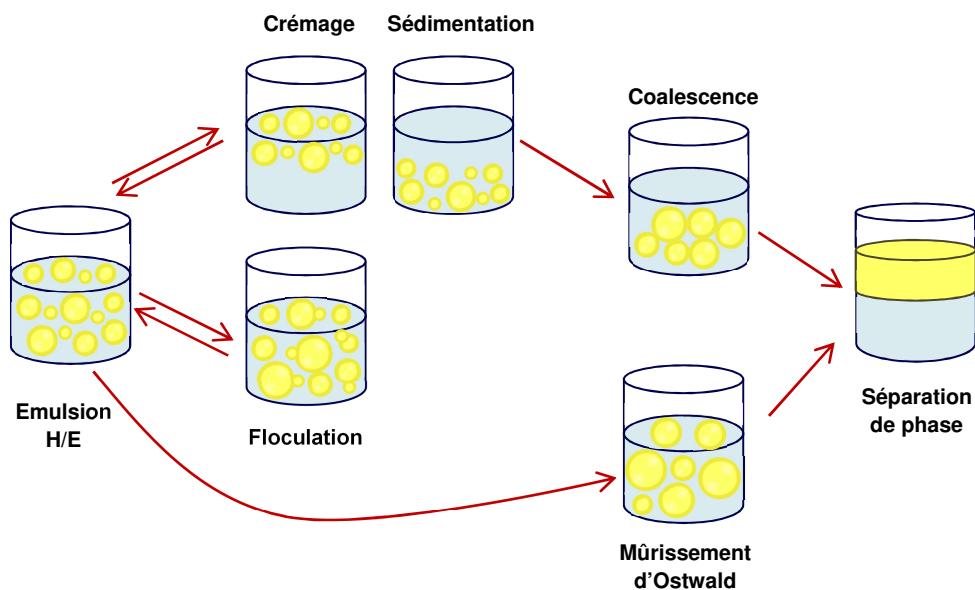


Figure 16 : Mécanismes de déstabilisation des émulsions

III.4- Stabilisation des émulsions

III.4.1- Les tensioactifs

Les tensioactifs sont des agents de surface qui permettent de stabiliser les émulsions. Ils s'adsorbent à l'interface des phases et diminuent la tension superficielle.

Ce sont généralement des molécules organiques amphiphiles, c'est-à-dire composées de deux parties : une tête hydrophile et une queue hydrophobe. La partie hydrophobe des tensioactifs est le plus souvent constituée d'une chaîne hydrocarbonée mais la partie hydrophile permet de classer les tensioactifs en deux principales catégories : les tensioactifs ionique et les tensioactifs non-ioniques.

III.4.1.1- Tensioactifs ioniques

Les tensioactifs ioniques vont procurer une stabilisation stérique grâce à la partie apolaire constituée d'une longue chaîne carbonée et une stabilisation électrostatique due à la partie polaire chargée. Il existe trois types de tensioactifs ioniques : les tensioactifs anioniques possédant une tête chargée négativement (sulfate, sulfonate, phosphate et carboxylate) les tensioactifs cationiques possédant une tête chargée positivement (ammoniums quaternaires) et les tensioactifs zwitterioniques qui possèdent une partie polaire constituée d'une charge positive et d'une charge négative, la charge positive peut être une amine primaire, secondaire ou tertiaire ou bien un ammonium quaternaire et la charge négative peut être un sulfonate, un phosphate, un carboxylate. Les tensioactifs présents dans les milieux biologiques ont dans la majorité des cas un phosphate et un ammonium (phospholipides).

III.4.1.2- Tensioactifs non-ioniques

Les tensioactifs non-ioniques ne comportent aucune charge, ils possèdent dans la majorité des cas un atome d'oxygène dans la partie hydrophile qui va permettre de former des liaisons hydrogènes.

a- Copolymères à bloc⁴⁷

Les copolymères à bloc peuvent présenter des propriétés tensioactives, ils représentent une sous-catégorie des tensioactifs non-ioniques. Ils sont obtenus par addition séquentielle de deux monomères ou plus aux propriétés antagonistes (hydrophobes et hydrophiles). Cette configuration leur permet de s'auto assembler en solution. L'intérêt d'utiliser ce type de tensioactif provient du fait qu'il est possible de moduler finement leurs propriétés selon leur architecture. Les copolymères à bloc ont également l'avantage d'avoir une concentration

micellaire critique (concentration à laquelle le tensioactif forme des micelles avec les gouttes de phase dispersée) plus basse que les autres tensioactifs non-ioniques et les tensioactifs ioniques.

L'une des familles de copolymères à bloc la plus employée pour la stabilisation d'émulsions est celle des poly(oxyde d'éthylène)-bloc-(oxyde de propylène)-bloc-(oxyde d'éthylène) (PEO-PPO-PEO) (**Figure 17**) commercialisés sous le nom de Poloxamère ou Pluronic[®]. Les symboles x, y et z sont utilisés pour désigner le nombre de répétition des motifs oxyde de propylène (partie hydrophobe) et oxyde d'éthylène (partie hydrophile).

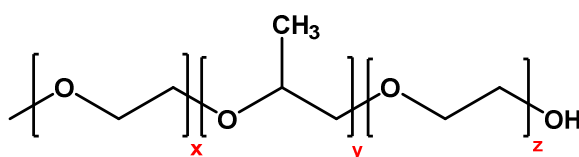


Figure 17 : Structure d'un polymère à bloc (oxyde d'éthylène/oxyde de propylène) avec x, y et z le nombre de motifs de répétitions

b- Tensioactifs dérivés d'esters d'acides gras et de sucres

Les esters d'acides gras sont souvent utilisés comme tensioactifs, par exemple les dérivés du glycérol : le monostéarate de glycérol, le monolaurate de glycérol et le polyricinoléate de polyglycérol (PGPR[®]). D'autres tensioactifs dérivés d'esters d'acides gras du sorbitol sont disponibles comme le monolaurate de sorbitane, le monostéarate de sorbitane, le tristéarate de sorbitane, connus sous le nom de Span[®] et les polysorbates formés par éthoxylation du sorbitane et commercialisés sous le nom de Tween[®]. La (**Figure 18**), illustre la structure d'un monoester de sorbitane (**A**) et d'un polysorbate (**B**). Le degré d'éthoxylation est équivalent à (x + y + z). Les polysorbates sont de nature hydrophile, leur solubilité dans les phases aqueuses augmente avec leur degré d'éthoxylation.

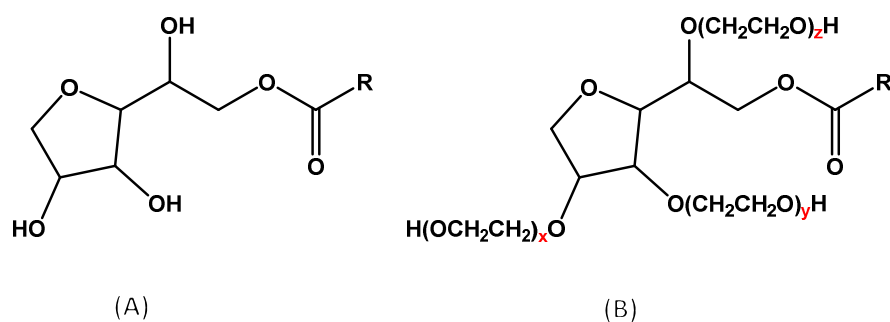


Figure 18 : Structure chimique d'un monoester de sorbitane (A) et d'un polysorbate (B), R désigne la chaîne carbonée.

Le type d'émulsion formée va fortement dépendre de la nature du tensioactif utilisé. La règle empirique de Bancroft^{48,49} qui indique que « *La phase continue d'une émulsion est formée par le solvant dans lequel l'agent tensioactif est le plus soluble* » est généralement respectée. La solubilité du tensioactif est déterminée par rapport au nombre de groupements hydrophobes et de groupements hydrophiles le composant.

III.4.2- Balance Hydrophile-Lipophile (HLB)

Le HLB (Balance Hydrophile-Lipophile, en anglais *Hydrophile-Lipophile Balance*) est un modèle empirique proposé par Griffin⁵⁰ qui permet de déterminer si un tensioactif est soluble en milieu hydrophile ou bien en milieu hydrophobe. L'échelle varie de 0 à 20. Un tensioactif possédant un HLB bas va être soluble dans les phases hydrophobes et stabiliser les émulsions E/H alors qu'un tensioactif avec une valeur de HLB élevée va être soluble dans l'eau et favoriser les émulsions H/E (**Figure 19**).

Le HLB est calculé en utilisant la formule suivante :

$$HLB = \frac{\text{Masse molaire (hydrophile)}}{\text{Masse molaire (totale)}} \times 20$$

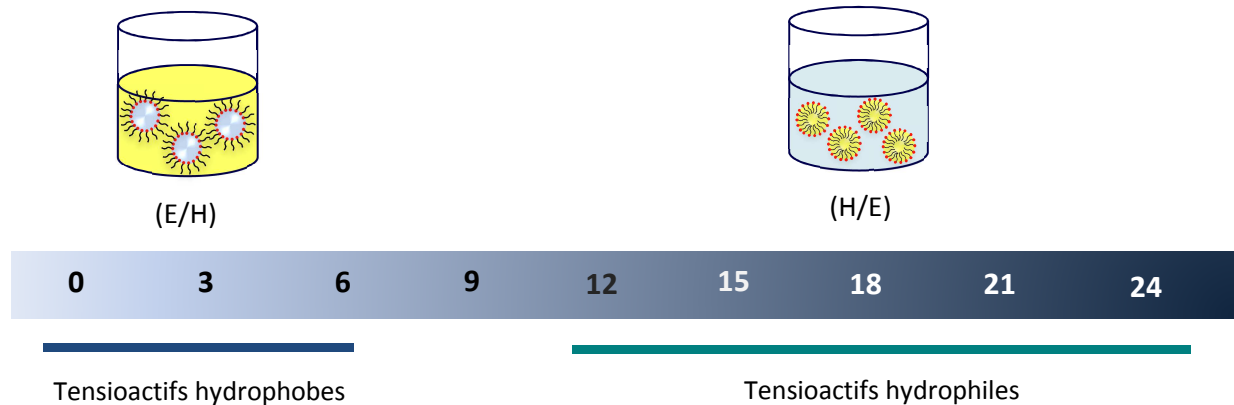
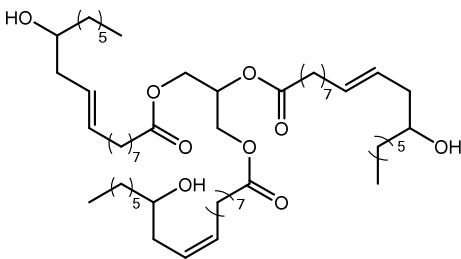
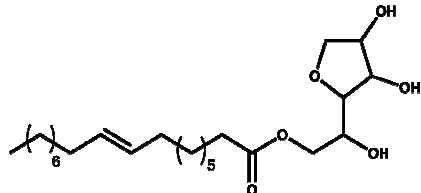
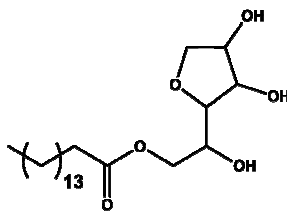
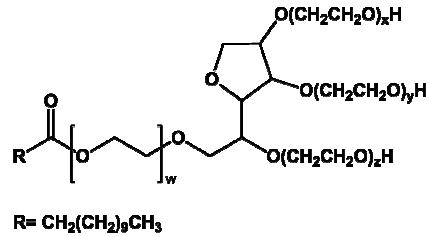


Figure 19 : Classification des tensioactifs en fonction de leur HLB

Il est nécessaire d'adapter le HLB à la nature de l'émulsion afin d'augmenter sa stabilité. Deux tensioactifs ou plus peuvent être combinés pour formuler une émulsion.⁵¹ La valeur du HLB sera déterminée par l'équation suivante :

$$HLB = 7 + \sum HLB \text{ hydrophile} + \sum HLB \text{ lipophile}$$

Tableau 5 : Valeurs HLB de quelques tensioactifs commerciaux.

Tensioactif	Nom commercial	HLB	Structure
Polyricinolâte de polyglycérol	PGPR®	1-2	
Monooleate de sorbitane	Span® 80	4-5	
Monopalmitate de sorbitane	Span® 40	6-7	
Monolaurate de polyoxyéthylène sorbitane	Tween® 20	16-17	 R= CH ₂ (CH ₂) ₉ CH ₃

III.4.3- Les émulsions stabilisées par des particules (émulsions de Pickering)

On appelle émulsion de Pickering, les émulsions stabilisées par des particules solides plutôt que par des tensioactifs solubles (**Figure 20**). Elles sont nommées d'après leur inventeur S.U. Pickering.⁵²

Les émulsions de Pickering peuvent être des systèmes huile-dans-eau⁵³ ou eau-dans-huile⁵⁴, ou même huile-dans-huile⁵⁵

Le mécanisme de stabilisation des émulsions de Pickering fait intervenir l'adsorption des particules solides à la surface des gouttelettes. Le mécanisme d'adsorption est très différent de celui des tensioactifs car les particules solides n'ont pas besoin d'être amphiphiles. Un mouillage partiel de la surface des particules par la phase huile ou la phase eau leur permet un ancrage à l'interface.

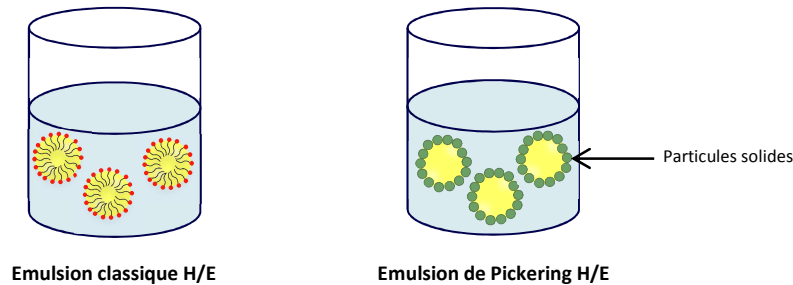


Figure 20 : Représentation schématisée d'une émulsion classique stabilisée par un tensioactif et d'une émulsion de Pickering

III.4.3.1- Physico-chimie des émulsions de Pickering

L'adsorption des particules à l'interface des phases requiert un mouillage partiel du solide par l'eau et par l'huile. Ce phénomène est dû aux énergies interfaciales aux trois interfaces : solide-eau, solide-huile et huile-eau notées : γ_{S-E} , γ_{S-H} et γ_{H-E} .

Une surface très hydrophile des particules solides serait totalement mouillée par l'eau, les particules ne seraient donc pas adsorbées parce qu'elles resteraient en suspension dans la phase aqueuse de l'émulsion. De même, des particules très hydrophobes seraient totalement mouillées par l'huile. Dans des conditions de mouillage partiel, l'angle de contact dans l'eau θ_E et θ_H sont déterminés par la loi de Young ($\theta_H = \pi - \theta_E$)

$$\cos(\theta_E) = \frac{\gamma_{S-H} - \gamma_{S-E}}{\gamma_{E-H}}, \cos(\theta_H) = \frac{\gamma_{S-E} - \gamma_{S-H}}{\gamma_{E-H}}$$

L'adsorption la plus forte sera pour un angle de contact de 90° ce qui correspond à une stabilité maximale de l'émulsion dans la plupart des cas.⁵⁶

III.4.3.2- Particules utilisées pour l'élaboration d'émulsions de Pickering

Différents types de particules (inorganiques ou organiques) peuvent être employées pour la stabilisation d'émulsions car elles remplissent les conditions de mouillage partiel pour les hydrocarbures les plus courants. On retrouve dans la littérature l'utilisation de carbonate de calcium et de sulfate de barium⁵⁷, d'argiles (montmorillonite et laponite⁵⁸), de particules magnétiques⁵⁹, de nanotubes de carbone⁶⁰, de nano cristaux cationiques⁶¹, de nanoparticules de cellulose⁶² ou encore de bactéries⁶³ qui sont de bons stabilisants pour les émulsions de Pickering. D'autres particules plus élaborées peuvent apporter des propriétés supplémentaires, par exemple des émulsions sensibles au pH ont été préparées⁶⁴.

Il est possible de procéder à une modification de surface de particules par greffage chimique de molécules organiques ou bien par adsorption de différents types de molécules pour les rendre plus hydrophobes et remplir les conditions de mouillage partiel de l'eau et de l'huile.

Les particules solides les plus utilisées sont à base de silice, car leur surface peut facilement être modifiée pour la rendre hydrophobe par greffage d'organosilanes. Le greffage de chlorotriméthylsilane à la silice va permettre d'avoir des groupements hydrophobes triméthylsilyl à la surface des particules de silice (**Figure 21**).

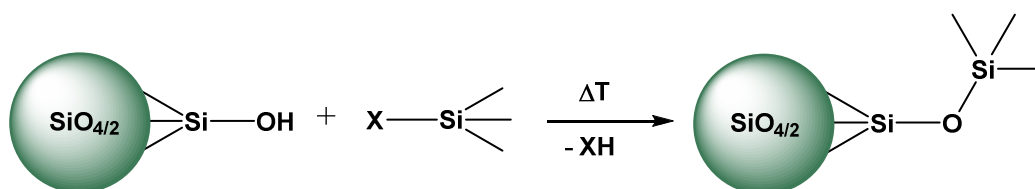


Figure 21 : Modification de particules de silice pour la production de particules hydrophobes avec X = Halogène, O-Alk, OH

L'utilisation des émulsions de Pickering présente certains avantages. La surface des gouttelettes recouverte par des particules solides va permettre d'éviter le phénomène de coalescence car les particules solides forment une couche rigide qui entoure les gouttes de phase dispersée, cette couche est comparable à une coquille d'œuf, elle agit également comme une barrière contre la déformation et le transfert de matière.

IV- Les émulsions hautement concentrées (*High Internal Phase Emulsions*)

Dans le cadre de notre travail, nous nous sommes intéressés à une catégorie d'émulsions particulière : les émulsions hautement concentrées.

IV.1- Définition

Les émulsions hautement concentrées HIPEs (en anglais *High Internal Phase Emulsion*), sont définies comme étant des émulsions où la phase dispersée occupe au minimum 74 % du volume total de l'émulsion⁶⁵ soit $\phi = 0.74$. Cette valeur correspond à la fraction de volume maximum qui peut être occupée par des sphères dures de taille identique avec un arrangement compact.

Lissant a démontré à l'aide d'une étude théorique idéalisée qu'au-delà d'un volume de phase dispersée de 74 % les gouttelettes adoptent un empilement de type tétradécaédrique (**Figure 22**). En réalité, les gouttelettes étant des entités molles, elles sont fragmentées et déformées pour occuper le plus d'espace possible lorsque l'empilement maximum est atteint (**Figure 23**).

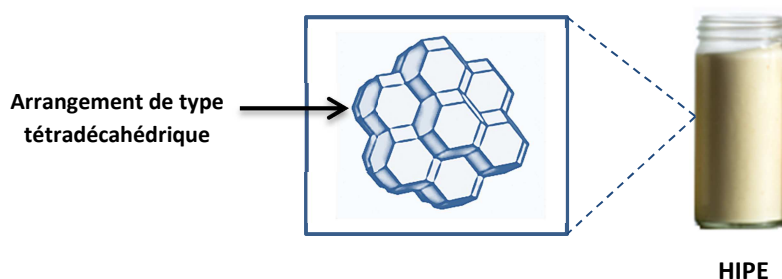


Figure 22 : Arrangement idéalisé de la phase dispersée dans une émulsion hautement concentrée (HIPE)

Une émulsion hautement concentrée se distingue d'une émulsion classique par son aspect très visqueux et opaque. Lors de la formation de HIPEs, les gouttelettes de phase dispersée sont séparées par un film composé d'agents tensioactifs et de phase continue qui empêche la coalescence. Ce film doit être assez rigide pour éviter une rupture totale et un transfert de phase mais également assez flexible pour s'ajuster aux changements de conditions dans son environnement.⁶⁶

La structure des HIPEs leur confère des particularités physiques tels que : une pression osmotique mesurable⁶⁷, une valeur de viscosité élevée et des caractéristiques rhéologiques de liquides non-newtoniens.

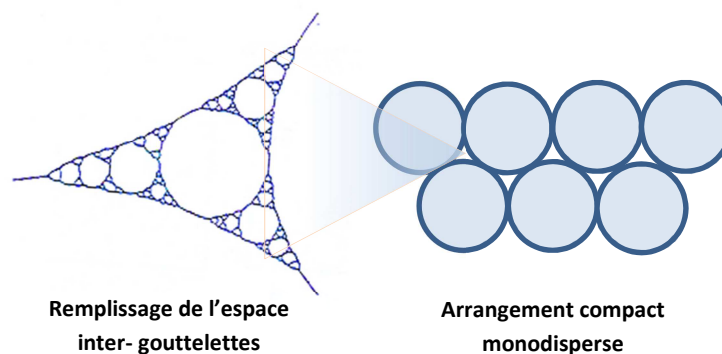


Figure 23 : Représentation schématique de l'arrangement compact des gouttelettes de phase dispersée et du remplissage de l'espace inter-gouttelettes

IV.2- Formulation des HIPEs

Les émulsions hautement concentrées sont des systèmes thermodynamiquement instables, elles sont généralement plus difficiles à élaborer que les émulsions plus diluées. Certains phénomènes comme le crémage et la sédimentation sont évités grâce à leur viscosité élevée, mais d'autres phénomènes de déstabilisation sont amplifiés, tels que la coalescence et l'inversion de phase. Afin de retarder ces phénomènes, il est nécessaire lors de la formulation des HIPEs de prendre en considération certains paramètres comme le choix des tensioactifs, la température d'émulsification et la nature des phases.

IV.2.1- Méthode HLD (Différence Hydrophile Lipophile)

La méthode HLD^{68,69} (Différence Hydrophile Lipophile, en anglais *Hydrophilic Lipophilic Deviation*) permet d'évaluer l'écart entre une formulation quelconque et une formulation optimale. Le HLD permet d'exprimer avec une seule variable tous les paramètres de formulation (tensioactif, nature des deux phases, température).

La carte bidimensionnelle formulation-composition présentée sur la **Figure 24** permet de représenter le type d'émulsion formée en fonction de la valeur HLD (formulation de l'émulsion) en ordonnée et du rapport de phases eau/huile (composition de l'émulsion) en abscisse. La concentration en tensioactif est maintenue constante.

Pour des valeurs positives de HLD, le tensioactif est soluble dans la phase organique. Une valeur négative de HLD signifie que le tensioactif est soluble dans la phase aqueuse. La ligne d'inversion présente dans la carte bidimensionnelle sépare les zones où se trouvent les émulsions eau-dans-huile (en jaune) et les régions où se situent les émulsions huile-dans-eau (en bleu).

On retrouve six zones distinctes dans la carte : La région centrale **A** correspond à une composition eau-huile qui se rapproche de 50 %. La zone **B** indique une composition plus riche en phase huile et dans la zone **C**, la phase aqueuse est prédominante.

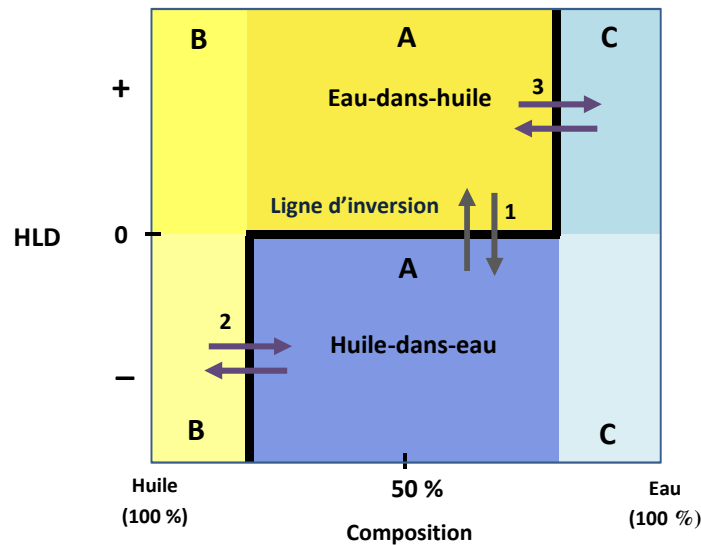


Figure 24 : Carte bidimensionnelle formulation/composition

Lorsqu'une certaine fraction volumique d'une émulsion est atteinte ($> 50\%$) une inversion de phase devrait se produire. La méthode HLD (*Hydrophilic Lipophilic Deviation*) permet de prédire les phénomènes d'inversion qui sont classés en deux catégories :

a- Inversion transitionnelle

L'inversion transitionnelle représentée par la flèche 1 sur la carte bidimensionnelle (formulation/composition) (**Figure 24**) est issue de la modification de l'une des variables de la formulation. Elle se produit quand l'affinité du tensioactif pour les deux phases est altérée aux alentours de ($HLD=0$). Les paramètres qui peuvent mener à une inversion transitionnelle sont la température lorsque le tensioactif utilisé est non-ionique ou bien la salinité lors de l'emploi de tensioactifs ioniques. L'inversion transitionnelle est un phénomène réversible⁷⁰

b- Inversion catastrophique

Une inversion catastrophique représentée par les flèches 2 et 3 sur la **Figure 24** se produit lors d'une variation du rapport eau/huile à formulation constante, c'est-à-dire l'ajout d'un volume important de phase aqueuse sur une émulsion E/H, ou de phase organique sur une émulsion H/E.⁷¹ C'est un phénomène irréversible.⁷² L'inversion catastrophique peut être retardée si la phase dispersée est rajoutée progressivement. En effet, la présence d'une

hystérèse permet de contrôler l'approche vers la ligne d'inversion. Ainsi, des émulsions hautement concentrées possédant des fractions volumiques supérieures à 90 % ont pu être formulées⁷³.

IV.2.2- Choix du tensioactif

Seuls quelques tensioactifs sont capables de stabiliser les émulsions hautement concentrées (HIPEs). 1). Les tensioactifs susceptibles de stabiliser des HIPEs ont des valeurs aux extrêmes de l'échelle HLB. C'est-à-dire des valeurs très basses pour stabiliser les émulsions (E/H) et des valeurs très élevées pour stabiliser les émulsions (H/E). Les émulsions hautement concentrées eau-dans-huile sont le plus souvent stabilisées par le tensioactif monooléate de sorbitane⁶⁵ (Span[®] 80) (HLB=4) ou le polyricinoléate de polyglycérol⁷⁴ (PGPR[®]) (HLB=2) et les HIPEs huile-dans-eau sont stabilisées par exemple par le monolaurate de polyoxyéthylène sorbitane (Tween[®] 20) (HLB=17).

IV.2.3- Influence de la température

La température a une grande influence sur la solubilité des tensioactifs. Un tensioactif soluble dans une phase aqueuse peut au-delà d'une certaine température notée « température d'inversion de phase » (PIT) (en anglais *Phase Inversion Temperature*) devenir soluble dans une phase organique. Ce phénomène peut être exploité pour formuler des émulsions inverses hautement concentrées par inversion transitionnelle.

L'augmentation de la température diminue également la stabilité d'une émulsion en favorisant le phénomène de coalescence. L'augmentation de l'énergie thermique va avoir pour effet la rupture du film de phase continue et la formation de grosses gouttes de phase dispersée qui mènent à la déstabilisation de l'émulsion.

IV.2.4- La notion de Log P et son application dans la formulation d'émulsions

Le coefficient de partage d'une substance X entre l'octanol et l'eau à une température donnée est définie comme: $P = \frac{[X]^{org}}{[X]^{aq}}$ avec [X] la concentration (mole/volume) à

l'équilibre de la substance dans la phase organique ou dans la phase aqueuse (**Figure 25**).⁷⁵ La grandeur Log P est utilisée car elle est plus pratique à manipuler.

Il existe différentes méthodes qui permettent de mesurer la valeur du Log P d'une substance. Les méthodes utilisées sont divisées en deux groupes : les méthodes dites directes et les

méthodes indirectes. Dans les méthodes directes on retrouve la technique du flacon agité⁷⁶ qui consiste à mesurer la distribution d'un composé mélangé en quantité connue entre l'octanol et l'eau. La HPLC permet également de déterminer la valeur du LogP d'un composé indirectement en mesurant son temps de rétention et en le comparant à un composé qui a un temps de rétention similaire dans les mêmes conditions et dont la valeur du LogP est connue.⁷⁷

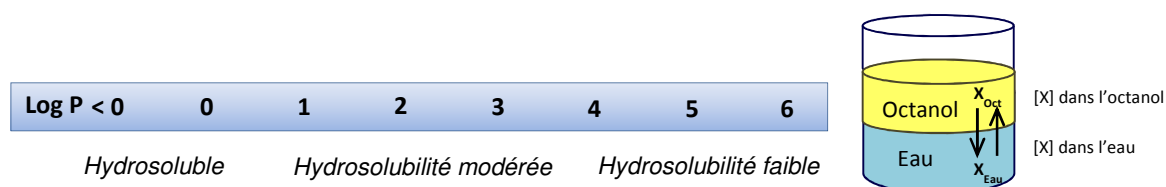


Figure 25 : Echelle de Log P et distribution d'une substance X dans l'octanol et l'eau à l'équilibre.

Les composés possédant des valeurs de LogP négatives sont hydrosolubles et les composés ayant des valeurs de LogP positives sont hydrophobes, quelques exemples sont donnés dans le (Tableau 6). Le choix des constituants des deux phases d'une émulsion peut être guidé par la valeur de leurs LogP afin de minimiser le transfert de phase et de retarder la déstabilisation. Plus la différence de LogP sera grande entre les deux phases de l'émulsion, plus la stabilité sera améliorée, c'est-à-dire que l'une des phases doit être constituée de composés ayant une valeur de LogP élevée (positive) et la seconde phase de constituants ayant un LogP bas négatif.

Tableau 6 : Classification de quelques solvants selon leur Log P

Catégorie	Solvant	LogP
Hydrosoluble	Méthanol	- 0.77
	Ethanol	- 0.30
Hydrosolubilité modérée	Anisole	2.11
Hydrosolubilité faible	Cyclohexane	3.44
	n-Hexane	4.00
	n-Dodécane	6.25

IV.3- Les émulsions concentrées non aqueuses

Les émulsions concentrées, qu'elles soient directes (H/E) ou inverses (E/H) comportent presque toujours une phase aqueuse. Cependant, il est possible de remplacer la phase aqueuse par une phase organique lorsque la présence d'eau est indésirable, dans le cas de réactions effectuées en émulsion où les monomères et/ou les catalyseurs sont incompatibles avec la

présence d'eau. Ce type d'émulsion est également utilisé dans le domaine pharmaceutique pour la libération contrôlée de substances actives lipophiles ou hydrolysables.^{78,79}

Les émulsions non-aqueuses (huile-dans-huile ou H/H) sont difficiles à stabiliser. Le choix d'un tensioactif efficace peut s'avérer être difficile. En effet, dans ce type de système, les règles de Bancroft ne s'appliquent plus. Riess et *al* ont étudié la stabilisation d'émulsions composées de deux solvants non-miscibles : cyclohexane/acétonitrile et hexane/DMF. Ils ont conclu que les copolymères possédant deux blocs incompatibles A et B (où chacun des blocs est soluble sélectivement dans un des deux liquides non-miscibles) permettent de stabiliser ces systèmes. Ce type de tensioactif est mieux adapté à la stabilisation d'émulsions non-aqueuses que les tensioactifs à faible masse moléculaire. Cependant il est nécessaire de les synthétiser à façon.

Les émulsions non-aqueuses les plus stables décrites dans la littérature sont composées d'un solvant apolaire (éther de pétrole ou dodécane) dispersé dans un solvant polaire (formamide, diméthylsulfoxyde ou diméthylformamide) stabilisées par des tensioactifs de type Pluronic®. Le (Tableau 7) regroupe les couples de solvants et les copolymères à bloc utilisés pour la formulation d'émulsions H/H reportés dans la littérature.

Tableau 7 : Emulsions non aqueuses stabilisées par des copolymères à bloc

Solvant 1 (H _{apolaire})	Solvant 2 (H _{polaire})	Copolymère à bloc	Référence
n-Hexane	DMF	PI- <i>bloc</i> -PS	80
Cyclohexane	Acétonitrile	PS- <i>bloc</i> -PMMA	81
Huile de paraffine	Ethylène glycol	PB- <i>bloc</i> -PEO	82, 83
Ether de pétrole	Formamide, DMF, DMSO	PEO- <i>bloc</i> -PPO- <i>bloc</i> -PEO	84
Huile de silicone	Acétonitrile	PEO- <i>bloc</i> -PPO- <i>bloc</i> -PEO	85
Méthylcyclohexane	Polyéthylène glycol	PB- <i>bloc</i> -PEO	86
Cyclohexane, Tétradécane	Acétonitrile	PtBuSt- <i>bloc</i> -PEO	87
n-Hexane	DMF	PI- <i>bloc</i> -PMMA	88
Décane	Alcool furfurylique	PI- <i>bloc</i> -PMMA	89

Peu de travaux se sont intéressés à la préparation d'émulsions hautement concentrées non-aqueuses. Cameron et Sherrington ont formulé des émulsions non-aqueuses (éther de pétrole-dans-DMF, DMSO ou formamide) avec un volume de phase interne maximal de 90 %.

Plus récemment, Shirshova *et al*^{90, 91} ont élaboré des HIPEs constituées de liquides ioniques dans une solution non-aqueuse de monomères stabilisées par le dipolyhydroxystéarate de polyglycérile (PEG-30 Dipolyhydroxystéarate). De même, une émulsion non-aqueuse (75 % carbonate d'éthylène dans 25 % *p*-xylène) stabilisée par des particules de silice organo-modifiées a été formulée. L'inversion catastrophique qui est généralement plus sujette à se produire dans les émulsions de Pickering a pu être retardée grâce à l'ajustement de la mouillabilité des particules solides.⁹²

Enfin, des émulsions décane-dans-alcool furfurylique stabilisées par un polymère à bloc (PI-*bloc*-PMMA) ont été développées récemment (**Figure 26**).⁸⁹

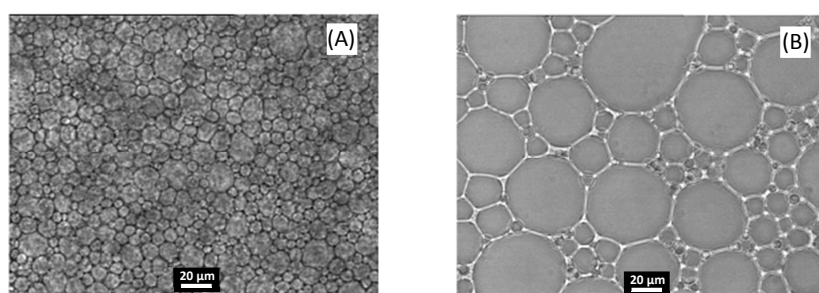


Figure 26 : Observation au microscope optique d'une émulsion hautement concentrée décane-dans-alcool furfurylique après préparation (A) et après 24h (B)⁸⁹

IV.4- Procédés d'élaboration des HIPEs

Différentes méthodologies ont été proposées pour la préparation des HIPEs.

IV.4.1- Le procédé par agitation mécanique

Une palle d'agitation connectée à un moteur permet d'élaborer des émulsions hautement concentrées. La plupart des HIPEs sont obtenues par cette méthode. Ce système est composé d'un réacteur à fond rond et d'une palle d'agitation en contact avec les parois du réacteur pour permettre une bonne dispersion et un bon cisaillement des gouttes de phase interne (**Figure 27**). La vitesse d'agitation devra être adaptée à la viscosité de l'émulsion formée. Une addition lente de la phase dispersée permet d'éviter l'inversion de phase. L'utilisation d'un système pousse-seringue permet de contrôler avec précision ce paramètre.

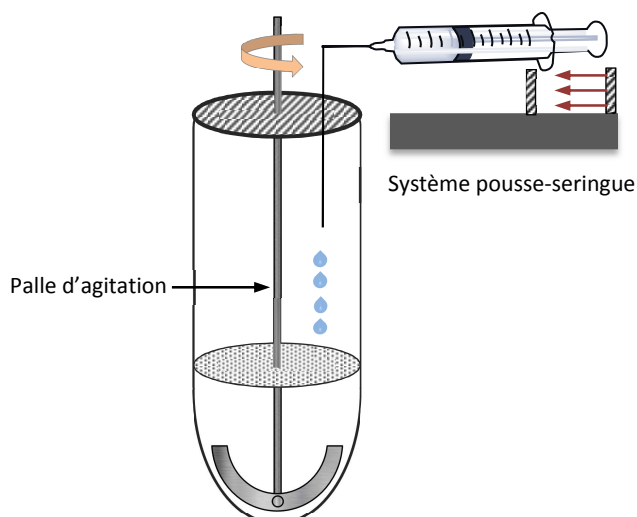


Figure 27 : système d'émulsification par agitation mécanique

IV.4.2- Utilisation d'un émulsificateur alternatif

Dans certains cas la formulation de l'émulsion ne permet pas une émulsification mécanique classique. En effet, si le système est trop visqueux, l'insertion de phase dispersée ne peut pas être efficace. Un système comparable aux émulsificateurs industriels a été développé au sein de l'Institut des Sciences Moléculaires : *système pousse-seringue*⁹³. Le principe de ce système consiste à placer le mélange à émulsionner dans l'une des chambres du système qui est soumis à un mouvement alternatif de va-et-vient, faisant passer l'émulsion d'une chambre à une autre par un canal de jonction (Figure 28). La force de cisaillement ainsi créée permet l'émulsionnage.

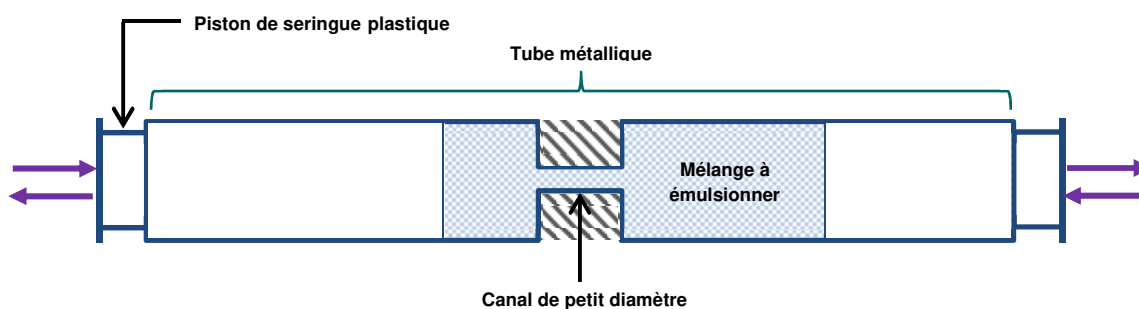


Figure 28 : Schéma représentatif d'un système pousse-seringue à mouvement de translation alternatif

IV.4.3- La microfluidique

Cette technique permet d'obtenir une distribution de taille de gouttes de phase dispersée très étroite. De petites quantités de fluide sont manipulées qui permettent d'avoir un contrôle de flux à la fois précis et reproductible. Anna et al.⁹⁴ ont décrit en 2003 le premier exemple de circuit *flow focusing* (FF). Dans ce procédé (**Figure 29**), le flux de phase aqueuse arrive par le canal vertical, il rencontre le flux de la phase huile qui est dirigé par le canal horizontal (canal central). Directement après les canaux qui font passer les deux liquides non miscibles, se trouve un orifice qui va permettre de former les gouttelettes d'huile car elles sont comprimées par la phase continue. Le contrôle de la vitesse du flux des deux phases (Q_c , flux de la phase continue et Q_d , flux de la phase dispersée), permet de faire varier dans une grande gamme la fréquence de génération des gouttelettes, leur diamètre et la fraction de phase volumique de la phase dispersée ϕ .⁹⁵

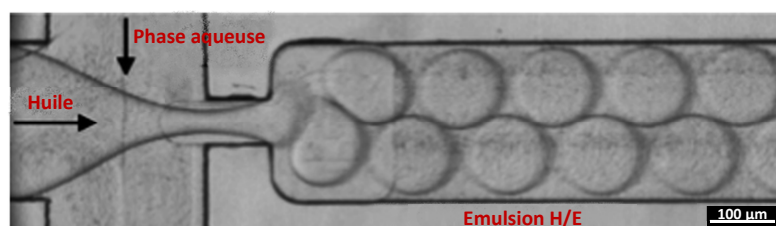


Figure 29 : Micrographie flux de production de gouttelettes monodisperses⁹⁶

V- Polymérisation en émulsion concentrée

Les polymères poreux obtenus par polymérisation en émulsion concentrée sont connus sous l'acronyme « polyHIPE » qui désigne polymère pour « poly » et « High Internal Phase Emulsion » qui signifie : Emulsion Hautement Concentrée.

L'intérêt pour les polyHIPEs est un phénomène assez récent (**Figure 30**). Le premier polymère poreux obtenu par polymérisation en émulsion concentrée du styrène a été décrit en 1962⁹⁷. La société Unilever a par la suite breveté en 1982 un polymère obtenu par polymérisation en émulsion concentrée en utilisant le nom polyHIPE.⁹⁸ Les polyHIPEs se sont ensuite développés avec les travaux de Sherrington et al., de Cameron et al., de Deleuze et al. et de Bismarck et al.¹³

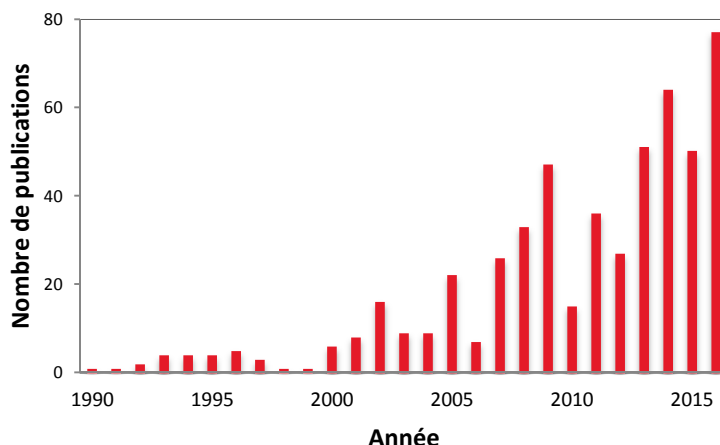


Figure 30 : Nombre de publications sur les polyHIPEs en fonction de l'année.

V.1- Concept de la polymérisation en émulsion concentrée

Lorsque la phase continue d'une émulsion hautement concentrée contient des espèces polymérisables. L'initiation de la polymérisation au sein de l'émulsion permet d'obtenir une structure polymère tridimensionnelle rempli de phase dispersée. Le retrait de la phase dispersée génère la porosité car les gouttes de phase interne se comportent comme une empreinte molle (Figure 31).

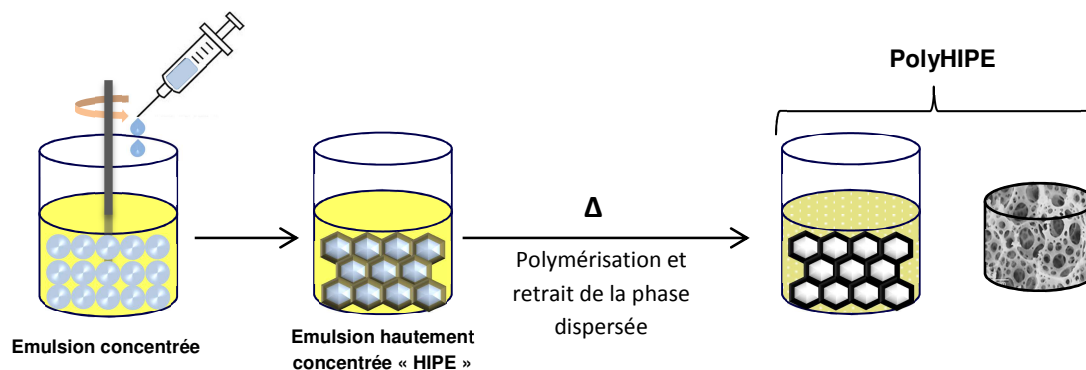


Figure 31 : Illustration schématique de la préparation d'un polyHIPE.

Différentes techniques peuvent être employées pour retirer la phase dispersée après polymérisation. Elle peut être évaporée dans une étuve en augmentant la température, mais cette technique peut être trop agressive vis-à-vis du matériau si celui-ci est fragile et ainsi dégrader sa morphologie.

Une autre technique consiste à échanger la phase dispersée (l'eau ou un autre solvant) par un solvant organique plus volatil. Le matériau rempli de phase dispersée est introduit dans un

grand volume du solvant d'échange (l'éther diéthylique par exemple) par pression osmotique la phase interne sera remplacée par le solvant d'échange. Celui-ci pourra par la suite être évaporé plus facilement.

Des méthodes moins agressives telles que la lyophilisation, permettent d'éliminer la phase dispersée tout en conservant la morphologie du matériau s'il est fragile. Néanmoins, cette méthode a des limites car elle permet uniquement le retrait de l'eau par sublimation, les tensioactif et les sous-produits de réaction ne sont pas éliminés.

V.2- Caractéristiques des polyHIPEs

Les matériaux poreux obtenus par polymérisation en émulsion concentrée ont une morphologie typique constituée de cavités sphériques interconnectées par des fenêtres qu'on appelle « interconnexions » (**Figure 32**). Les polyHIPEs ont de faibles densités apparentes, des porosités comprises entre 74 et 99 %, des tailles de cavité entre 1 et 100 μm , et des tailles d'interconnexion entre 0.2 et 30 μm .⁹⁹

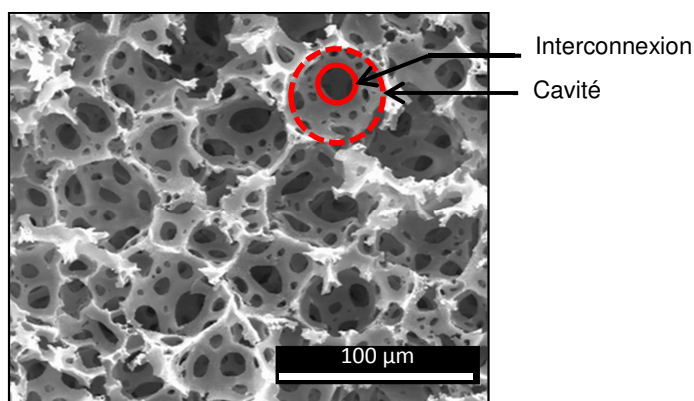


Figure 32 : Cliché MEB d'un polyHIPE sty-rène divinyl-benzène¹⁰⁰

V.2.1- Taux de porosité

Le taux de porosité d'un polyHIPE dépend directement de la concentration de l'émulsion précurseur. En effet, plus la fraction volumique en phase dispersée est importante, plus le polyHIPE obtenu sera poreux (**Figure 33**). On peut ainsi contrôler le volume poreux du matériau en faisant varier la fraction volumique de phase dispersée de l'émulsion. Le taux de porosité peut être déterminé par porosimétrie par intrusion au mercure ou par méthodes gravimétriques, comme décrit précédemment.

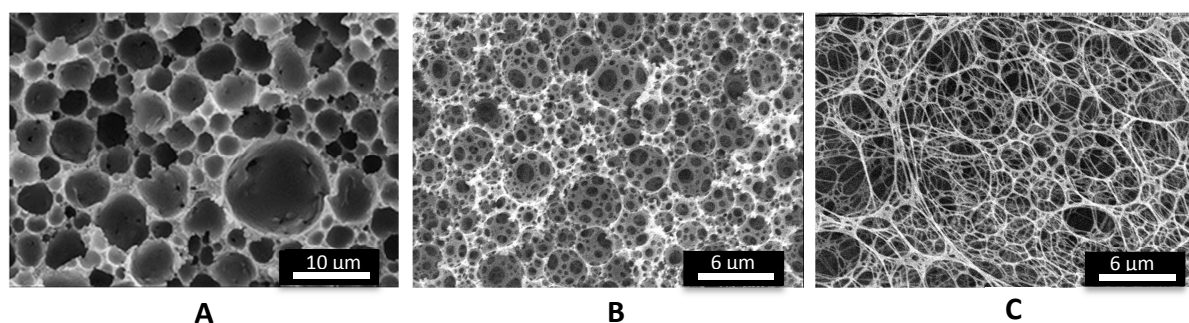


Figure 33 : Clichés MEB de poly(M)HIPEs styrène-divinylbenzène (A : 65 %, B : 90 %, C : 99 % de porosité) élaborés à l'ISM

V.2.2- Taille des cavités

La taille des cavités des polyHIPEs est largement influencée par la méthode d'agitation utilisée lors de la préparation de l'émulsion concentrée.¹⁰¹ En effet, la taille des gouttes de phase dispersée diminue lorsque le taux de cisaillement augmente. Ce qui a pour conséquence des plus petites tailles de cavités de polyHIPE. Un temps d'agitation élevé permet d'uniformiser la taille des cellules et d'obtenir une distribution de taille des cavités plus étroite.¹⁰²

V.2.3- Présence d'interconnexions

La porosité des polyHIPEs est de type ouvert, les cavités sont reliées entre elles par des interconnexions. Avec l'augmentation de la concentration en phase dispersée lors de l'élaboration de l'émulsion précurseur, les gouttes sont soumises à une pression induisant un écrasement aux interfaces des gouttes, ce qui génère des zones de contact circulaires (**Figure 34**). L'épaisseur du film de tensioactif et du film de phase continue est plus faible dans ces zones ce qui crée des ruptures. Après polymérisation, ces zones de rupture forment les interconnexions. Néanmoins le mécanisme de formation des interconnexions est sujet à controverse. Selon Bismarck et al.¹⁰³, les interconnexions sont le résultat d'une action mécanique lors de la purification et du séchage des polyHIPEs. Une autre théorie suggère que c'est le taux de tensioactif qui influe la présence d'interconnexions et qui détermine leur taille.¹⁰⁴ Enfin, Cameron et al.¹⁰⁵ ont également travaillé sur l'élucidation de la formation des interconnexions. Ils ont étudié la structure des pores à différents stades de polymérisation par cryo-MEB après avoir retiré la phase interne par sublimation. Ils ont constaté que les interconnexions se formaient avec l'avancement de la polymérisation. Ils ont attribué ce phénomène à la contraction du volume durant la conversion du monomère en polymère et à leur différence de densité.

Pour résumer, la formation d'interconnexions est un phénomène qui reste assez complexe à expliquer. Il dépend de plusieurs facteurs, comme la fraction volumique de phase interne, la concentration en tensioactifs, la taille des gouttelettes de phase dispersée, la technique de purification employée et la nature du polymère formé durant le processus d'élaboration des polyHIPEs.

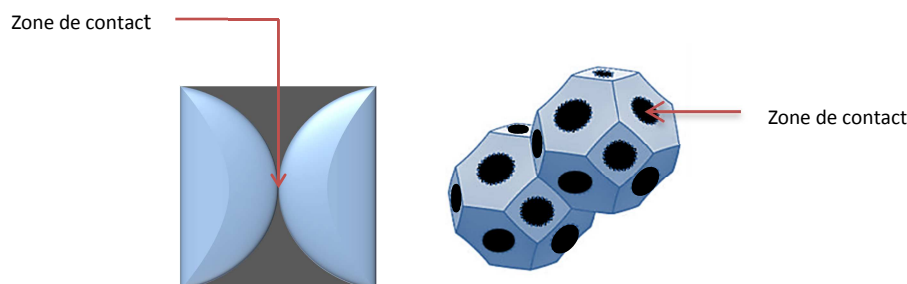


Figure 34 : Zones de contact aux interfaces des gouttes de phase dispersée

V.2.4- Homogénéité de la matrice

L'homogénéité et la cohésion de la structure d'un polyHIPE dépendent fortement du taux de tensioactif utilisé pour la formulation de l'émulsion concentrée. Des travaux ont été réalisés afin d'étudier l'influence du taux de tensioactif sur la morphologie de polyHIPEs (styrène-divinylbenzène)¹⁰⁶. Il a été constaté en faisant varier la concentration massique du Span® 80 par rapport à la masse des monomères, que pour de faibles pourcentages (entre 4 et 8 %), la surface des matériaux n'est pas homogène (présence de cratères et surface granuleuse). L'augmentation de la quantité de tensioactif à 30 % génère des matériaux homogènes et une bonne cohésion de la structure. L'utilisation de plus grandes quantités de tensioactif (80 %) produit des matériaux qui s'effondrent au séchage. L'utilisation de plus grandes quantités génère seulement des poudres. Ceci est expliqué par le fait que le tensioactif qui est soluble dans la phase continue ne forme pas seulement des micelles à l'interface des deux phases mais se concentre également dans la phase continue. Après polymérisation les endroits où le tensioactif s'était aggloméré s'effondrent.

V.2.5- Surface spécifique

Les polyHIPEs sont généralement caractérisés par de faibles surfaces spécifiques ne dépassant pas $50 \text{ m}^2/\text{g}$ ¹⁰⁷. Ceci est dû à leur caractère macroporeux. La surface spécifique étant induite par la microporosité. Cependant, il est possible d'augmenter la surface spécifique de polyHIPEs par ajout de porogènes. En effet, Cameron et al¹⁰⁸ ont préparé des polyHIPEs de poly(divinylbenzène) avec des surfaces spécifiques de $550 \text{ m}^2/\text{g}$ par ajout de solvants

porogènes. La sélection d'un solvant ayant une bonne interaction avec le polymère formé, retarde la séparation de phase jusqu'à un bon avancement de la polymérisation. Ce phénomène crée un grand nombre de microparticules, ce qui permet de créer de la microporosité et donc une plus grande surface spécifique. Néanmoins, l'utilisation de porogènes pour augmenter la surface spécifique diminue les propriétés mécaniques des matériaux en fragilisant la matrice polymère.

V.3- Les voies de polymérisation en émulsion hautement concentrée

La majorité des polyHIPEs est obtenue par polymérisation radicalaire dans une émulsion concentrée E/H stabilisée par un tensioactif.⁶⁵ Ce n'est que récemment que d'autres types de polymères poreux obtenus par polymérisation en émulsion concentrée ont commencé à être développés. Cependant les exemples ne sont pas très nombreux car les conditions de polymérisation ne sont généralement pas compatibles avec la stabilité de l'émulsion.

V.3.1- Les polyHIPEs obtenus par polymérisation radicalaire

Environ 45 % du plastique produit dans le monde et 40 % du caoutchouc synthétique sont obtenus par polymérisation radicalaire.¹⁰⁹ La polymérisation radicalaire a l'avantage d'être initiée dans des conditions assez douces comparé aux autres réactions de polymérisation et d'être compatible avec la présence d'eau ce qui la rend particulièrement adaptée à la production de polyHIPEs.

Les polyHIPEs obtenus par polymérisation radicalaire de la phase externe sont les polyHIPEs les plus communs et les premiers à avoir été élaborés, ils sont obtenus à partir du styrène et du divinyle benzène^{102,110}, des acrylates et méthacrylates¹¹¹. La synthèse de polyHIPEs obtenus par polymérisation radicalaire consiste à formuler une émulsion concentrée inverse eau-dans-huile. La phase huile consiste en un mélange : monomères, tensioactif et amorceur. Le choix de l'amorceur est important car il doit être soluble dans la phase organique et stable en présence d'eau, les amorceurs les plus largement employés sont l'azobisisobutyronitrile (AIBN)¹¹² et le peroxyde de benzoyle (BPO). Il est possible d'ajouter un agent réticulant pour obtenir un réseau tridimensionnel et un matériau possédant de meilleures propriétés mécaniques.

La polymérisation radicalaire en émulsion concentrée a également été employée pour la synthèse de polyHIPEs hydrophiles à partir d'acide acrylique¹¹³ et à partir de méthacrylate de

2-hydroxyéthyle¹¹⁴. Des polyHIPEs cristallins ont également été développés par polymérisation radicalaire et réticulation.¹¹⁵

V.3.2- Polymérisation par métathèse par ouverture de cycle

Il est possible de synthétiser des polyHIPEs par polymérisation par ouverture de cycle par métathèse (ROMP, de l'anglais *Ring-Opening Metathesis Polymerization*). La métathèse fait partie des progrès les plus marquants en synthèse organique et en synthèse de polymères, Chauvin, Grubbs et Schrock ont reçu le prix Nobel en 2005 pour leurs travaux sur la réaction de métathèse, cette réaction est l'un des outils les plus efficaces pour la formation de liaisons carbone-carbone¹¹⁶. C'est une réaction catalysée qui consiste à échanger les fragments vinyliques entre différents alcènes. La métathèse par ouverture de cycle a été relatée par Natta et *al* qui ont utilisé des catalyseurs à base de Tungstène et de Molybdène¹¹⁷. Cette réaction peut être utilisée pour la préparation de polyHIPEs. Deleuze et *al*¹¹⁸ ont préparé des polyHIPEs par ROMP à partir de dérivés de norborène en utilisant un catalyseur de Grubb's de première génération, le matériau obtenu a par la suite été fonctionnalisé en utilisant les sites catalytiques libres dans sa structure. Plus récemment, Mert et *al*¹¹⁹ ont pu améliorer les propriétés thermiques d'un polyHIPE obtenu par ROMP par addition d'un comonomère dicyclopentadiène au norborène.

V.3.3- Polymérisation par étape

La polymérisation par étape est une polymérisation séquentielle entre des monomères bifonctionnels (**Tableau 8**) ou multifonctionnels. Des polymères avec des masses moléculaires élevées ne sont obtenus qu'après un grand nombre d'étapes (**Figure 35**). Cette réaction contrairement à la polymérisation radicalaire nécessite des temps de réaction plus longs pour atteindre un degré de polymérisation élevé.

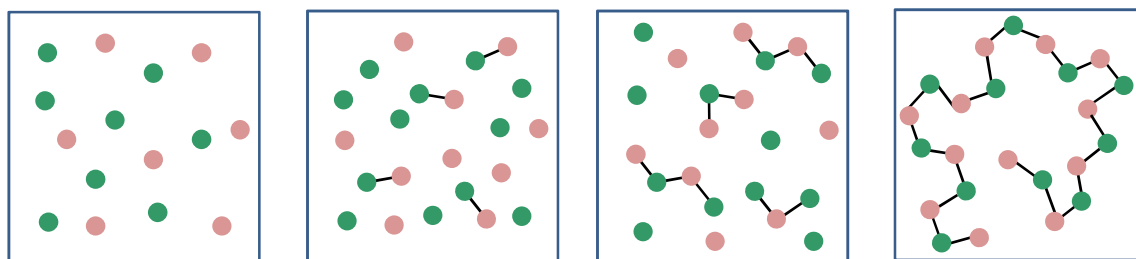


Figure 35 : Représentation schématique du processus de polymérisation par étape

Les polymérisations par étape les plus importantes sont la polycondensation et la polyaddition.

V.3.3.1- La polycondensation

Lors de la polycondensation, il y a élimination d'un sous-produit de réaction (sous forme de petite molécule) tel que H_2O , HCl , CH_3OH . C'est une réaction équilibrée, ce qui veut dire que pour déplacer la réaction dans le sens de la formation de polymères, il est nécessaire d'éliminer le sous-produit de réaction. Cette extraction n'est pas simple à réaliser en émulsion concentrée car il faut tenir compte de la stabilité de l'émulsion.

Il existe cependant dans la littérature quelques exemples de polymères poreux obtenus par polycondensation en émulsion concentrée. Des polyHIPEs de résorcinol-formaldéhyde, d'urée formaldéhyde et de mélamine formaldéhyde ont été élaborés par polycondensation acido-basique.^{120, 121}

Le développement de la polycondensation en émulsion concentrée permettrait l'accès à de nouveaux types de matériaux poreux, tels que des polyesters poreux ou des polyamides poreux.

V.3.3.2- La polyaddition

La polyaddition est une réaction similaire à la polycondensation sauf qu'il n'y a pas de sous-produit de réaction, chaque étape est une réaction d'addition qui se fait sans élimination de petite molécule. Les exemples qui décrivent l'élaboration de polymères poreux par polyaddition en émulsion concentrée sont cependant peu nombreux. Des polyHIPEs de type polyuréthane ont été préparés à partir du 1,6-diisocyanatohexane et d'un prépolymère de type polyol par David et al¹²². Le dibutylétain (DBTDL) a été employé comme catalyseur. Plus récemment, Zhang et al¹²³ ont élaboré des monolithes de polyuréthane à partir de tolylène diisocyanate, de butylène glycol en émulsion eau-dans-huile stabilisée par le PGPR, il a été observé que le tensioactif PGPR qui possède des fonctions alcools secondaires réagit également avec le diisocyanate pour former des polyuréthanes.

Tableau 8 : Exemples de polymères obtenus par polymérisation par étape

Groupements fonctionnels des monomères	Type de polymère
-OH + -COOH	Polyester
-OH + -NCO	Polyuréthane
-NH ₂ + -NCO	Polyurée
-NH ₂ + -COOH	Polyamide
-OH + -OH	Polyéther

Le **Tableau 9** regroupe le type de monomères et les différents mécanismes de polymérisation utilisés pour la préparation de polyHIPEs. On peut facilement constater que la polymérisation radicalaire est la voie la plus employée. Les exemples de polymérisation par étape restent peu étudiés.

Tableau 9 : Mécanismes de polymérisation utilisés pour la préparation de polyHIPEs

Type d'émulsion	Mécanisme de polymérisation	Références
H/E	Polymérisation radicalaire	124, 125, 126, 127 128, 129 128, 130 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142
	ROMP	118, 143, 144, 145
	Polymérisation par étape (thiol-ene)	146
	Polymérisation par étape	147, 122
E/H	Polymérisation radicalaire	148, 113, 114, 149, 150, 151
	Polymérisation par étape	152, 153, 154, 155
CO₂ sc/E	Polymérisation radicalaire	156, 157, 158, 159
HIPEs non-aqueuses	Polymérisation radicalaire	160, 161
Monomères dans les deux phases	Polymérisation radicalaire	162, 161, 163, 164, 134, 165, 166, 167

V.4- Application des polyHIPEs

Les polyHIPEs ont été à la base développés par les chercheurs d'Unilever comme absorbants de liquides.¹⁶⁸ De par leurs caractéristiques uniques, et leur structure hautement interconnectée, ils ont trouvé depuis des applications dans de nombreux autres domaines. Selon leurs propriétés, ils peuvent être employés comme isolants thermiques et acoustiques¹⁶⁹, comme matériaux encapsulant de matériau à changement de phase (PCM) qui ont la

propriété de réagir selon la température pour absorber de l'énergie ou la diffuser. Ces derniers sont en cours de développement à l'Institut des Sciences Moléculaires de Bordeaux.

Les polyHIPEs sont également de très bons candidats comme supports pour la catalyse hétérogène¹⁷⁰ et comme matrice pour la préparation de capteurs électrochimiques¹⁷¹.

V.4.1- Utilisation des polyHIPEs pour la séparation de phase

La structure des polyHIPEs leur confère de très bonnes propriétés pour des applications en séparation de phase, leur porosité ouverte ainsi que leur structure monolithique leur permet d'être utilisés pour la séparation de milieux.¹⁷² La fonctionnalisation des polyHIPEs¹⁷³ permet de piéger certaines molécules et donc de les séparer d'un mélange. Ce type de matériau peut être utilisé pour la filtration de l'eau.¹⁷⁴

Ils sont également employés en synthèse organique car ils peuvent sélectivement piéger un excès de réactif ou un sous-produit de réaction d'un mélange réactionnel pour obtenir un produit pur en fin de réaction et déplacer un équilibre réactionnel. Un polyHIPE à base de 4-nitrophenylacrylate et de styrène fonctionnalisé avec de la pipérazine a été employé pour piéger l'atrazine (un herbicide non autorisé au sein de l'union européenne mais largement employé aux états unis). L'atrazine a été séparé d'une solution aqueuse en utilisant des polyHIPEs.¹³⁰

De plus, les polyHIPEs sont une bonne alternative aux colonnes capillaires conventionnelles en électrochromatographie capillaire (CEC). Tunc et al¹⁷⁵ ont élaboré des colonnes poreuses à 90 % à base de polyHIPEs, ces colonnes possédaient un courant électroosmotique élevé, ils ont été employés pour la séparation d'alkylbenzènes.

V.4.2- L'utilisation des polyHIPEs en ingénierie tissulaire

Certains travaux se sont intéressés à l'élaboration de supports polyHIPEs pour l'ingénierie tissulaire.^{176, 142, 177, 178} Les polyHIPEs sont de bons candidats pour l'ingénierie de greffe osseuse, pour ce type d'application, les polyHIPEs sont élaborés à partir de styrène et de divinylbenzène.¹⁷⁹ Néanmoins, ce type de matériau n'est pas biodégradable ce qui limite son utilisation. Des polyHIPEs de type polyesters poly(ϵ -caprolactone)¹⁸⁰ biodégradables ont été préparés. Ce type de matériau a été étudié pour être utilisé comme support pour la croissance de différentes cellules et tissus.

V.4.3- Utilisation des polyHIPEs comme capteurs électrochimiques

Des biocapteurs à base de polyHIPEs ont été développés pour la détection du cholestérol¹⁸⁰, des films de polyHIPEs avec une porosité contrôlée ont été synthétisés puis fonctionnalisés avec des enzymes, des médiateurs d'électrons et d'autres espèces fonctionnelles.¹⁷¹

Les polyHIPEs ont également un intérêt comme membranes et électrodes pour la potentiométrie.¹⁷¹

CHAPITRE II : Elaboration de polyuréthanes macroporeux par polymérisation en émulsion concentrée

Préambule

Ce chapitre présente nos résultats concernant la préparation de polyuréthanes macroporeux par polymérisation par étape en émulsion inverse hautement concentrée.

Dans la perspective de développer une méthodologie de synthèse de polymères macroporeux en émulsion inverse hautement concentrée par polymérisation par étape, il nous a semblé naturel de commencer par l'élaboration de polyHIEs de type polyuréthanes. En effet, la préparation de polyuréthanes à partir d'isocyanates et d'alcools est une réaction qui ne nécessite pas de conditions réactionnelles trop sévères incompatibles avec la stabilité d'une HIE (températures élevées, retrait d'un sous-produit de réaction). L'utilisation d'un catalyseur permet de faire avancer la réaction dans le sens de la formation de polyuréthanes dans des conditions compatibles avec la stabilité d'une émulsion concentrée.

Bien que les moussesⁱⁱ de polyuréthanes constituent l'une des classes de matériaux polymères les plus largement utilisés industriellement¹⁸¹, la préparation de polyHIEs de type polyuréthane par polyaddition est une procédure très peu rapportée dans la littérature.^{122,123}

Une formulation permettant l'obtention de polyHIEs polyuréthanes à partir de monomères non-oligomériques reste donc à établir.

La formation de réseaux interconnectés de poly(styrène-co-divinyle benzène)/polyuréthanes synthétisés en émulsion concentrée a été décrite par Lépine et *al*¹⁸², la présence du réseau poly(styrène-co-divinylbenzène) était rendu nécessaire pour assurer le maintien de la structure poreuse du réseau polyuréthane après retrait des solvants. Des polyHIEs de type polyuréthane ont par la suite été élaborés par David et *al*¹²² par réaction de prépolymères : tel que des poly(ϵ -caprolactone) avec des diisocyanates. Il a été constaté que le diisocyanate réagi avec l'eau présente dans la HIE pour former de larges bulles dues à la génération de CO₂. Les matériaux obtenus avaient tendance à s'effondrer durant l'étape de lavage et de séchage. Zhang et *al*¹²³ ont synthétisé des polyuréthanes macroporeux à partir de diisocyanates et de butylène glycol. Ils ont constaté que les fonctions hydroxyles secondaires portées par le tensioactif polyricinoléate de polyglycérol (**PGPR**) réagissaient avec le diisocyanate pour

ⁱⁱ Le terme mousse de polyuréthane est employé pour les matériaux obtenus par le procédé industriel d'expansion de gaz.

former une couche qui agit comme une barrière pour limiter la réaction entre l'isocyanate et l'eau.

Dans ce chapitre nous traiterons tout d'abord de quelques généralités sur l'élaboration de polyuréthanes à partir d'isocyanates et d'alcools. La synthèse des monomères utilisés et la formulation des émulsions concentrées seront ensuite décrites puis les résultats obtenus discutés.

I- Généralités sur les polyuréthanes

Les polyuréthanes « PUs », sont obtenus par réaction entre des groupements isocyanates et hydroxyles. Cette réaction a été identifiée pour la première fois au dix-neuvième siècle par Würtz. Elle s'est réellement développée à la fin des années trente grâce aux travaux de Bayer¹⁸³ et ses collaborateurs qui ont synthétisé le premier polyuréthane en 1937. Depuis, les polyuréthanes sont largement produits industriellement avec une demande croissante chaque année. Ils sont utilisés dans de nombreuses applications : comme revêtements et adhésifs, mousses flexibles pour l'ameublement et l'industrie automobile ou rigides pour l'isolation thermique et acoustique dans le bâtiment (**Figure 36**).

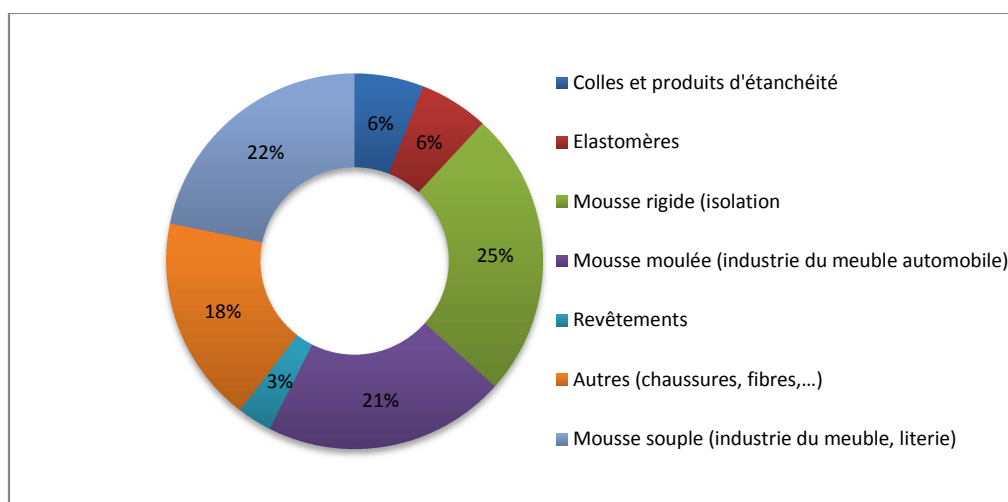


Figure 36 : Secteurs d'utilisation des polyuréthanes dans le monde (d'après Bayer)

Les polyuréthanes sont des polymères thermodurcissables ou élastomères, contrairement aux thermoplastiques le produit formé ne peut être ramené à son état initial car la réaction est irréversible.

I.1- Structure des polyuréthanes

Les polyuréthanes sont des composés obtenus par réaction d'un polyol et d'un polyisocyanate (**Figure 37**).

Il est possible de moduler la rigidité des polyuréthanes en variant la structure des monomères (polyisocyanates et polyols). Nous avons décidé dans le cadre de notre travail d'utiliser des monomères possédant une structure donnant lieu à des polyuréthanes rigides.

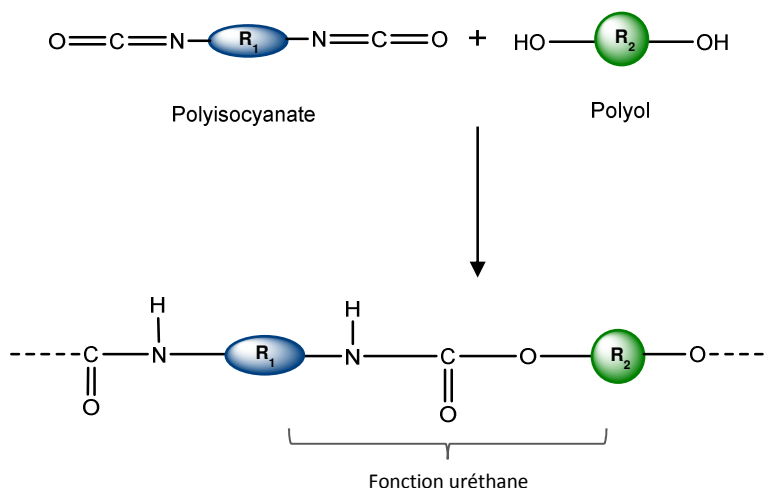


Figure 37 : Schéma représentatif d'un polyuréthane linéaire

I.2- Propriétés des polyuréthanes

Les propriétés des polyuréthanes dépendent de plusieurs paramètres. Parmi ces paramètres, les monomères employés pour leur synthèse conditionnent la rigidité et la densité de réticulation des réseaux polyuréthanes formés. Ainsi, il est attendu que la rigidité du réseau polymère augmente avec la rigidification de la structure de l'isocyanate : (aliphatique < cycloaliphatique < aromatique).¹⁸⁴

La **Figure 38** montre quelques structures de polyisocyanates couramment employés dans l'industrie. Le 1,1'-méthylènebis(4-isocyanato-benzène) « **1** » formé par association de deux cycles aromatiques portant chacun une fonction isocyanate et séparés par un groupement méthylène est moins rigide que le 2,4-diisocyanato-1-méthyl-benzène « **2** » et le 2,6-diisocyanato-1-méthyl-benzène « **3** » où les groupements isocyanates sont portés par le même cycle aromatique.

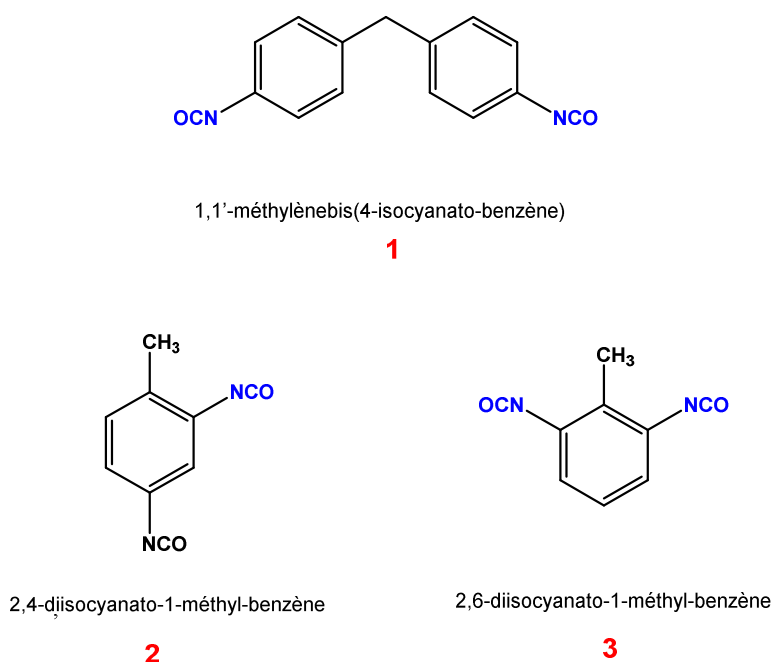


Figure 38 : Structure chimique de polyisocyanates

Les polyols possédant des groupements hydroxyles portés par des cycles aromatiques vont générer des polyuréthanes plus rigides que des polyols linéaires. Egalement, la réactivité des alcools avec les isocyanates va évoluer en fonction de leur classe : tertiaire < secondaire < primaire.¹⁸⁵

II- Préparation de polyuréthanes en émulsion inverse concentrée

La synthèse de matériaux polyHIPEs est en général réalisée par la dispersion d'une phase aqueuse dans une phase organique contenant les monomères. Cependant, dans le cas de la synthèse de polyHIPEs de type polyuréthanes, se pose le problème de la réactivité des groupements isocyanates avec l'eau.¹⁸⁶

Le groupement isocyanate possède plusieurs formes mésomères dues à sa structure chimique et à la présence de doubles liaisons cumulées. De ce fait, les isocyanates ont une grande réactivité vis-à-vis de nombreux réactifs nucléophiles par attaque sur le carbonyle ou avec des électrophiles par l'intermédiaire des doublets non-liants de l'azote ou de l'oxygène.

La réaction de l'isocyanate avec l'eau transforme le groupe NCO en amine capable à son tour de réagir avec une autre molécule d'isocyanate pour former le sous-produit urée (**Figure 39**).

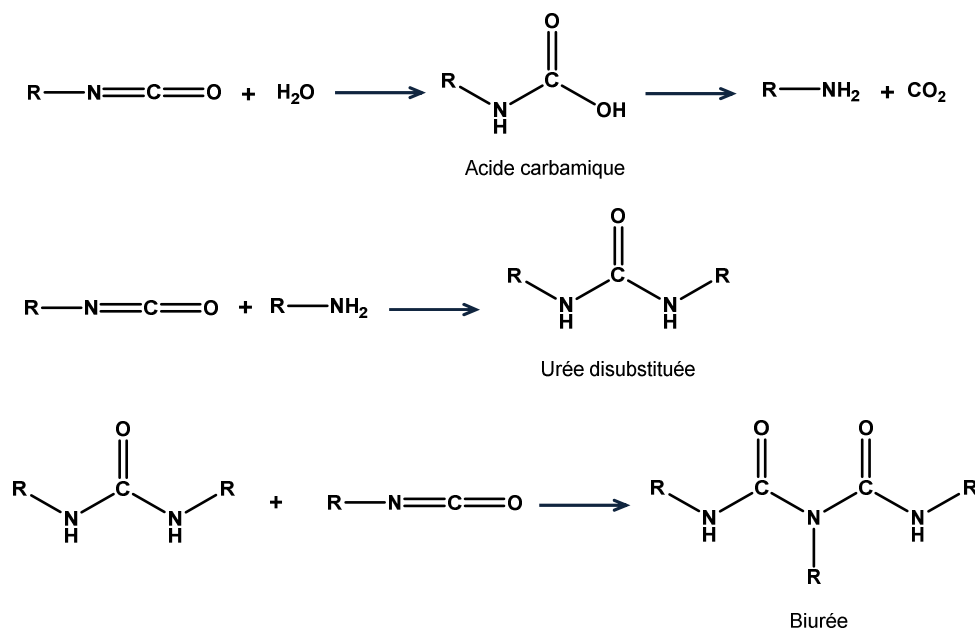


Figure 39 : Réaction des isocyanates avec l'eau

La préparation d'une dispersion de polyuréthane à partir du dodécanediol et de diisocyanate d'isophorone dans l'eau a été étudiée par RMN et spectroscopie infrarouge. Les résultats obtenus indiquent que la réaction majoritaire est celle du diisocyanate avec le macrodiol. La réaction de l'eau avec l'isocyanate est seulement minoritaire. Ce phénomène est expliqué par la faible concentration en isocyanate à l'interface phase continue/eau. Par ailleurs, la réaction de l'isocyanate avec l'eau génère une amine de caractère hydrophile qui forme une couche protectrice ralentissant la réaction eau/isocyanate et favorisant la formation de polyuréthanes.¹⁸⁷

Dans le cas des émulsions concentrées, l'utilisation d'un tensioactif qui se place à l'interface des phases : phase-organique / phase-aqueuse intervient dans la limitation de la réaction isocyanate/eau.¹²³

D'autres travaux, notamment ceux de Christian et al¹⁸⁸ ont prouvé qu'il était possible de limiter la réaction isocyanate/eau en employant un mélange alcool/eau. Les auteurs ont ainsi constaté que l'hydrolyse de l'isocyanate dépend de la nature de l'alcool ajouté à la phase aqueuse.

Un autre facteur influe également sur la réaction secondaire d'hydrolyse des isocyanates. En effet, Van Maris et al¹⁸⁹ se sont intéressés à l'efficacité de différents catalyseurs de polymérisation (isocyanate/alcool) concernant la compétitivité entre la réaction de formation d'uréthanes et d'hydrolyse des isocyanates pour libérer du CO₂. Le système réactionnel

employé était composé de phényle isocyanate et de n-butanol. Les réactions ont été effectués en utilisant l'alcool en excès afin de favoriser les réactions secondaires, le rapport était : $[NCO]/[OH] = 1,5$.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le **Tableau 10**, ils montrent que tous les catalyseurs employés favorisent la réaction de formation de polyuréthanes à l'exception de la Pentaméthyl diéthylène triamine. Le meilleur catalyseur trouvé est le dilaurate de dibutylétain qui favorise largement la formation de polyuréthanes en comparaison à l'hydrolyse de l'isocyanate.

Tableau 10 : comparaison de la constante cinétique de la réaction isocyanate/alcool (K_1) et de la réaction isocyanate/eau (K_2)¹⁸⁹

Catalyseur	$K_1 \times 10 \text{ (L}^2\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\text{)}$	$K_2 \text{ (L}^2\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\text{)}$	K_1/K_2
Triéthylamine	1.16	0.60	1.93
Diméthyle cyclohexane amine	2.22	0.83	2.67
Tétraméthyl éthylène diamine	4.19	1.14	3.67
Tétraméthyl hexaméthylène diamine	2.95	0.84	3.51
Pentaméthyl diéthylène triamine	4.26	15.90	0.27
Triéthylène diamine	10.90	1.45	7.52
Diméthyle pipérazine	1.30	0.28	4.64
Dilaurate de dibutylétain	14.40	0.48	30

En résumé, la réaction des isocyanates avec l'eau de la phase dispersée ne devrait pas représenter un problème particulier de la préparation de polyHIPEs de type polyuréthane.

II.1- Stratégie de synthèse

Dans le but d'obtenir des polyHIPEs de type polyuréthane possédant une structure tridimensionnelle rigide, il nous a fallu sélectionner les monomères adéquats.

Le choix des monomères est basé sur différents critères comme : **a)** leur capacité à former des émulsions concentrées stables, **b)** leur réactivité à des températures assez basses pour permettre le maintien d'une émulsion concentrée stable et **c)** leur aptitude à former des réseaux polymère rigides après retrait de la phase dispersée.

II.2- Point de gel

Selon les travaux classiques de Flory.¹⁹⁰ L'utilisation de monomères difonctionnels et de monomères trifonctionnels ($A_2 + B_3$) conduit à la formation d'une configuration polymère hyper-ramifié soluble. Afin d'obtenir un réseau polymère insoluble, le point de gel du système doit être atteint et dépassé. La prédiction du point de gel est difficile et dépend de nombreux paramètres comme la dilution des monomères, leur ratio molaire, le taux de conversion.

La stratégie à employer pour favoriser la gélification lors d'une polymérisation par étape consiste à utiliser des solutions concentrées en monomères, à employer l'un des monomères en excès et à prolonger les temps de réaction afin d'atteindre des conversions élevées.

Des études récentes ont montré que la cyclisation n'était pas seulement une réaction secondaire, la formation de cycles est en compétition avec la réaction de polymérisation par étape, quels que soit la concentration ou l'avancement de la réaction de polymérisation par étape. Ce phénomène a pour conséquence la formation d'oligomères multicycliques à la place de réseaux polymères insolubles, malgré une conversion proche de 100 %.¹⁹¹

La formation de multicycles oligomériques est en compétition avec la formation d'un réseau tridimensionnel insoluble.

II.3- Choix des monomères

II.3.1- Polyisocyanates

Notre choix s'est porté sur le 1,1'-méthylènebis(4-isocyanato-benzène) « **1** » (**Figure 38**) commercialisé sous le nom de **4,4' MDI** (pour Méthylène diphenyle 4,4'-diisocyanate). L'éventualité de la synthèse de polyisocyanates de plus haute fonctionnalité n'a pas été envisagée, celle-ci faisant intervenir le phosgène qui est un gaz extrêmement toxique à température ambiante (**Figure 40**), les conditions de synthèse ne sont pas réalisables au laboratoire.

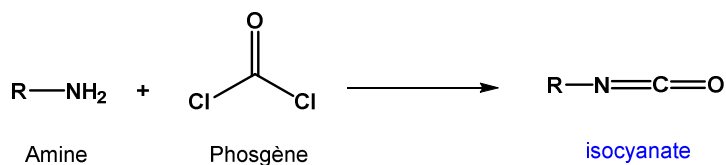


Figure 40 : Synthèse d'un isocyanate par réaction d'une amine et du phosgène

Des triisocyanates de qualité industrielle sont disponibles dans le commerce comme le Tolonate HDT LV et le Desmodur N3400 (**Figure 41**), mais ces molécules n'ont pas été

employées car elles se présentent sous forme de mélanges d'oligomères difficiles à mettre en œuvre en émulsion.

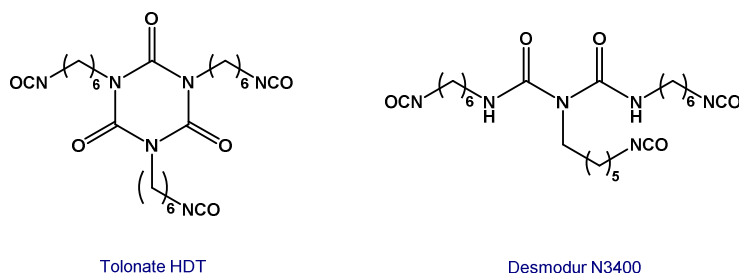


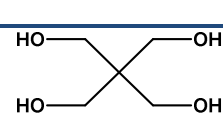
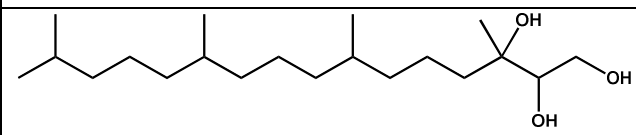
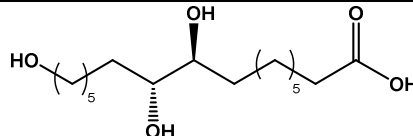
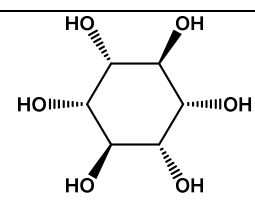
Figure 41 : Structures chimiques de triisocyanates

II.3.2- Polyols

Ayant choisi un diisocyanate, la sélection du polyol implique une condition supplémentaire : celle d'avoir une fonctionnalité supérieure ou égale à 3 afin de pouvoir former un réseau polyuréthane tridimensionnel.

Un criblage des polyols commerciaux de faible poids moléculaire nous a amené à sélectionner les molécules regroupées dans le **Tableau 11**

Tableau 11 : Polyols potentiels pour l'élaboration de polyHIPEs de type PU

Polyol	Structure	Principaux inconvénients	Log P
Pentaérythritol		Soluble en phase aqueuse	-2.5 ± 1
Phytantriol		Présence d'un alcool tertiaire peu réactif	6 ± 1
Acide aleuritique		Solubilité phase aqueuse	1.5 ± 0.5
Myo-inositol		Solubilité en phase aqueuse	-4 ± 0.5

Les polyols disponibles dans le commerce ne regroupant pas tous les critères recherchés permettant l'élaboration de polyHIPEs de type polyuréthane, il a été nécessaire d'effectuer des modifications chimiques afin d'obtenir des dérivés fonctionnalisés par des groupements

hydrophobes permettant de formuler des émulsions eau-dans-huile (la phase huile étant constituée des monomères en solution).

Le pentaérythritol n'a pas été sélectionné à cause de la complexité à effectuer des modifications chimiques, en effet afin de pouvoir utiliser le pentaérythritol, il serait nécessaire d'augmenter son hydrophobicité en ajoutant une longue chaîne alkyle à sa structure tout en gardant trois fonctions alcools libres. Or, les quatre alcools du pentaérythritol sont équivalents. Cette approche apparaît donc être difficile. Le phytantriol n'a également pas été utilisé à cause de la présence de l'alcool tertiaire peu réactif.

Les deux molécules utilisées ont été l'acide aleuritique et le myo-inositol.

II.3.2.1- Synthèse de polyols à faible masse moléculaire

Synthèse de l'aleuritate d'isopropyle

L'acide aleuritique est un produit naturel extrait de la résine Shellac, il est utilisé en tant qu'adhésif et plastifiant. L'acide aleuritique constitue environ 30 % de la résine shellac^{192, 193}, il est constitué d'un alcool primaire, de deux alcools secondaires et d'une longue chaîne alkyle qui permet d'avoir un Log P élevé pour un triol (1.5 ± 0.5) (**Figure 42**).

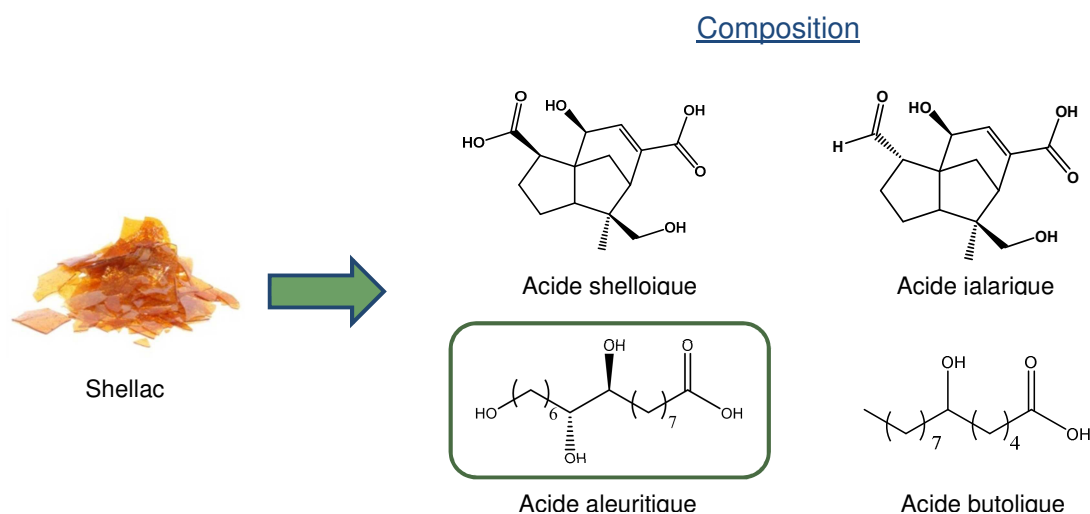


Figure 42 : Composition de la résine Shellac

Une réaction d'estérification (**Figure 43**) a été effectuée afin d'augmenter l'hydrophobicité de l'acide aleuritique. Un rendement de 85 % a été obtenu. Cette modification permet d'avoir une valeur de Log P plus élevée (4.3 ± 1) vs (1.5 ± 0.5) et donc d'augmenter la stabilité de l'émulsion concentrée. L'augmentation de l'hydrophobicité augmente également la solubilité

dans un plus large choix de solvants hydrophobes lors de la formulation d'une HIPE eau-dans-huile.

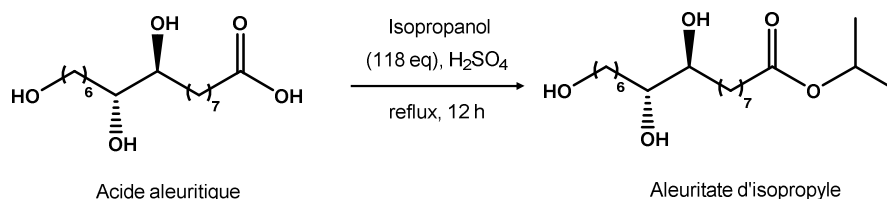


Figure 43 : Synthèse de l'aleuritate d'isopropyle

Synthèse du myo-inositol orthovalerate

L'inositol est un composé chimique possédant six groupements hydroxyles. Le *myo*-inositol est son isomère le plus courant. C'est une substance naturelle qu'on retrouve dans les fruits et dans les plantes.^{194, 195} A cause de sa solubilité en phase aqueuse il a été nécessaire de modifier sa structure chimique pour le rendre plus hydrophobe. Pour cela, trois fonctions hydroxyles ont été protégées en employant l'orthovalérate de triméthyl qui a permis de greffer sur la molécule (**Figure 44**). Le *myo*-inositol orthovalérate est obtenu avec un rendement de 60 % après purification. Ce composé s'est avéré être plus hydrophobe que le *myo*-inositol de départ : Log P (0.6 ± 1) vs (-4 ± 0.5).

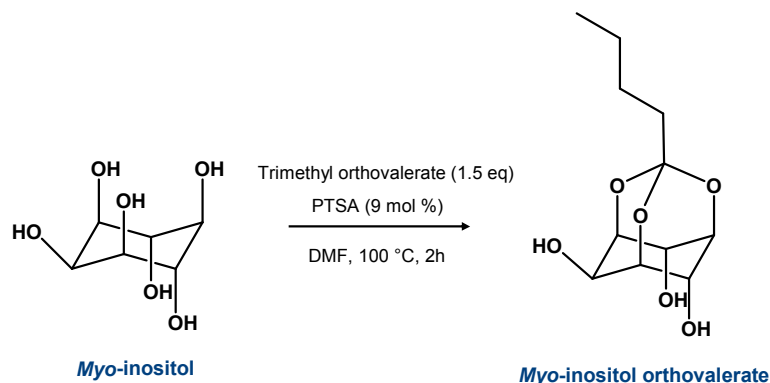


Figure 44 : Synthèse du myo-inositol orthovalerate

Après avoir sélectionné et synthétisé les monomères regroupant l'ensemble des critères nécessaires à l'élaboration de polyHIPEs de type polyuréthane, nous avons entrepris la formulation de l'émulsion concentrée.

II.4- Formulation d'émulsions de référence

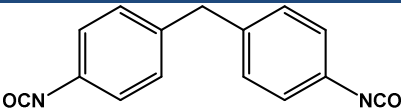
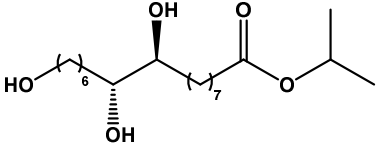
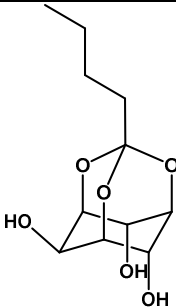
II.4.1- Composition de la phase continue

Les monomères sélectionnés doivent être insolubles en phase aqueuse afin de formuler une émulsion inverse concentrée stable. Un seul isocyanate a été utilisé pour la formulation des matériaux. Deux polyols ont été employés afin de moduler le caractère souple des polyuréthanes. Les Log P des monomères utilisés sont donnés dans le **Tableau 12**.

L'aleuritate d'isopropyle noté (**AI**) est un polyol aliphatique possédant deux fonctions hydroxyles secondaires et une fonction hydroxyle primaire. Le myo-inositol (**MIO**) a une structure plus rigide en cage et trois fonctions hydroxyles secondaires.

La faible hydrophilie des monomères employés permet d'assurer la stabilité de l'émulsion. Le critère utilisé pour juger de l'hydrosolubilité des monomères est le coefficient de partage octanol/eau : LogP. La notion de LogP a déjà été expliquée dans le **Chapitre I**. Le LogP des molécules peut être estimé par des logiciels de calculs tels *qu'OSIRIS Property Explorer*¹⁹⁶. Dans le cas de la formulation d'émulsions inverses constituées de monomères dans la phase continue, plus l'hydrosolubilité des monomères est faible (LogP élevé) moins ils auront tendance à passer dans la phase dispersée et déstabiliser l'émulsion.

Tableau 12 : LogP des monomères sélectionnés

Monomère	Structure	LogP
4,4'-MDI		4.7 ± 1
Aleuritate d'isopropyle		4.3 ± 1
Myo-inositol orthovalérate		0.6 ± 1

La stabilisation des émulsions E/H se fait par l'emploi de tensioactifs à faible HLB ($1 < \text{HLB} < 4$). Ces tensioactifs sont solubles dans la phase continue. Notre choix s'est porté sur un tensioactif, très souvent employés pour formuler des émulsions concentrées, disponible dans le commerce sous le nom de PGPR® (Polyricinoléate de polyglycérol) $\text{HLB} = 1-2$ (**Figure 45**).

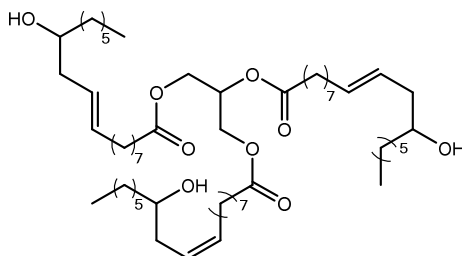


Figure 45 : Structure du tensioactif PGPR

Utilisation d'un solvant en phase continue

Les formulations de HIPEs nécessitent l'emploi d'un solvant dans le cas où les monomères utilisés sont solides à la température d'émulsification ou trop visqueux. Dans le cas des émulsions concentrées inverses, le solvant utilisé doit être hydrophobe et non-miscible avec la phase aqueuse. Le rôle du solvant est de dissoudre les monomères et de diminuer la viscosité de la phase continue. Les solvants habituellement utilisés pour la formulation de HIPEs inverses sont des hydrocarbures ¹⁹⁷. L'ajout d'un solvant à la formulation de l'émulsion permet de limiter certains phénomènes de déstabilisation comme le mûrissement d'Ostwald ou la coalescence.

II.4.2- Composition de la phase dispersée

La phase dispersée est souvent composée d'une solution aqueuse et d'un électrolyte (NaCl). Dans le cadre de notre travail toutes les formulations d'émulsions inverses ont été élaborées avec de l'eau purifiée type Milli-Q. Aucune différence de stabilité n'ayant été constatée avec ou sans l'ajout d'un électrolyte.

II.4.3- Méthode d'émulsification

La technique utilisée pour l'élaboration des différentes émulsions est le procédé par agitation mécanique décrit dans le (**Chapitre I**). C'est une technique couramment utilisée à l'échelle du laboratoire. Les émulsions ont été formulées dans un réacteur fermé, la phase dispersée a été introduite à l'aide d'un pousse seringue qui permet de contrôler la vitesse d'addition de l'eau et les deux phases ont été mélangées à l'aide d'une pale d'agitation. Les détails concernant la formulation des différentes émulsions se trouve dans la partie expérimentale de ce document.

II.4.4- Formulation

Afin d'élaborer des matériaux polyHIPEs de type polyuréthane, des émulsions concentrées de référence ont été élaborées. Deux systèmes de monomère triol/diisocyanate ont été employés : *myo*-inositol orthovalerate/4,4' MDI et aleuritate d'isopropyle/4,4' MDI.

Les proportions de l'émulsion contenant le triol MIO sont reportées sur le **Tableau 13**.

Tableau 13 : Formulation d'une émulsion inverse aqueuse de référence ($\phi=0.80$) pour l'élaboration de polyHIPEs de type polyuréthane

		Constituant	Proportions massique (%) /valeur total émulsion
Phase continue	Monomères	<i>Myo</i> -inositol orthovalerate	4
		4,4' MDI	6
	Solvant	Anisole	6
	Tensioactif	PGPR	4
Phase dispersée	Phase interne	H ₂ O	80

La nomenclature des HIPEs ainsi que des matériaux polyHIPEs obtenus est abrégée comme suit : **EM. α - β** où α représente le taux de fraction volumique inséré et β la nature du triol employé. Par exemple, **EM.₅₀-MIO** représente une émulsion contenant 50 % de phase dispersée et contient le triol *myo*-inositol orthovalerate. Les polyM(H)IPEs obtenus à partir de ces émulsion sont nommés **PU. α - β** .

L'utilisation d'un solvant organique qui permet de solubiliser les monomères a été nécessaire dans la formulation des émulsions, notre choix s'est porté en premier lieu sur le dodécane car l'utilisation d'hydrocarbures comme phase continue dans la préparation des polyHIPEs classiques styrène/divinylbenzène à partir d'émulsions hautement concentrées eau-dans-huile est largement établie.¹⁹⁷

Les résultats reportés dans le **Tableau 14** montrent que l'aleuritate d'isopropyle « AI » et l'isocyanate « MDI » sont solubles dans le dodécane et donnent lieu à une HIPE stable et homogène appelée **EM₈₀-AI** (Dodécane). Le *Myo*-inositol orthovalerate est insoluble dans le dodécane, il n'a donc pas été possible d'utiliser la même formulation que pour les HIPE préparées avec l'aleuritate d'isopropyle.

Des recherches plus approfondies sur les solvants potentiels permettant de solubiliser les monomères sélectionnés nous ont permis de sélectionner l'anisole pour la préparation d'émulsions hautement concentrées contenant le *myo*-inositol orthovalerate.

Dans le cas de l'utilisation de l'anisole avec le système de monomères : aleuritate d'isopropyle/4,4'MDI, le ratio maximal de phase dispersée introduite est de 50 % (**EM₅₀-AI-Anisole**). Une quantité plus importante de phase interne conduit à une séparation de phase, du fait de la viscosité élevée de l'émulsion formée.

Tableau 14 : Formulation des émulsions en fonction de la structure du triol AI et MIO

Expérience	Triol	Solvant	Agent stabilisant	Fraction volumique ϕ_{int}	Stabilité de l'émulsion (h)
EM₈₀-AI	AI	Dodécane	PGPR	0.80	> 100
EM₅₀-AI (Anisole)	AI	Anisole	PGPR	0.50	> 100
EM₈₀-MIO	MIO	Anisole	PGPR	0.80	> 100

Les deux émulsions les plus stables : **EM₈₀-AI** et **EM₈₀-MIO** ont été sélectionnées pour être polymérisées.

L'anisole a été utilisé pour toutes les expériences suivantes contenant le *myo*-inositol orthovalerate.

II.5- Polymérisation des émulsions et traitement des polymères

La synthèse de polyuréthanes, ne nécessite pas forcément l'emploi d'un catalyseur, une augmentation de la température peut également accélérer la formation de polyuréthanes. Néanmoins il est intéressant d'utiliser des catalyseurs pour raccourcir les temps de réaction et effectuer la polymérisation à des températures plus basses.

Différents catalyseurs sont disponibles et permettent d'obtenir des polyuréthanes à partir de polyisocyanates et de polyols. Les composés utilisés pour catalyser cette réaction peuvent être des amines, des acides de Lewis, des bases de Brønsted ou des composés organométalliques. Les composés organostanniques se montrent particulièrement efficaces dans ce cas.

Le dilaurate de dibutylétain (**DBTDL**) qui est un catalyseur organométallique (**Figure 46**) est communément employé pour la production de polyuréthanes à partir de polyisocyanates et de polyols.^{198,199} Il a la particularité de favoriser la réaction isocyanate/hydroxyle et de limiter la réaction secondaire d'hydrolyse de l'isocyanate comme décrit précédemment dans ce chapitre.

Dans le cadre de ce travail, la polymérisation des émulsions concentrées est obtenue par ajout d'une quantité de 5 % molaire de DBTDL en fonction de l'isocyanate.

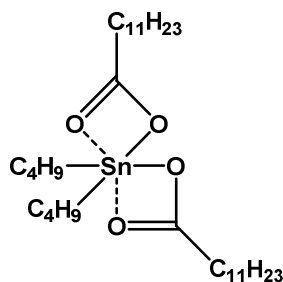


Figure 46 : Structure chimique du dilaurate de dibutylétain

Le mécanisme catalytique des composés organostanniques lors de la polymérisation des polyuréthanes n'est pas parfaitement établi.²⁰⁰

Deux propositions de mécanismes sont décrites sur la Figure 47. Selon les différents mécanismes décrits il y a formation de complexes intermédiaires. L'interaction du catalyseur avec l'alcool et/ou l'isocyanate permet d'augmenter la polarisation du groupement OH ou du groupement N=C=O, ce qui favorise leur réactivité. La plupart des travaux expliquent qu'il y a plutôt formation d'un composé intermédiaire alcoolate stannique qui active préférentiellement le groupement hydroxyle (Figure 47).

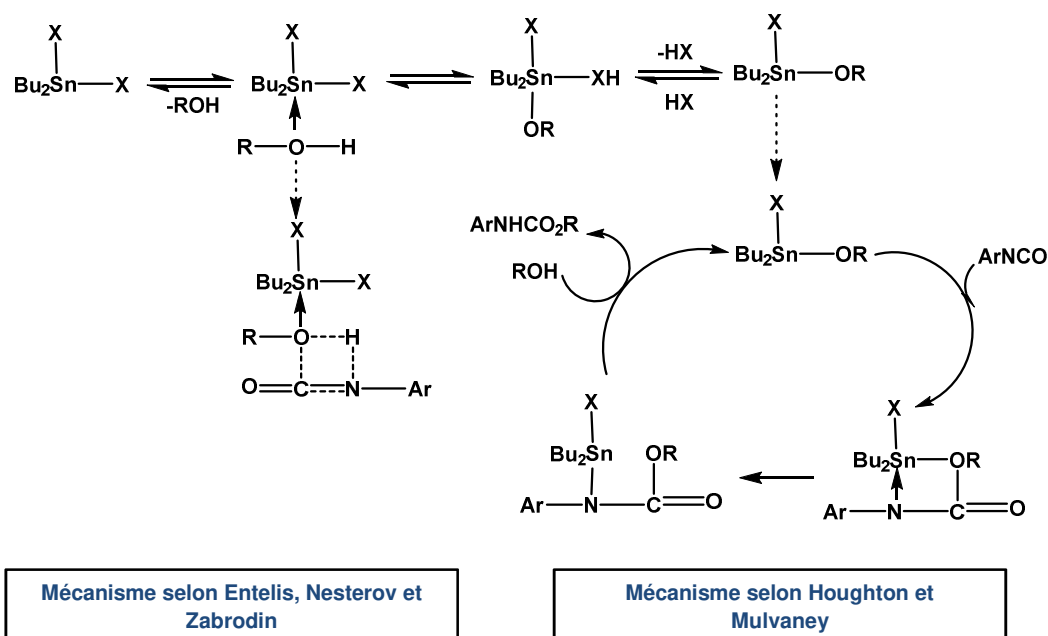


Figure 47 : Exemple de mécanisme de catalyse par des composés organostanniques pour la formation de groupement uréthanes^{201, 200}

Après avoir formulé des émulsions stables et sélectionné le catalyseur approprié (DBTDL), les émulsions concentrées élaborées sont polymérisées.

Lors des premiers essais, le catalyseur était placé dans la phase continue, avant l'ajout de la phase dispersée, mais cet ordre d'addition ne permet pas d'obtenir des HIPEs stables : une partie des monomères polymérise avant la formation de l'émulsion ce qui génère une séparation de phase.

Le **DBTDL** doit être ajouté après la préparation des HIPEs précurseurs. C'est cette voie que nous avons suivie tout au long de nos expériences.

Après l'ajout du catalyseur, les HIPEs sont placées dans un moule en PTFE et polymérisées dans une étuve à 70 °C pendant 72 h pour permettre la polymérisation. La phase dispersée est retirée de la matrice polymère par lavage à l'éthanol puis à l'éther et séchage à température ambiante. Les détails de la synthèse de polyHIPEs de type polyuréthanes sont décrits dans la partie expérimentale. Après séchage les matériaux obtenus se présentent sous forme de monolithes blancs rigides, manipulables mais cassants. (**Figure 48**).

Les rendements massiques obtenus après lavage des matériaux sont de 65 % $\pm$ 10.



Figure 48 : PolyHIPE de type polyuréthane après retrait de la phase dispersée et séchage PU₈₀-MIO

II.6- Analyses spectroscopiques des polyHIPEs de type polyuréthane

Les matériaux obtenus ont été analysés par RMN du solide et par infrarouge pour confirmer la formation de polyuréthanes.ⁱⁱⁱ

ⁱⁱⁱ Les spectres présentés concernent le polyHIPE de type polyuréthane obtenu à partir des monomères MDI et MIO.

L'analyse par FT-IR (**Figure 49**) nous a permis d'observer une bande à 3350 cm^{-1} attribuée au groupement N-H de l'uréthane, une bande à 2277 cm^{-1} caractéristique du groupement NCO de l'isocyanate, une bande à 1730 cm^{-1} caractéristique du groupement C=O de l'uréthane et une bande à 1540 cm^{-1} caractéristique du groupement CNH de l'uréthane.

La présence des groupements isocyanates est probablement due à une conversion incomplète en polyuréthane et à la présence de groupements terminaux isocyanates.

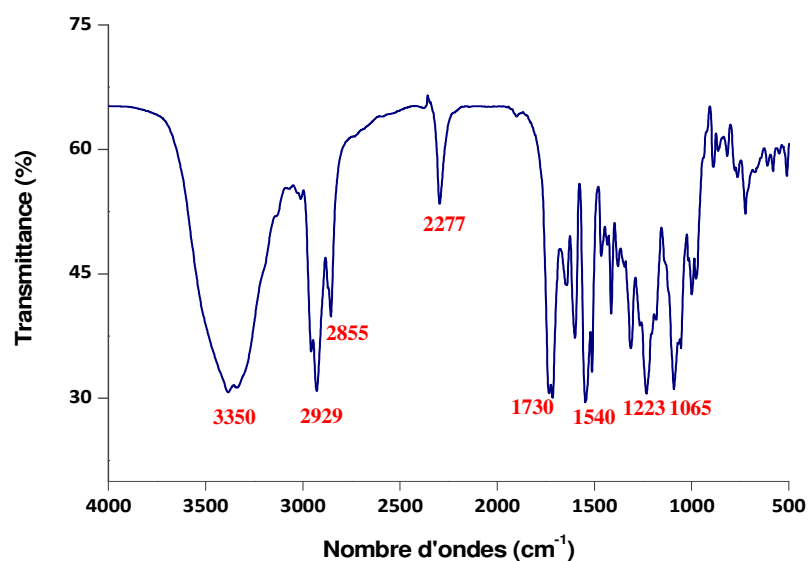


Figure 49 : Spectre infrarouge d'un polyHIPE de type polyuréthane PU₈₀-MIO

Le spectre RMN ^{13}C en phase solide obtenu (**Figure 50**) montre des déplacements chimiques dans la région entre 25 et 42 ppm attribués aux CH, CH₂ et CH₃ présents dans le polymère formé. Un déplacement à 84 ppm attribué au carbone du groupement R-CH-O, des déplacements à 135 et 143 ppm attribués aux C=C aromatiques et un déplacement à 182 ppm caractéristique du C=O de l'uréthane.

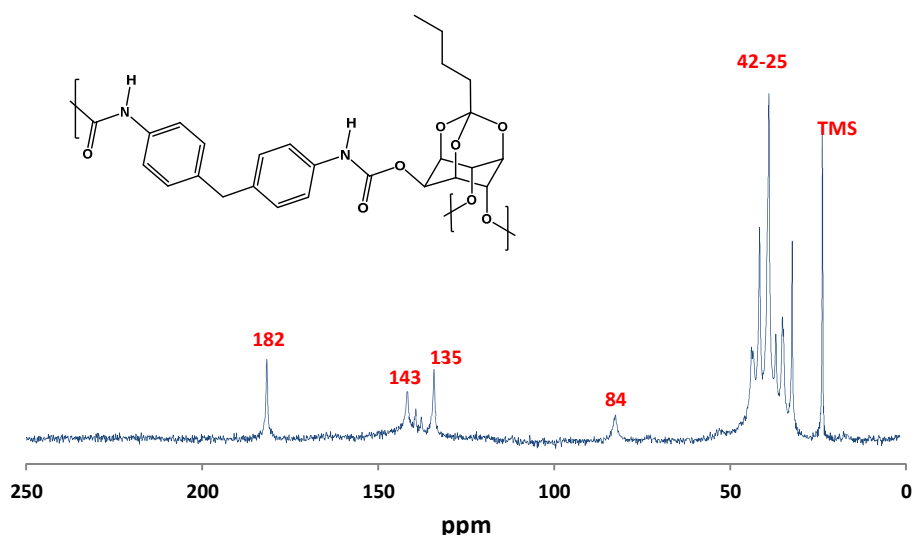


Figure 50 : Spectre RMN ^{13}C CP-MAS d'un polyHIPE de type polyuréthane PU₈₀-MIO

III- Analyse morphologique des polyHIPEs de type polyuréthane

Les monolithes synthétisés à partir des émulsions de référence (EM₈₀-AI et EM₈₀-MIO) ont été analysés par microscopie électronique à balayage. Les clichés obtenus sont reportés sur la Figure 51 et Figure 52.

On constate que l'échantillon obtenu à partir de l'émulsion précurseur eau-dans-dodécane préparée avec l'aleuritate d'isopropyle PU₈₀-AI (Dodécane) (cliché A) possède une structure poreuse. L'agrandissement (cliché B) permet de constater que la structure poreuse est en « chou-fleur », c'est-à-dire des agglomérats de polymère séparés plus ou moins par des trous. Cette structure témoigne de l'effondrement du réseau qui n'est pas assez rigide pour maintenir la structure microcellulaire que l'on retrouve usuellement dans les polyHIPEs.

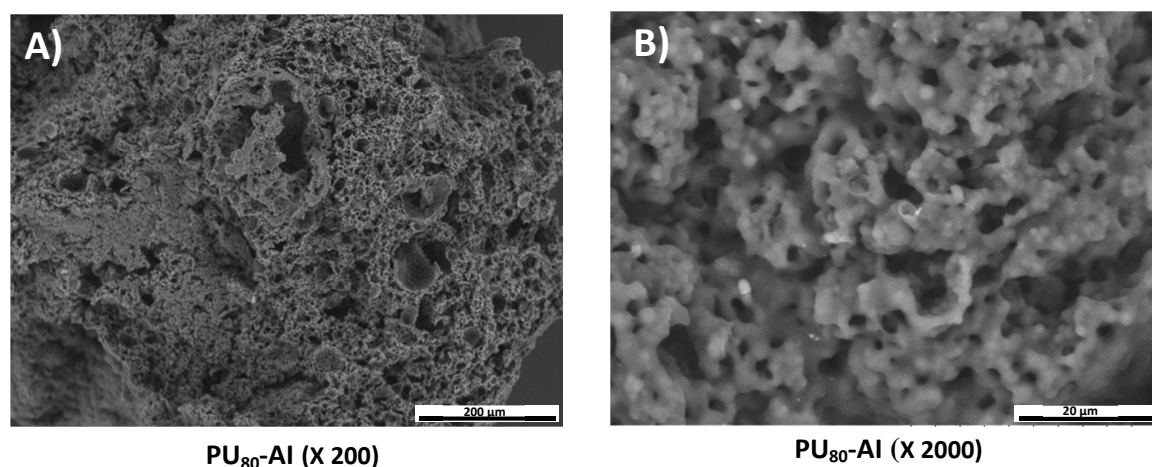


Figure 51 : Clichés MEB de polyHIPEs de type polyuréthane PU₈₀-AI obtenu à partir de l'aleuritate d'isopropyle comme triol

Les clichés MEB du matériau poreux obtenu à partir de l'émulsion eau-dans-anisole (**EM₈₀-MIO**) contenant le *myo*-inositol orthovalérate qui a une structure bicyclique globulaire, sont présentés sur la **Figure 52**.

Les clichés (C) et (D) montrent une morphologie macroporeuse représentée par des cavités sphériques. Ces cavités forment un réseau de macropores, dit microcellulaire. On peut constater sur le cliché MEB (D) que le matériau possède une porosité ouverte grâce à la présence d'interconnexions.

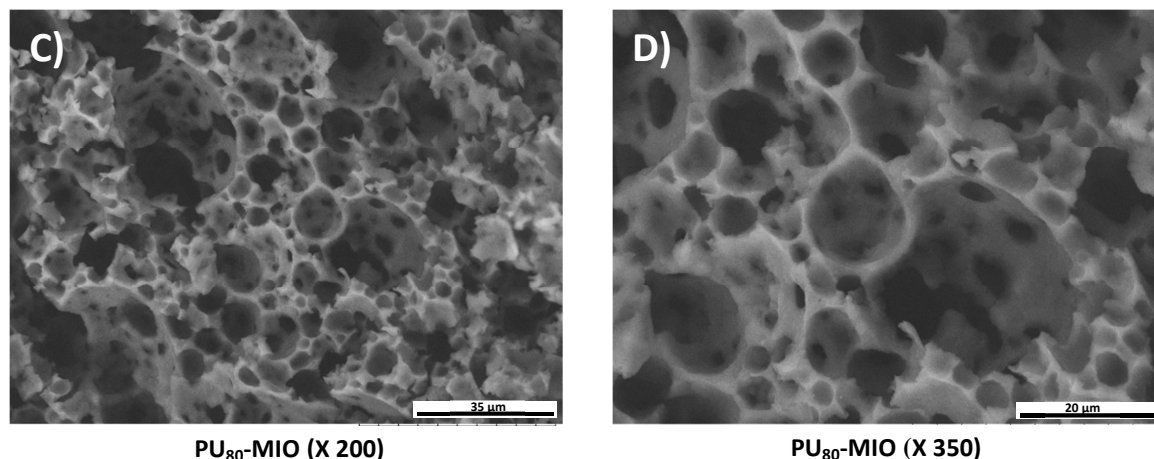


Figure 52 : Clichés MEB de polyHIPEs de type polyuréthane PU₈₀-MIO obtenu à partir du *myo*-inositol orthovalérate comme triol.

La régularité d'une morphologie microcellulaire dépend de sa distribution de taille des cavités. Une analyse statistique conduite sur plus de cent cavités a permis d'obtenir les distributions de taille des cavités du matériau **PU₈₀-MIO** présentées sur la (**Figure 53**).

L'analyse de la taille des cavités permet de constater que la majorité d'entre elles ont un diamètre compris entre 3 et 25 µm avec une plus grande proportion à 8 µm.

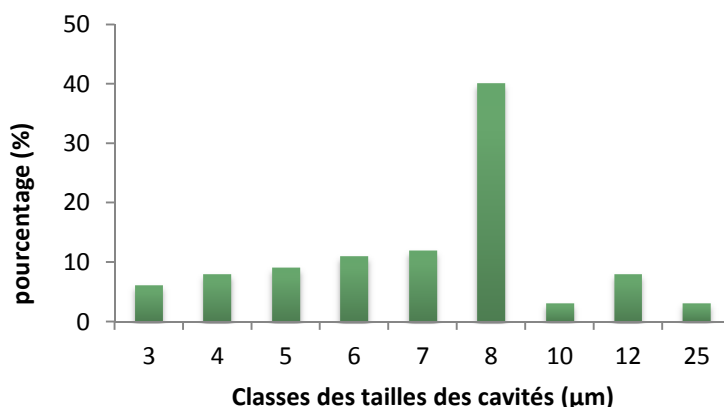


Figure 53 : Distribution de taille des cavités du matériau PU₈₀-MIO

Les deux émulsions préparées : eau-dans-dodécane contenant le système de monomères aleuritate d'isopropyle/4,4' MDI et eau-dans-anisole contenant les monomères myo-inositol orthovalerate/4,4' MDI sont stables, néanmoins les matériaux macroporeux obtenus ont une morphologie très différente, le matériau obtenu en employant l'aleuritate d'isopropyle comme triol a une morphologie effondrée en « chou-fleur » alors que le matériau préparé en utilisant le myo-inositol orthovalerate comme triol possède une morphologie microcellulaire. En conclusion la structure des monomères a une grande influence sur l'aspect du matériau poreux obtenu.

III.2- Analyse par porosimétrie par intrusion de mercure

Les matériaux **PU₈₀-AI** et **PU₈₀-MIO** synthétisés ont été analysés par porosimétrie par intrusion de mercure. La porosité du monolithe obtenu à partir de l'émulsion eau-dans-dodécane contenant l'aleuritate d'isopropyle (**PU₈₀-AI**) est nettement inférieure (37 % vs. 80 %) à la porosité attendue d'après la concentration de l'émulsion précurseur contenant 80 % de phase dispersée.

Ce comportement peut être attribué à la formation d'un réseau polymère qui n'est pas assez rigide due au triol linéaire souple utilisé (AI). Le réseau formé s'effondre lors du séchage du matériau ce qui explique la valeur de la porosité obtenue.

En remplaçant l'aleuritate d'isopropyle par le myo-inositol orthovalerate on retrouve une porosité pratiquement similaire à celle attendue (78 vs. 80). Ce résultat est interprété par le fait que le réseau formé est assez rigide pour permettre d'obtenir des polyHIPEs de type polyuréthanes qui se maintiennent. La différence entre les deux triols employés : AI et MIO est attribuée d'une part à la répartition plus symétrique des groupements hydroxyles dans l'espace et à une structure en cage du MIO qui permet d'obtenir des réseaux polymère rigides.

La courbe d'intrusion de mercure du matériau **PU₈₀-AI** (**Figure 54.A**) montre un écrasement seulement sous faible pression de mercure, au-delà d'une pression de transition (≈ 0.05 Mpa), le matériau partiellement densifié subit alors une faible intrusion de mercure au sein des pores (0.55 mL/g).

La taille des interconnexions (précédemment définies dans le **Chapitre I**) peut être estimée par porosimétrie par intrusion de mercure. La courbe de distribution de taille des interconnexions de l'échantillon **PU₈₀-AI** (**Figure 54.B**) ne montre pas la présence d'interconnexions, ce qui confirme que le matériau s'est effondré.

La courbe d'intrusion de mercure de l'échantillon **PU₈₀-MIO** (**Figure 54.C**) présente un seul niveau d'intrusion de mercure d'une valeur de 3.75 mL/g.

La courbe de distribution de taille des interconnexions (**Figure 54.D**) permet de constater que le matériau obtenu à partir du triol **MIO** montre une distribution de taille des interconnexions plutôt étroite centrée à 7 μm , ce qui est en adéquation avec la courbe d'intrusion de mercure (**C**).

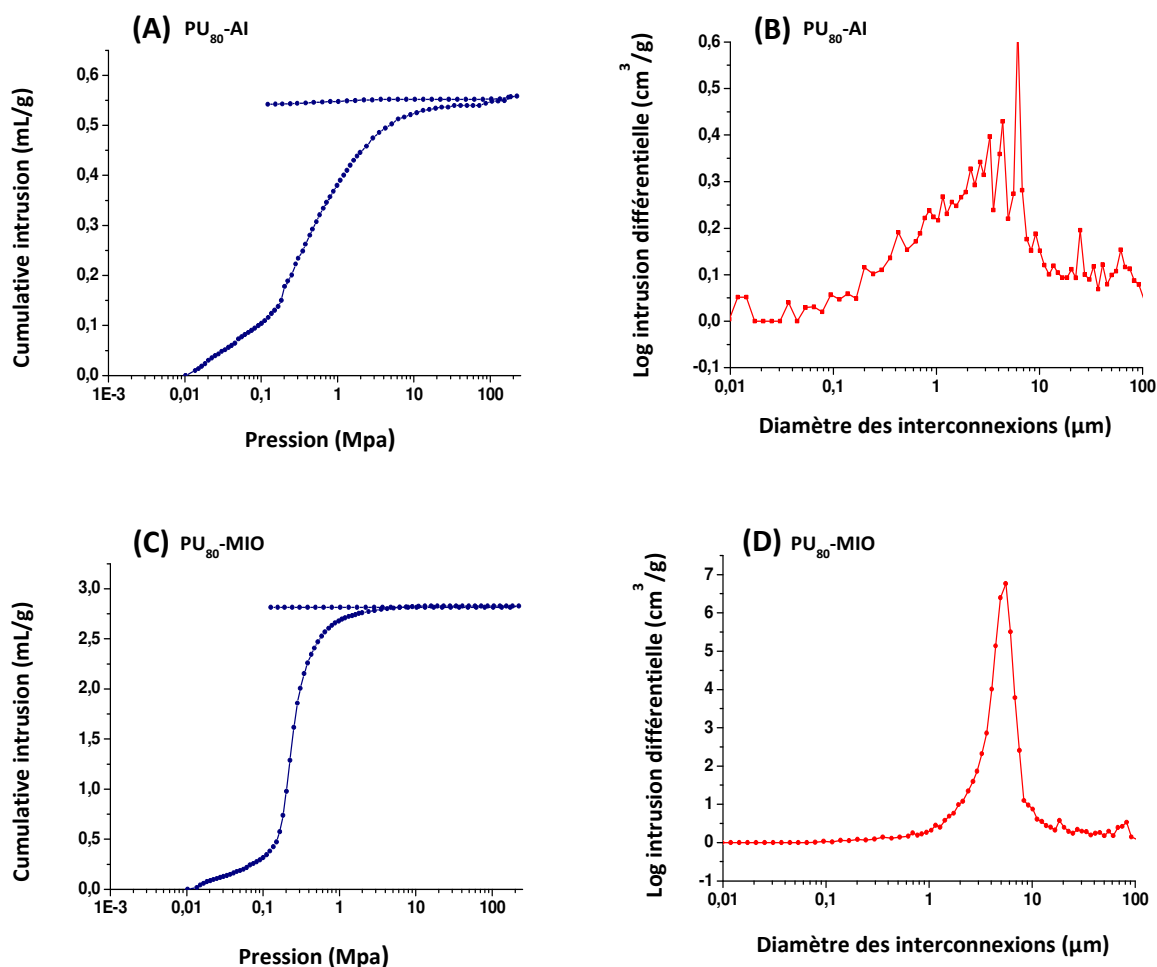


Figure 54 : Courbe d'intrusion de mercure de : (A) PU₈₀-AI, (C) PU₈₀-MIO et distribution de taille des interconnexions de : (B) PU₈₀-AI, (D) PU₈₀-MIO

Bilan de la polymérisation des émulsions de référence

La modification chimique de l'acide aleuritique et du myo-inositol a permis d'obtenir des triols suffisamment hydrophobes pour former des HIPEs eau-dans-huile avec un diisocyanate commercial et un solvant organique permettant de solubiliser les monomères. Des monolithes ont été obtenus après ajout d'un catalyseur organostannique et polymérisation à 70 °C. Après séchage des matériaux ceux-ci ont été analysés et il a été constaté que seul le polyuréthane

obtenu à partir du triol *myo*-inositol orthovalerate est suffisamment rigide pour maintenir sa structure poreuse. Dans la suite de notre travail sur les polyuréthanes poreux, toutes les expériences ont été réalisées à partir d'émulsions eau-dans-anisole stabilisées par le tensioactif PGPR et contenant le système de monomères *myo*-inositol orthovalerate/4,4' MDI.

IV- Influence de la concentration de l'émulsion sur la morphologie des polyHIPEs

Des émulsions contenant des concentrations de 50 % et de 90 % en phase dispersée ont été réalisées afin d'étudier l'influence de la concentration des émulsions sur leur stabilité. Les résultats obtenus montrent que l'émulsion moyennement concentrée **EM₅₀-MIO** fait preuve d'une moins bonne stabilité que l'émulsion hautement concentrée **EM₈₀-MIO** préparée précédemment. Ce comportement peut être attribué à la viscosité élevée des émulsions formulées avec une fraction volumique au-dessus de la valeur maximum correspondant à un arrangement compact des gouttelettes de phase dispersée ($\phi_{int} > 0.74$). La viscosité élevée des HIPEs va en effet contribuer à diminuer le phénomène de crémage et du mûrissement d'Ostwald comparé aux émulsions moyennement concentrées MIPES.

Une viscosité trop élevée limite cependant une insertion homogène des gouttelettes de phase dispersée et leur cisaillement comme observé dans le cas de l'émulsion **EM₉₀-MIO** contenant 90 % de phase dispersée. Lorsqu'une fraction volume importante est atteinte, une inversion catastrophique, qui est un phénomène irréversible peut se produire. La **Figure 55** illustre ce phénomène, dans notre cas, l'inversion catastrophique est représentée par la flèche 3.

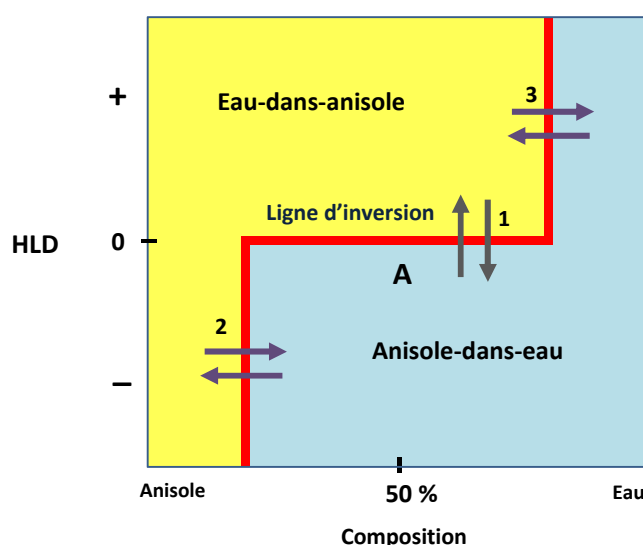


Figure 55 : Carte bidimensionnelle formulation/composition des émulsions préparées.

IV.1- Analyse morphologique

L'influence de la concentration de l'émulsion précurseur sur la morphologie finale des poly(M)HIPEs obtenus après polymérisation a été étudiée. La structure de l'échantillon **PU₈₀-MIO** a déjà été analysée (**Figure 52**).

Les clichés MEB obtenus sont présentés sur la **Figure 56** et la **Figure 59**.

L'échantillon **PU₅₀-MIO** (**Figure 56**) obtenu à partir d'une émulsion contenant 50 % de phase dispersée présente de larges cavités (>50 μm). Ces cavités sont associées à une déstabilisation de l'émulsion durant la phase de polymérisation. Lors de la polymérisation, l'augmentation de la température et la formation du polymère augmente cette instabilité, car le réseau formé est insoluble dans l'anisole comme schématisé sur la **Figure 57** d'où la formation de grandes cavités (> 200 μm) dues à un mûrissement d'Ostwald et une morphologie rugueuse de la structure probablement due à l'empreinte de l'anisole. La présence d'anisole dans le milieu joue un rôle dans la porosité du matériau final car le polyuréthane formé précipite au fur et à mesure de l'avancement de la polymérisation, les zones contenant du monomère en solution forment des zones de porosité. Les monolithes obtenus à partir d'émulsions contenant un plus grand ratio de phase interne ne présentent pas cette caractéristique.

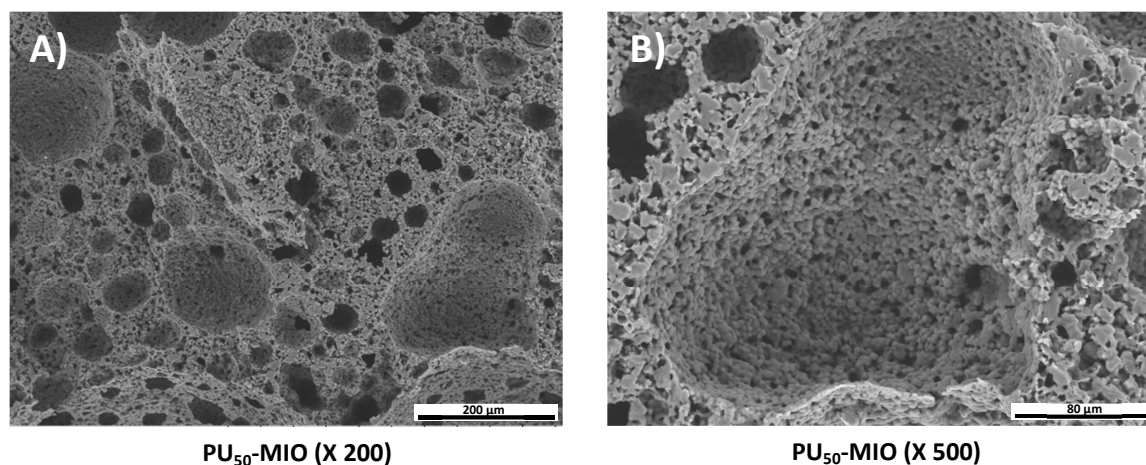


Figure 56 : Clichés MEB de polyMIPE de type polyuréthane PU₅₀-MIO.

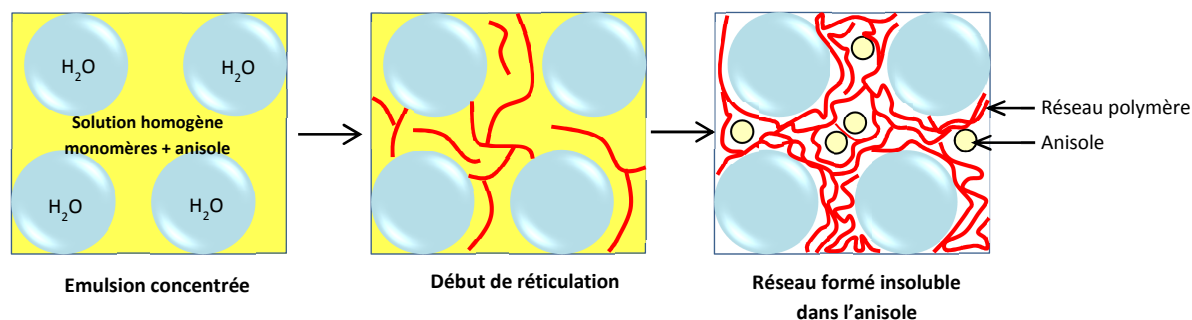


Figure 57 : Schématisation de la précipitation du polyuréthane formé dans l'anisole.

L'analyse de la taille des cavités (**Figure 58**) permet de constater une distribution de taille très polydisperse entre 15 μm et 215 μm . Cette constatation confirme nos interprétations concernant la formation de grandes cavités (mûrissement d'Ostwald ou/et coalescence) et de pores de plus petite taille (anisole).

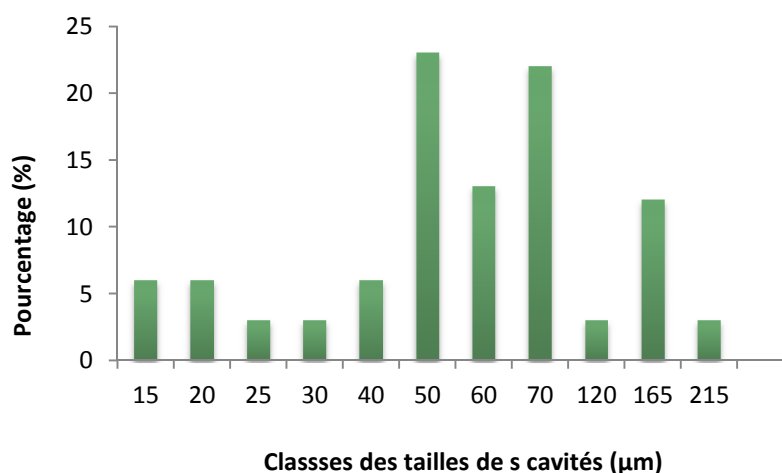


Figure 58 : Distribution de taille des cavités du matériau PU_{50} -MIO

L'échantillon PU_{90} -MIO préparé à partir d'une émulsion à 90 % de phase dispersée possède une structure poreuse (**Figure 59, C et D**). La morphologie observée est différente de celle généralement observée pour les polyHIPEs. La stabilité modérée de l'émulsion précurseur et l'augmentation de la température lors du processus de polymérisation semble être à l'origine de cette morphologie. La distribution de taille des cavités est assez difficile à déterminer pour cet échantillon.

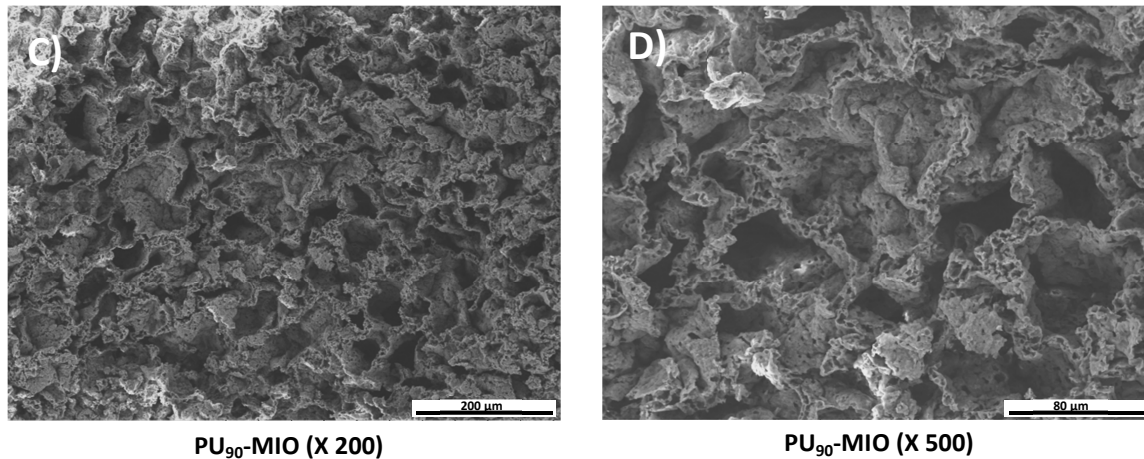


Figure 59 : Clichés MEB du polyHIPE polyuréthane PU₉₀-MIO.

IV.2- Analyse par porosimétrie par intrusion de mercure

Le polyMIPE **PU₅₀-MIO** obtenu à partir de l'émulsion moyennement concentrée ($\Phi_{H_2O}=0.50$), et le polyHIPE **PU₉₀-MIO** obtenu à partir de l'émulsion hautement concentrée ($\Phi_{H_2O}=0.90$) ont été analysés par porosimétrie par intrusion de mercure.

Le taux de porosité obtenu pour l'échantillon **PU₅₀-MIO** est plus élevé que celui attendu (67 % vs. 50 %). Cette valeur peut être le résultat de l'insertion de bulles d'air lors de l'émulsification.

Concernant l'échantillon **PU₉₀-MIO**, la porosité obtenue par porosimétrie par intrusion au mercure est de 79 %, alors que la valeur de porosité attendue est de 90 %. Cette valeur indique que le réseau polymère a subi une légère déformation durant l'étape de séchage.

La courbe d'intrusion de mercure de l'échantillon **PU₅₀-MIO** (**Figure 60.A**) présente deux paliers d'intrusion de mercure. Le premier jusqu'à 0.7 mL/g et le second jusqu'à 1.6 mL/g.

La courbe de distribution de taille des interconnexions (**Figure 60.B**) présente une distribution bimodale, un groupe d'interconnexions centré sur 2 μm et un second groupe centré sur 50 μm , ce qui est en adéquation avec la courbe d'intrusion de mercure.

La courbe d'intrusion de mercure de l'échantillon **PU₉₀-MIO** (**Figure 60.C**) présente un seul palier d'intrusion de mercure (3.5 mL/g) et la courbe de distribution de taille des interconnexions (**Figure 60.D**) permet de constater une seule famille d'interconnexions centrée sur 7 μm .

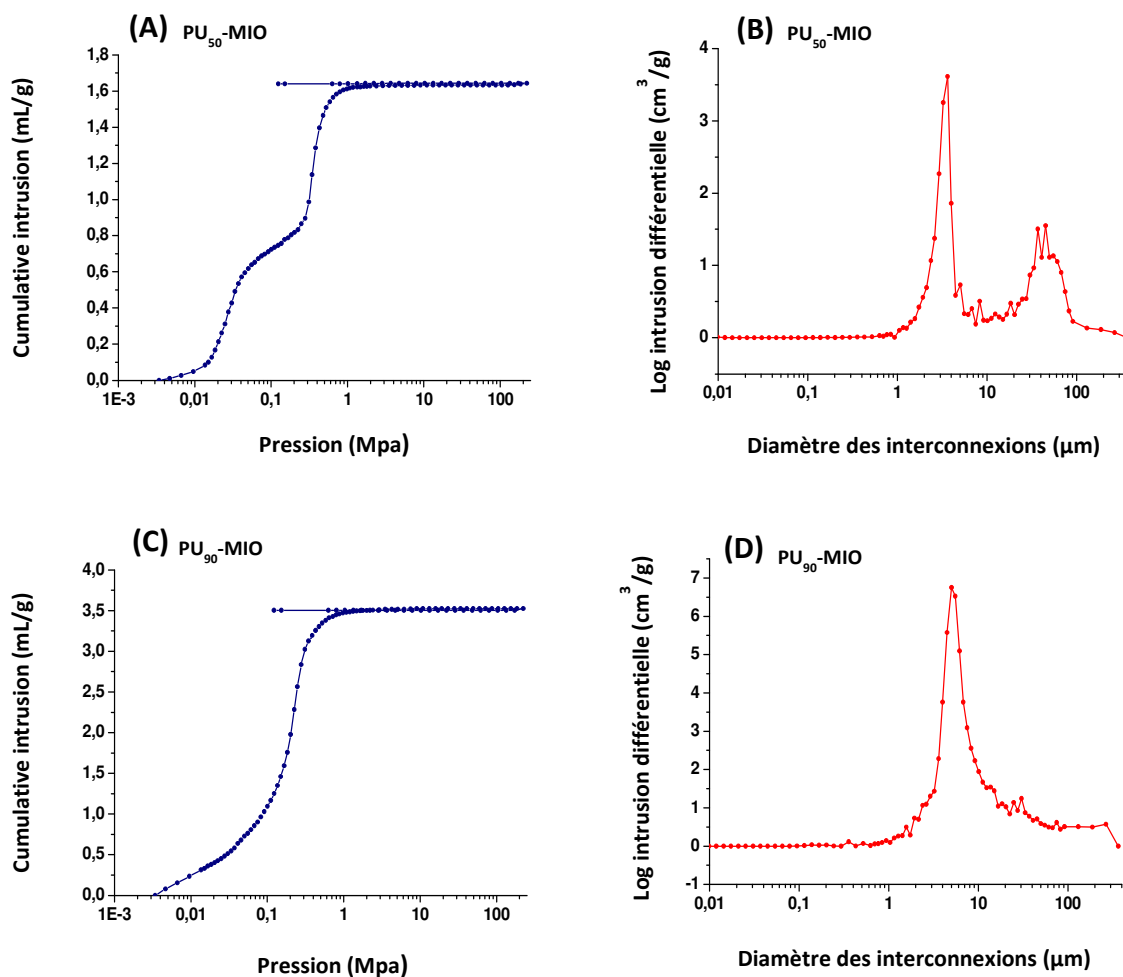


Figure 60 : Courbe d'intrusion de mercure de : (A) PU₅₀-MIO, (C) PU₉₀-MIO et distribution de taille des interconnexions de : (B) PU₅₀-MIO, (D) PU₉₀-MIO

Bilan de l'influence de la concentration de l'émulsion sur la morphologie des matériaux

L'émulsion la plus stable (contenant 80 % de phase dispersée) a donné lieu à un matériau poreux microcellulaire interconnecté dont la porosité obtenue par porosimétrie par intrusion de mercure se rapproche de celle attendue (79 % vs 80 %). Les émulsions contenant 50 % et 90 % de phase dispersée ont une stabilité modérée et donnent lieu à des matériaux poreux dont la morphologie est hétérogène. La stabilité de l'émulsion est primordiale sur la morphologie finale des matériaux.

V- Préparation de composites polyHIPEs de type PU

Les matériaux polyHIPEs de type polyuréthane préparés jusqu'à présent se sont avérés insuffisamment rigides et s'effondrent lors de l'extraction des solvants. Il a donc été nécessaire de mettre en œuvre des approches permettant d'améliorer la tenue mécanique des polyHIPEs de type polyuréthane.

Notre stratégie a consisté à introduire des charges solides dans la phase externe contenant les monomères lors de la préparation de l'émulsion concentrée. Après polymérisation, un matériau composite est formé.

V.1- Introduction sur les composites polyHIPEs

Les matériaux composites sont définis comme étant des matériaux formés par association d'au moins deux constituants dont les propriétés mécaniques sont différentes. Ces composés doivent être compatibles pour maintenir une bonne adhérence entre la matrice polymère et les charges ou renforts incorporés.²⁰²

Dans le cadre de la préparation de polyHIPEs, l'utilisation de charges est assez complexe car leur introduction ne doit pas déstabiliser l'émulsion. Les charges ajoutées doivent être dispersables dans la phase contenant les monomères.

De nombreux travaux ont montré que la préparation de composites polyHIPEs par dispersion de particules de taille micrométrique au sein de la phase continue d'une HIPE permet d'améliorer les propriétés mécaniques et thermiques des matériaux sans augmenter considérablement leur densité.²⁰³

Les travaux sur les polyHIPEs composites incluent l'incorporation de charges de type : argile organomodifiée (montmorillonite ou bentonite)^{182,204}, nanotubes de carbone^{205,206}, nanoparticules métalliques²⁰⁷.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de composites en utilisant des nanotubes de carbone ou des paillettes d'aluminium comme renforts.

V.2.1- Généralités sur les renforts utilisés

Paillettes d'aluminium

Les paillettes d'aluminium utilisées (**Figure 61**) possèdent une largeur de 9 μm et une épaisseur de 3 μm . Elles sont mouillées par de l'huile minérale pour leur permettre une bonne dispersion dans la phase organique. Elles sont couramment utilisées comme sous-couches ou

pigments pour la peinture de carrosseries et se présentent sous forme de pâte contenant 85 % de pigments.²⁰⁸ Elles sont commercialisées sous le nom de **META-BRITE A9-15MO**.



Figure 61 : Photographie des paillettes **META-BRITE A9-15MO**

L'utilisation de paillettes d'aluminium comme renfort de polyHIPEs n'a à ce jour pas encore été décrite dans la littérature.

Nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont des cylindres graphitiques de diamètre inférieur à 100 nm, c'est-à-dire qu'ils sont composés uniquement d'atomes de carbone hybridés sp² formant des réseaux d'hexagones²⁰⁹ (**Figure 62**). Les nanotubes de carbone sont couramment utilisés dans la préparation de polymères composites. Dans notre cas, nous avons employé des nanotubes multiparois fournis par la société Arkema.

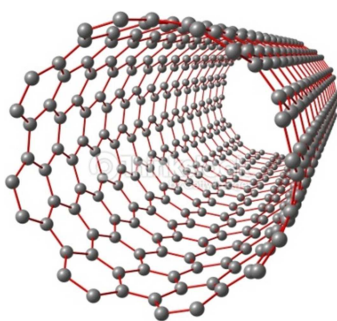


Figure 62 : Structure d'un nanotube de carbone monoparoi idéal²¹⁰

V.3- Elaboration et caractérisation des matériaux polyHIPEs composites

Des formulations d'émulsions concentrées ont été élaborées en incorporant des renforts : **EM₈₀-MIO.PAI**^{iv} contenant les pigments d'aluminium et **EM₈₀-MIO.NTC**^{iv} contenant les

^{iv} L'abréviation PAI est utilisée pour paillette d'aluminium et NTC pour nanotubes de carbone

nanotubes de carbone. Les formulations des composites polyHIPEs sont détaillées dans la partie expérimentale. Les charges ont été dispersées dans la phase organique de l'émulsion par traitement par ultrasons pour obtenir des dispersions homogènes.

Des HIPEs visqueuses ont été obtenues dans le cas de l'utilisation des deux types de charges, néanmoins les émulsions obtenues ne sont pas stables dans le temps et une séparation de phase est observée entre 24 et 48 h pour l'échantillon **EM₈₀-MIO.PAI** et entre 10 et 12 h pour l'échantillon **EM₈₀-MIO.NTC**.

Les HIPEs obtenues ont été polymérisées dans les mêmes conditions que les matériaux préparés précédemment. Les monolithes obtenus ont été analysés par microscopie électronique à balayage afin d'étudier leur morphologie.

V.3.1- Analyse morphologique des polyHIPEs composites

Les clichés MEB (**Figure 63**) du polyHIPE composite **PU₈₀-MIO.PAI** montrent que le matériau obtenu possède la structure microcellulaire représentative des polyHIPEs avec la présence de cavités sphériques. L'agrandissement permet de mettre en évidence la présence d'interconnexions. Les parois du monolithe présentent un aspect « rongé » probablement causé par l'instabilité de l'émulsion et la présence du solvant anisole.

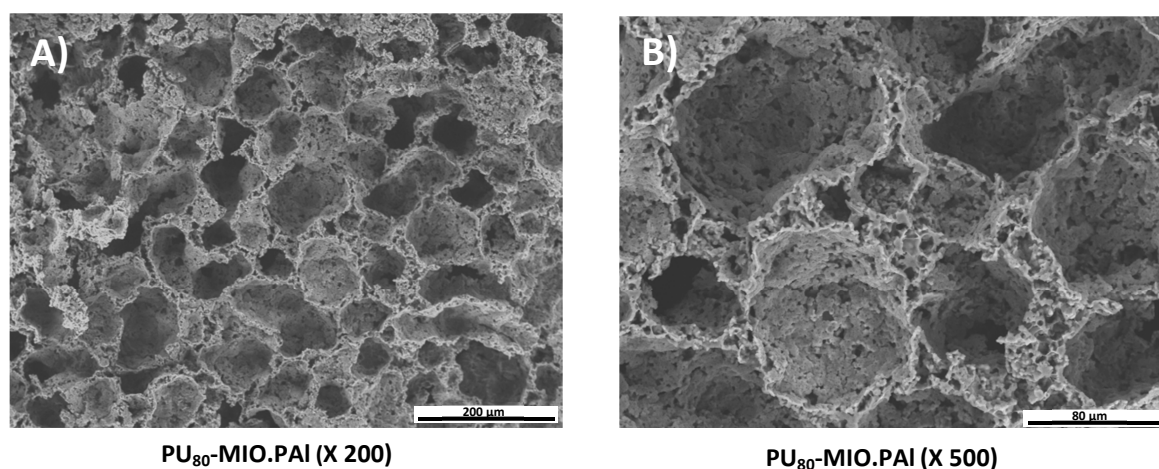


Figure 63 : Clichés MEB du polyHIPE polyuréthane PU₈₀-MIO.PAI.

La distribution des tailles de cavités du matériau composite **PU₈₀-MIO.PAI** est présentée dans la **Figure 64**. On constate la distribution de taille des cavités est polydisperse avec des diamètres situés entre 50 µm et 120 µm et une majorité à 95 µm. Ces résultats coïncident avec l'instabilité de l'émulsion précurseur. L'augmentation de la température lors de la polymérisation favorise la fusion des gouttelettes d'eau de la phase dispersée ce qui a pour conséquence l'obtention de matériaux avec de plus grandes tailles de cavités.

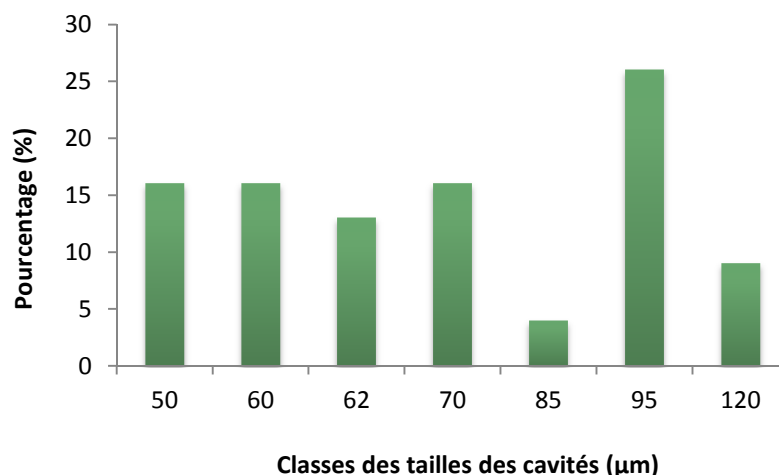


Figure 64 : Distribution de taille des cavités du matériau PU₈₀-MIO.PAI

Les clichés MEB du composite PU₈₀-MIO.NTC (Figure 65) obtenu par addition de nanotubes de carbone à la matrice polymère montrent une structure poreuse présentant de larges cavités (> 400 μm) significatives d'une déstabilisation par mûrissement d'Ostwald et/ou par coalescence pendant la polymérisation.

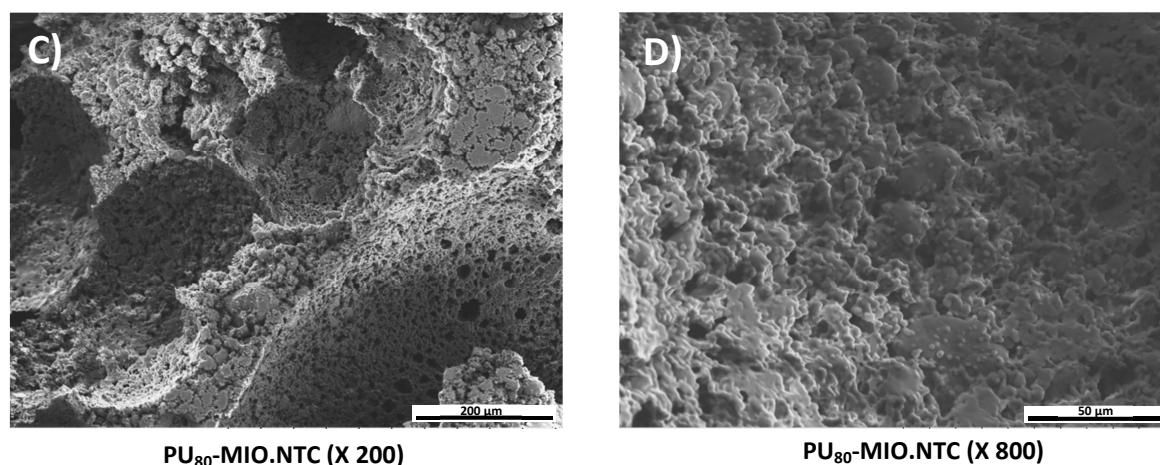


Figure 65 : Clichés MEB du polyHIPE polyuréthane PU₈₀-MIO.NTC.

La taille et la forme des charges ajoutées semblent avoir un impact sur la stabilité de l'émulsion et par conséquent sur la morphologie des polyHIPEs obtenus.

V.3.2- Analyse par porosimétrie par intrusion de mercure

Les composites polyHIPEs synthétisés ont été analysés par porosimétrie par intrusion de mercure. La porosité obtenue expérimentalement pour l'échantillon PU₈₀-MIO.PAI se

rapproche de la porosité attendue (81 % vs. 80 %). Concernant le composite polyHIPE **PU₈₀-MIO.NTC**, la porosité obtenue par porosimétrie par intrusion de mercure est inférieure à celle attendue d'après la concentration de l'émulsion précurseur (62 % vs. 80 %) ce qui indique que l'addition de nanotubes de carbone comme renforts dans le cas de ces matériaux n'est pas assez efficace pour éviter l'effondrement du réseau, contrairement au matériau élaboré avec des renforts de type paillettes d'aluminium.

La courbe d'intrusion de mercure du matériau composite **PU₈₀-MIO.PAI** (**Figure 66.A**) présente un seul niveau d'intrusion de mercure jusqu'à 3.75 mL/g.

La distribution de taille des interconnexions (**Figure 66.B**) est monomodale centrée à 10 μm similaire à l'échantillon **PU₈₀-MIO** formulé sans addition de charges.

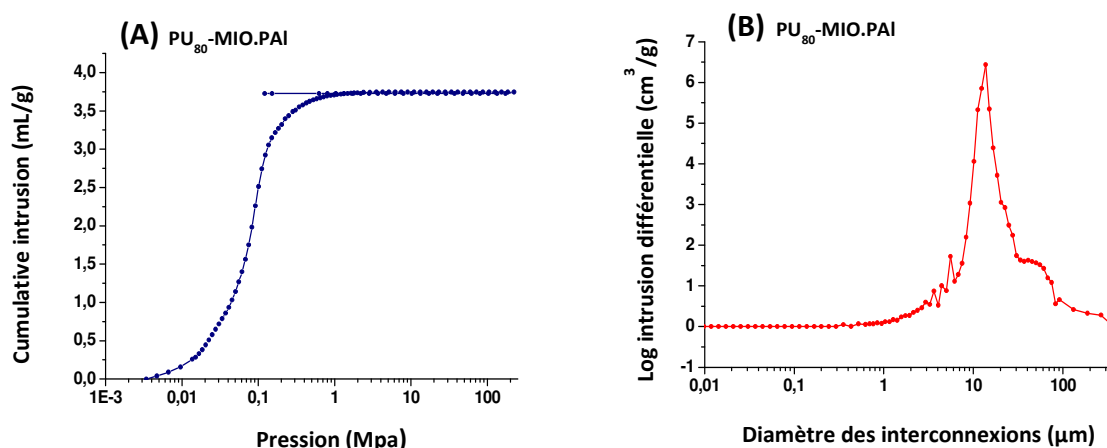


Figure 66 : (A) courbe d'intrusion de mercure et (B) distribution de taille des interconnexions du polyHIPE composite **PU₈₀-MIO.PAI**

D'autre part, le composite polyHIPE de type polyuréthane contenant les nanotubes de carbone **PU₈₀-MIO.NTC** (**Figure 67.A**) possède une courbe d'intrusion de mercure présentant deux niveaux d'intrusion de mercure, le premier jusqu'à 0.8 mL/g et le second jusqu'à 1.3 mL/g.

La courbe de distribution de taille des interconnexions (**Figure 67.B**) présente une distribution de taille des interconnexions bimodale centrée à 6 μm et 100 μm .

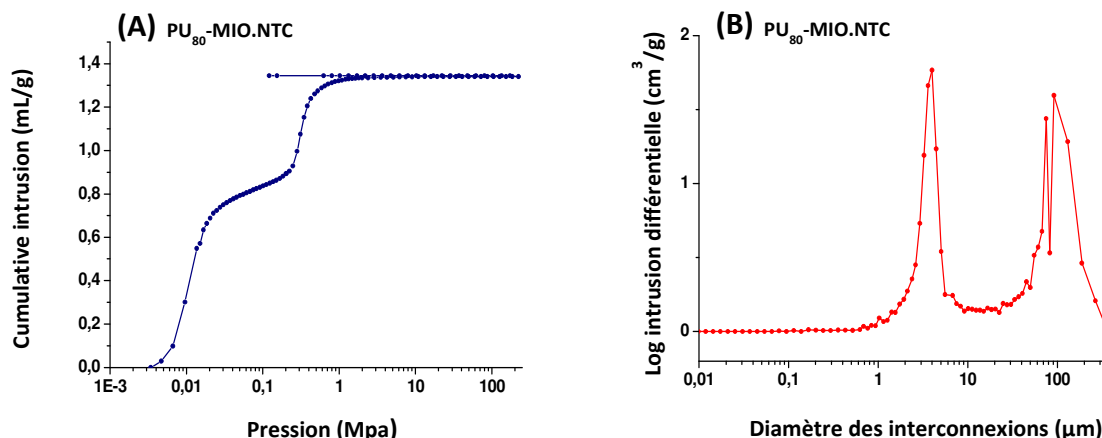


Figure 67 : (A) courbe d'intrusion de mercure et (B) distribution de taille des interconnexions du polyHIPE composite PU₈₀-MIO.NTC

Bilan de la préparation de PU polyHIPEs composites

Des charges ont été ajoutées à la matrice polymère des polyHIPEs de type polyuréthane afin d'augmenter leur rigidité et leur tenue mécanique. Les renforts de type nanotubes de carbone contribuent à accélérer la déstabilisation de l'émulsion concentrée et les matériaux obtenus s'effondrent. Par contre, l'utilisation de paillettes d'aluminium donne des résultats prometteurs car elle permet d'obtenir des matériaux ayant une structure poreuse microcellulaire avec le taux de porosité attendu d'après la concentration de l'émulsion initiale.

VI- Préparation de polyHIPEs à partir d'émulsions de Pickering

La préparation de polyHIPEs à partir d'émulsions concentrées stabilisées par des particules solides est une procédure assez répandue.^{211,212} Les émulsions précurseur stabilisées par ces particules solides sont appelées émulsions de Pickering. Ces émulsions ont la particularité d'être plus stables que les émulsions concentrées conventionnelles stabilisées par des tensioactifs (la définition et les caractéristiques des émulsions de pickering sont détaillées dans le [Chapitre I](#)).

Dans le cadre de ce travail, nous avons décidé de préparer des polyHIPEs de type polyuréthane à partir d'émulsions de Pickering. Une silice organo-modifiée disponible dans le commerce sous le nom de HDK-20 (silice hydrophobe) a été utilisée ([Figure 68](#)).

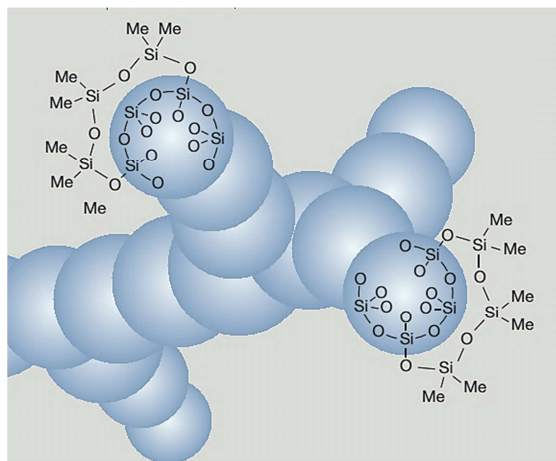


Figure 68 : Structure de la Silice organomodifiée HDK-20²¹³

VI.1- Etude de la stabilité de l'émulsion de Pickering

L'émulsion concentrée obtenues par addition de particules de silice hydrophobes comme agent stabilisant donne lieu à une émulsion très visqueuse contenant 80 % de phase dispersée. La stabilité de cette émulsion est comparables à celle des HIPEs préparées avec le tensioactif PGPR (>100 h).

Le polyHIPE correspondant **PU₈₀-MIO.Pick**^v a été obtenu par polycondensation.

VI.2- Analyse morphologique

L'analyse par microscopie électronique à balayage de l'échantillon **PU₈₀-MIO-Pick** (**Figure 69**) montre une structure cellulaire fermée. L'absence d'interconnexions visibles entre les cavités a déjà été décrite dans la littérature dans le cas de polyHIPEs préparés à partir d'émulsions de Pickering.²¹⁴ Ce phénomène est attribué à la formation d'une interface solide due à l'assemblage des particules. Cependant, l'utilisation d'un solvant dans la phase organique de l'émulsion pour solubiliser les monomères permet la génération d'interconnexions après retrait.

^v L'abréviation PU-MIO.Pick est utilisée pour les polyuréthanes obtenus à partir d'une émulsion de Pickering

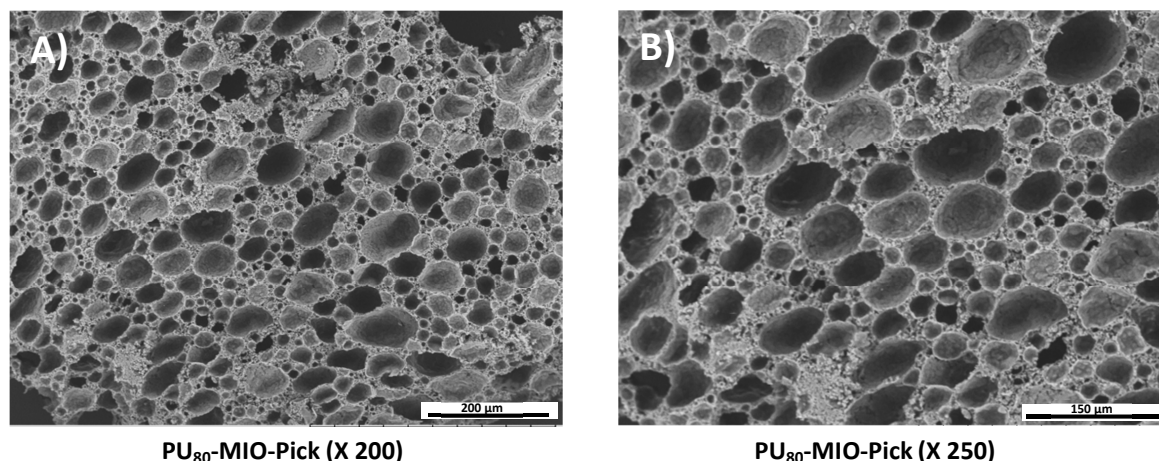


Figure 69 : Clichés MEB d'un polyuréthane obtenu par polymérisation d'une émulsion de Pickering (PU₈₀-MIO-Pick).

L'analyse statistique de distribution des tailles de cavités du matériau composite **PU₈₀-MIO.Pick** est présentée dans la **Figure 70**. On constate une distribution de taille de cavités très large située entre 5 μm et 90 μm, avec une plus grande population de cavités à 15 μm et 20 μm.

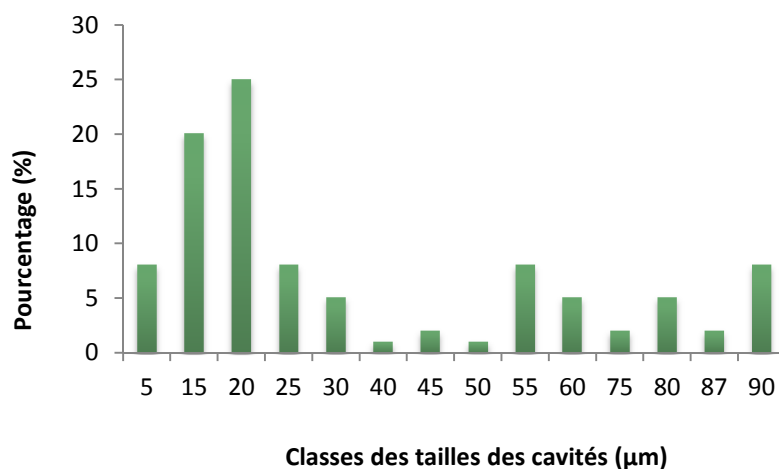


Figure 70 : Distribution de taille des cavités du matériau PU₈₀-MIO.Pick

VI.3- Analyse par porosimétrie par intrusion de mercure

La porosité expérimentale de l'échantillon **PU₈₀-MIO.Pick** obtenue par porosimétrie par intrusion de mercure coïncide parfaitement avec le taux de phase dispersée ajouté à l'émulsion précurseur (80 % vs. 80 %).

La courbe d'intrusion de mercure (**Figure 71.A**) montre un léger écrasement à basse pression de mercure, au-delà d'une pression de transition (≈ 0.5 Mpa), le matériau qui est partiellement densifié subit l'intrusion de mercure au sein des pores, jusqu'à une valeur de 3.25 mL/g.

La courbe de distribution de taille des interconnexions (**Figure 71.B**) permet de constater une distribution de taille des interconnexions assez large centrée à 1 μm .

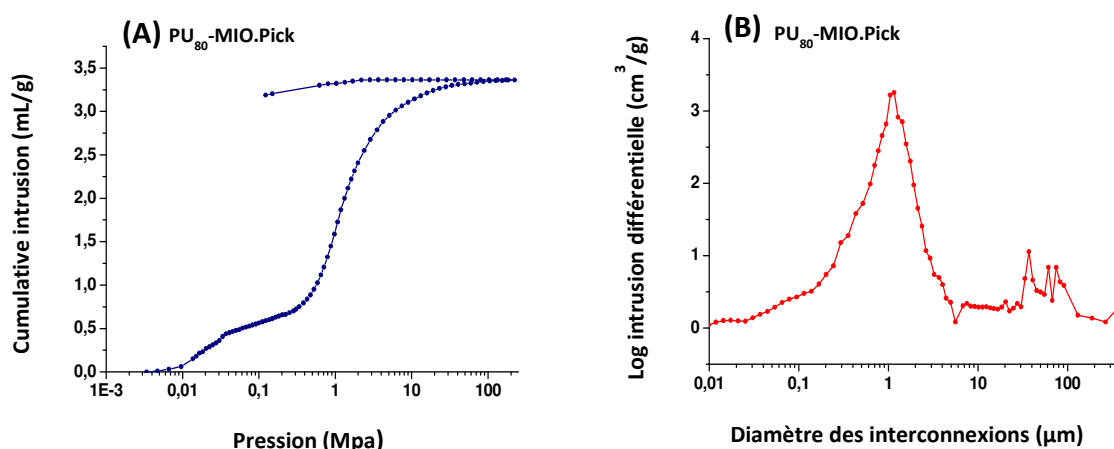


Figure 71 : (A) courbe d'intrusion de mercure et (B) distribution de taille des interconnexions du polyHIPE PU₈₀-MIO.Pick.

Bilan de la préparation de polyHIPEs de Pickering

L'émulsion de Pickering préparée avec le myo-inositol orthovalérate et un taux de phase dispersée de 80 % présente une excellente stabilité, comparable à celle de la HIPE possédant le même ratio de phase interne stabilisée par un tensioactif. Après polymérisation, le matériau obtenu (**PU₈₀-MIO.Pick**) présente une morphologie micro cellulaire fermée observée par MEB. Cependant, l'analyse par porosimétrie par intrusion de mercure permet de détecter la présence d'interconnexions avec une distribution de taille centrée sur 1, plus petites que dans le cas de l'utilisation d'un tensioactif (**PU₈₀-MIO**).

Le taux de porosité obtenu pour ce matériau correspond à celui attendu d'après la concentration de l'émulsion initiale.

VII- Préparation d'émulsions M(H)IPEs non-aqueuses

Les émulsions non-aqueuses sont obtenues par dispersion de deux phases organiques non-miscibles. La définition ainsi que les caractéristiques de ce type d'émulsions ont été détaillées dans le **Chapitre I**.

Le but de ce paragraphe est d'étudier l'influence de la nature de la phase continue sur la structure finale des matériaux polyHIPEs de type polyuréthane, une HIPE non-aqueuse huile-dans-huile a été formulée en utilisant le même système de monomères que pour les émulsions

aqueuses (myo-inositol orthovalerate/4,4'MDI) afin de comparer les deux formulations et les matériaux correspondants.

Le solvant de la phase continue a été sélectionné en fonction de sa capacité à solubiliser les monomères tout en formant une émulsion hautement concentrée stable avec le solvant organique utilisé comme phase interne.

Ainsi que nous l'avons vu précédemment, les émulsions non-aqueuses sont peu décrites dans la littérature⁸⁸. Un des systèmes les plus stables compatible avec nos monomères est constitué d'hexadécane-dans-DMF stabilisée par le copolymère à bloc (Pluronic F-127) (**Figure 72**).

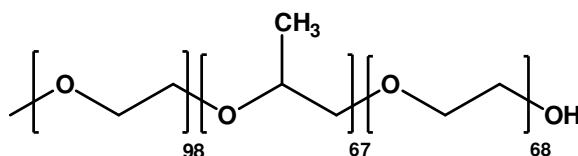


Figure 72 : Structure du Pluronic F-127

VII.1- Etude de la stabilité de l'émulsion

Une HIPE hexadécane-dans-DMF contenant un ratio de phase interne de 80 % a été obtenue. Cette émulsion est composée du même système de monomères que les émulsions formulées précédemment avec le triol *myo*-inositol orthovalerate. La stabilité de la HIPE non-aqueuse a été comparée à la stabilité d'une HIPE conventionnelle contenant le même système de monomères et 80 % de phase interne aqueuse. Les HIPEs non-aqueuses présentent une stabilité inférieure à celle des HIPEs aqueuses, une séparation de phase apparaît entre 24h et 48h.

L'analyse de l'émulsion par microscopie optique après 12 h (**Figure 73**) montre un arrangement typique de HIPEs, des petites gouttelettes sont insérées entre des gouttelettes plus larges. La taille des gouttelettes se situe entre $1\text{ }\mu\text{m} < d < 7\text{ }\mu\text{m}$.

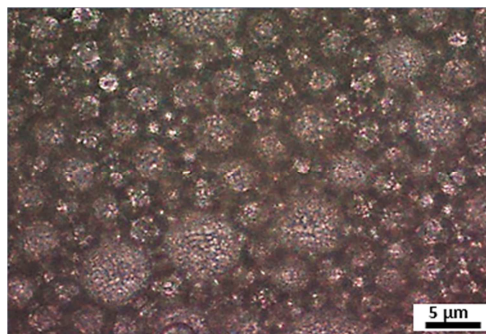


Figure 73 : Cliché obtenu par microscopie optique d'une émulsion concentrée hexadécane-dans-DMF après 12h

VII.2- Morphologie du polyHIPE obtenu à partir de l'émulsion non-aqueuse

Après polymérisation de la HIPE non-aqueuse préparée précédemment, un monolithe est obtenu.

Ce matériau a été analysé par microscopie électronique à balayage. Le cliché MEB obtenu (**Figure 74**) montre une morphologie très différente en comparaison à l'arrangement des gouttelettes de phase dispersée de la HIPE précurseur (**Figure 73**). Cette observation confirme qu'il y a eu déstabilisation de l'émulsion lors de l'étape de polymérisation due à l'augmentation de la température. La structure obtenue à partir de l'émulsion hexadécane-dans-DMF est différente de la structure du matériau obtenu après polymérisation de l'émulsion eau-dans-anisole (**PU₈₀-MIO**).

Lors de la polymérisation en présence d'un solvant inerte, la formation du polymère qui s'agglomère au fur et à mesure donne lieu à une nucléation et à la formation d'agglomérats.

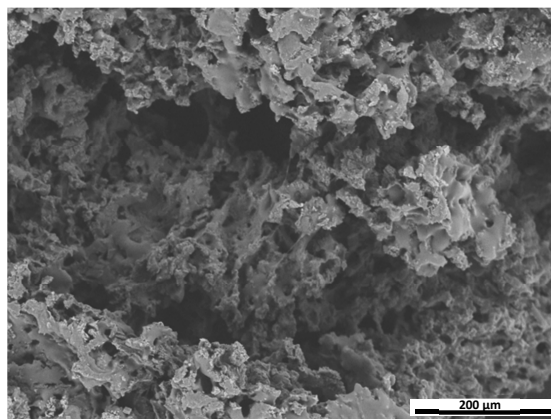
Lors du processus de séchage, les réseaux polymère moins rigides collapsent du fait des forces capillaires générées dans le ménisque des pores contenant du solvant.

On retrouve ce phénomène pour le matériau **PU₈₀-MIO.NA**^{vi} avec la formation de nodules et d'une structure en « chou-fleur » qui se chevauchent avec les cavités formées par les gouttelettes d'hexadécane. Les nodules peuvent provenir des agrégats formés durant la séparation de phase.

Ce comportement peut être comparé à la formation d'hydrogels par polymérisation en émulsion concentrée huile-dans-eau ou l'eau constitue le solvant porogène.^{215,216}

Dans le cas de l'utilisation du DMF qui est très polaire (moment dipolaire $\mu = 3.9$ D) comme phase continue pour la formulation de HIPEs huile-dans-huile un organogel gonflé par du DMF précipite à la surface des gouttelettes d'hexadécane et forme progressivement une couche de polymère. Après retrait des solvants et séchage du matériau, on retrouve l'empreinte des gouttelettes déformées.

^{vi} L'abréviation PU-MIO.NA est utilisée pour polyHIPE polyuréthane obtenu à partir d'une émulsion non-aqueuse



PU₈₀-MIO.NA (X 200)

Figure 74 : Cliché MEB d'un polyuréthane poreux PU₈₀-MIO.NA obtenu par polymérisation d'une HIPE non-aqueuse.

VII.3- Analyse par porosimétrie par intrusion de mercure

L'analyse par porosimétrie par intrusion de mercure du matériau PU₈₀-NA-MIO a permis de déterminer la porosité du matériau après retrait de la phase dispersée. La porosité retrouvée est inférieure à la porosité attendue par rapport au ratio de phase dispersée utilisé (64 vs. 80), cette valeur confirme la déstabilisation de l'émulsion durant l'étape de polymérisation, d'autant plus que la courbe d'intrusion de mercure (Figure 75.A) montre un seul niveau d'intrusion du mercure d'une valeur de 1,4 mL/g et pas d'écrasement.

Le réseau obtenu par polymérisation de l'émulsion non aqueuse présente une distribution de taille des interconnexions large entre 10 et 100 μm. (Figure 75.B).

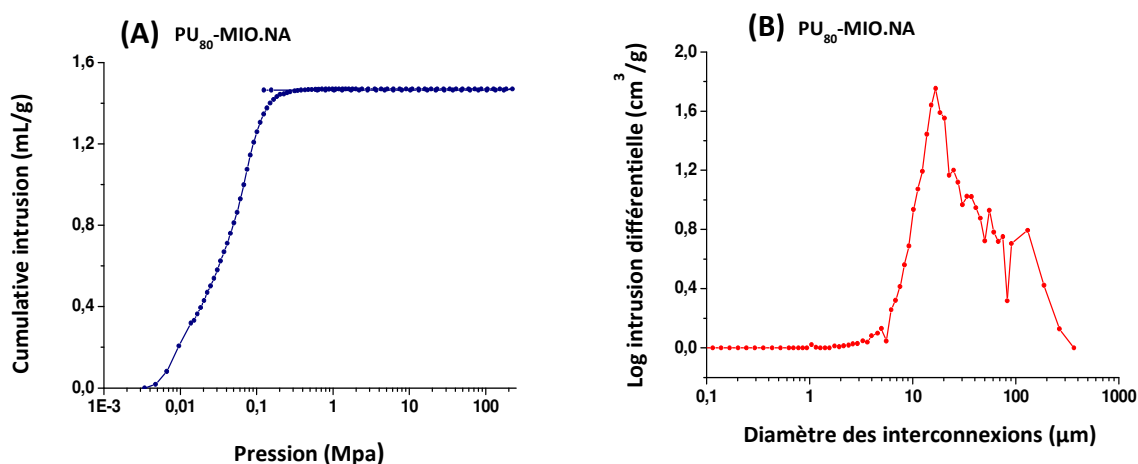


Figure 75 : Distribution de taille des interconnexions par porosimétrie par intrusion au mercure.

VIII- Surface spécifique des matériaux polyHIPEs de type polyuréthane

Les polyHIPEs de type polyuréthane ont été analysés par adsorption d'azote (**Figure 76**) (méthode décrite dans le **Chapitre I**). Les résultats obtenus pour les différents échantillons indiquent des surfaces inférieures à $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Ce comportement indique que le solvant utilisé dans la phase continue pour solubiliser les monomères, joue très peu un rôle de porogène comme souvent rapporté dans la littérature.¹¹⁰ Par conséquent le solvant utilisé pour solubiliser les monomères semble être un mauvais solvant pour le polymère en croissance ce qui amène à une séparation de phase précoce.

La courbe d'adsorption isotherme obtenue par la technique d'adsorption d'azote du polyHIPE de type polyuréthane obtenu à partir d'une émulsion de Pickering est présentée sur la **Figure 76**. Le profil d'adsorption est de type III, caractéristique d'une structure macroporeuse avec absence de mésopores et de micropores, ce qui est compatible avec la faible surface spécifique.

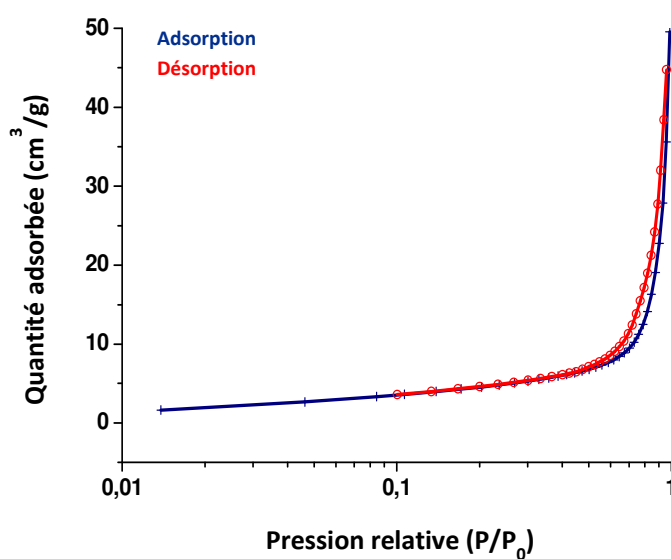


Figure 76 : isotherme d'adsorption d'un polyHIPE de type polyuréthane PU₈₀-MIO.Pick

IX- Densité du squelette des matériaux polyHIPEs de type polyuréthanes

Les polyHIPEs de type polyuréthanes obtenus ont été analysés par pycnométrie à hélium. La valeur de la densité de squelette trouvée pour les matériaux préparés sans l'addition de charges est $\rho_s = 1.20 \pm 0.05 \text{ g cm}^{-3}$. Cette valeur est proche de celle de mousses de

polyuréthanes rigides (possédant une porosité de 90 %), $\rho_s = 1.30 \pm 0.05 \text{ g cm}^{-3}$ (mesuré dans les mêmes conditions).

L'échantillon contenant les particules d'aluminium (**PU₈₀-MIO.PAI**) possède une densité de squelette plus élevée ($\rho_s = 1.38 \pm 0.05 \text{ g cm}^{-3}$) due à la présence des paillettes d'aluminium ($\rho_{\text{aluminium}} = 2.70 \text{ g cm}^{-3}$) au sein du réseau polymère.

X- Analyse thermique des matériaux polyHIPEs de type polyuréthanes

Les polyHIPEs de type polyuréthane (**PU₈₀-AI**, **PU₈₀-MIO** et **PU₈₀-MIO-Pick**) ont été caractérisés par analyse thermogravimétrique. Le comportement thermique de ces matériaux a été comparé à une mousse de polyuréthane commerciale. Les résultats obtenus indiquent que les polyuréthanes macroporeux sont stables au-delà de 250 °C (**Figure 77**).

Il a été constaté que la nature du triol utilisé pour synthétiser les matériaux : aleuritate d'isopropyle ou myo-inositol orthovalerate n'a pas d'impact réel sur la stabilité thermique malgré la différence de porosité (**PU₈₀-AI** 37 % et **PU₈₀-MIO** 78%) les températures de dégradation à 5% en perte de masse des échantillons **PU₈₀-AI** et **PU₈₀-MIO** sont respectivement $T_{d\ 5\ \%} = 263 \text{ °C}$ et 267 °C (**Tableau 18**).

L'échantillon **PU₈₀-MIO-Pick** est moins stable thermiquement à 5 % en perte de masse mais présente de meilleures performances thermiques à 50 % de perte en masse ($T_{d\ 50\ \%} = 547 \text{ °C}$). Ce comportement est principalement attribué à la grande quantité de tensioactif présente dans le matériau final (plus de 40 % par rapport à la masse du matériau final). Le tensioactif PGPR (Polyricinoléate de polyglycérol décrit dans le **Chapitre I**) présente des groupements hydroxyles secondaires qui vont réagir en compétition avec le triol myo-inositol orthovalerate, donnant lieu à un polymère plus souple et moins réticulé, ce qui peut expliquer une stabilité thermique inférieure à celle du polyuréthane obtenu à partir du myo-inositol orthovalerate et du 4,4' MDI. La réactivité de ce tensioactif avec des isocyanates a été clairement mise en évidence dans une publication récente dans des conditions similaires que celles utilisées dans le cadre de ce travail.¹²³

Dans le cas des émulsions de Pickering, la réaction entre les particules de silice et les groupements isocyanates restants ainsi que l'éventuelle formation de liaisons hydrogène contribue également à augmenter la stabilité thermique.²¹⁷

La différence de stabilité thermique des matériaux élaborés et du polyuréthane commercial réside dans la différence de composition chimique des matériaux, une étude plus complète serait nécessaire pour expliquer les phénomènes observés et les températures de dégradation.

Tableau 15 : Stabilité thermique des échantillons PU₈₀-AI, PU₈₀-MIO, PU₈₀-Pick-MIO et d'une mousse de polyuréthane commerciale.

PU	PU ₈₀ -AI	PU ₈₀ -MIO	PU ₈₀ -Pick-MIO	Mousse PU
$T_d 5\%$ (°C)	263	267	237	283
$T_d 50\%$ (°C)	413	352	547	493

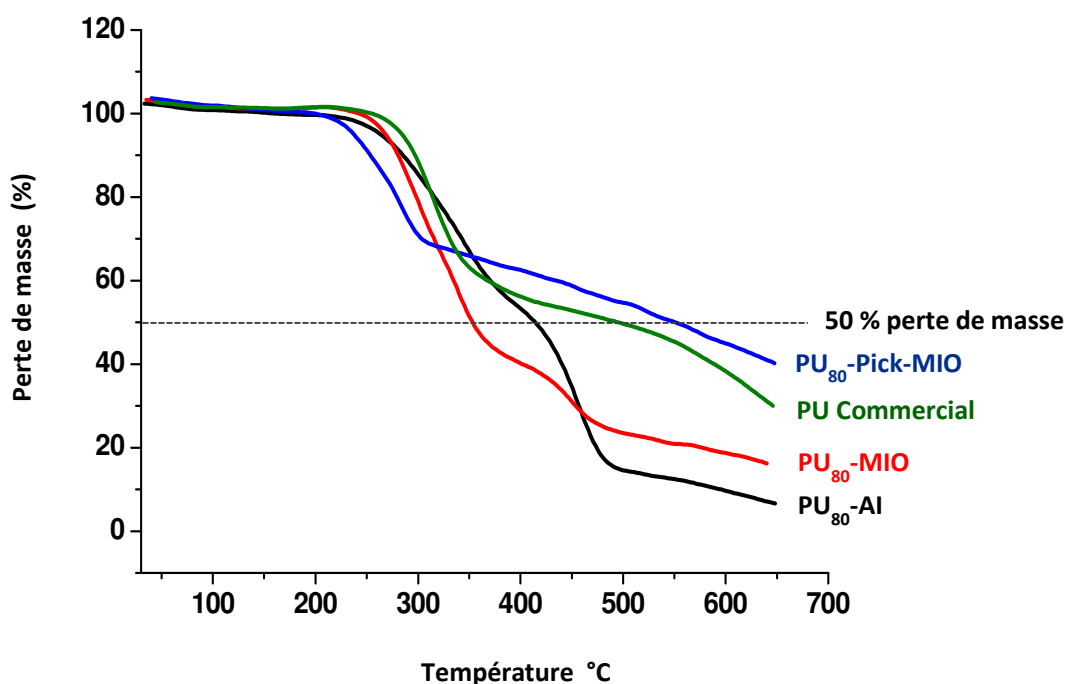


Figure 77 : Thermogrammes des matériaux polyHIPEs de type polyuréthanes

Conclusion du chapitre

Des émulsions hautement concentrées HIPEs stabilisées par des tensioactifs ou bien par des particules de silice (émulsions de Pickering) ont été préparées. Des HIPEs eau-dans-huile et huile-dans-huile ont été formulées. Des triols hydrophobes ont été préparés afin de se placer dans un système de polymérisation A_2 (diisocyanate commercial) + B_3 (triol) pour la préparation de polyHIPEs de type polyuréthane. L'addition d'un catalyseur organostannique a permis d'obtenir des polyuréthanes macroporeux (polyHIPEs) par polymérisation par étape dans des conditions de température compatibles avec la stabilité des émulsions. Des polyHIPEs possédant une structure microcellulaire ont été obtenus pour différentes formulations.

La concentration et la polarité des solvants constituant les deux phases de l'émulsion ainsi que la structure du triol ont une grande influence sur la morphologie du matériau final.

Des essais de préparation de composites polyHIPEs de type polyuréthane par dispersion de particules d'aluminium et de nanotubes de carbone ont été entrepris. Néanmoins, l'addition de charges à la phase continue des HIPEs tend à déstabiliser les émulsions concentrées et réduit la qualité du matériau final obtenu.

La préparation de HIPEs stabilisées par des particules (émulsions de Pickering) stables permet après polymérisation d'obtenir des polyHIPEs de type polyuréthane ayant une morphologie cellulaire et la porosité attendue.

La préparation de HIPEs non-aqueuses et leur polymérisation permet d'élargir le panel d'emploi de la polymérisation en émulsion concentrée dans l'élaboration de matériaux cellulaires interconnectés.

De plus, le développement de la polymérisation par étape en émulsion concentrée de différentes natures permet d'élargir la variété de monomères utilisables pour la préparation de polyHIPEs.

Dans la suite de ce travail, nous nous attacherons à développer la synthèse par polycondensation de polyHIPEs de type polyester.

CHAPITRE III : Contribution à l'élaboration de polyesters de type polyHIPEs

Partie A : Etude de la synthèse d'esters de divinyle

Introduction

Les esters de divinyle sont employés dans divers domaines d'application. Ils sont notamment utilisés en tant que co-réactifs dans les réactions de transfert d'acyle. En effet, la tautomérisation de l'alcool vinylique formé en acétaldéhyde permet de déplacer l'équilibre réactionnel dans le sens de la formation de polymères²¹⁸ (**Figure 78**). De ce fait, les esters de divinyle sont des molécules très intéressantes en tant que monomères pour la synthèse de polyesters dans des conditions réactionnelles douces. L'utilisation de certains catalyseurs chimiques ou enzymatiques facilite la réaction avec les esters de divinyle²¹⁹.

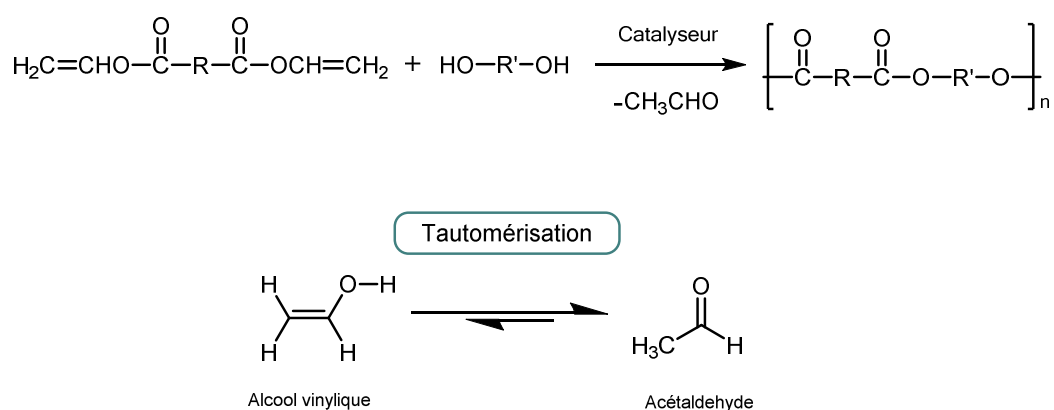


Figure 78 : Utilisation d'esters de divinyle pour la préparation de polyesters

I- Généralités sur les esters de divinyle

Les esters de divinyle sont très utiles dans la préparation de biomatériaux par photopolymérisation.²²⁰ Néanmoins, leur préparation avec de bons rendements reste un défi. Un seul ester de divinyle, l'adipate de 1,10-divinyle est disponible dans le commerce, ce dernier est préparé à partir de l'acétylène.²²¹

Quelques rares exemples de synthèse d'esters de divinyle sont reportées dans la littérature et les rendements obtenus sont généralement faibles²²² ce qui limite le développement de leur utilisation dans le domaine des polymères.

Il nous a donc semblé intéressant de développer une procédure de synthèse efficace pour l'élaboration d'esters de divinyle aliphatiques et aromatiques.

La préparation d'esters monovinyliques au laboratoire est généralement effectuée par réaction de transvinylation entre un acide carboxylique et l'acétate de vinyle.²²³

L'utilisation de sels de mercure Hg(II) comme catalyseurs est une méthode bien connue qui donne la plupart du temps d'assez bons résultats.²²⁴

Néanmoins, la grande toxicité des sels de mercure et ses dérivés est bien connue²²⁵.

Certains accords comme la convention de Minamata²²⁶ se sont engagés à bannir autant que possible l'extraction et l'utilisation du mercure.

Dans le cadre de la réaction de transvinylation, des substitués tels que les sels de Pd (II) ont été proposés.^{227, 228} Les sels de palladium sont moins toxiques que les sels de mercure et présentent une bonne activité en ce qui concerne la réaction de transvinylation. Leur principal inconvénient est leur réduction en palladium métallique ce qui amène à une perte rapide d'activité et contraint à utiliser de larges quantités de catalyseur.

Les complexes de ruthénium ont été envisagés comme alternative²²⁹ et un mécanisme de transvinylation catalysée par du ruthénium a été proposé. Plus récemment, les complexes d'iridium ont également été suggérés.²³⁰

La réaction de transvinylation est la réaction entre un acide carboxylique et l'acétate de vinyle, c'est une réaction réversible dont la constante d'équilibre est proche de l'unité.²²¹ Le sous-produit de réaction formé, l'acide acétique, est difficile à extraire sélectivement du mélange réactionnel : (T_{eb} acide acétique = 118 °C, T_{eb} acétate de vinyle = 72.7 °C). En outre, l'acétate de vinyle est généralement utilisé en large excès pour permettre de déplacer l'équilibre réactionnel.

II- Utilisation de l'activation par micro-ondes pour la préparation d'esters de divinyle

II.1- Généralités sur les réactions en micro-ondes

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques qui permettent de chauffer certains milieux possédant des propriétés diélectriques particulières. Les micro-ondes sont utilisées en synthèse organique depuis plus de trente ans.²³¹ Elles sont employées dans différents domaines : en synthèse organique (avec ou sans l'utilisation de solvants²³²), , dans le domaine des biotechnologies²³³ et de l'environnement et également en chimie des polymères²³⁴.

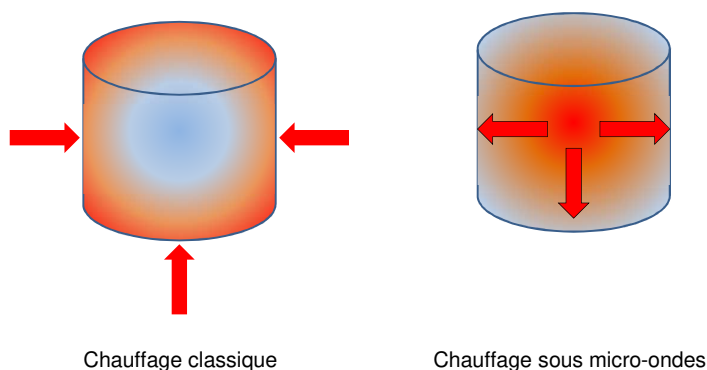


Figure 79 : Différence entre le transfert de chaleur lors d'un chauffage classique et d'un chauffage sous micro-ondes

L'activation micro-ondes permet d'accélérer de façon considérable certaines réactions chimiques. D'autre part, il est possible d'améliorer les rendements obtenus en utilisant le chauffage sous microondes plutôt que le chauffage conventionnel.

Le chauffage conventionnel chauffe les parois du réacteur par conduction ou convection et le centre de l'échantillon met plus de temps à atteindre la température de chauffage. L'emploi des micro-ondes permet de chauffer le cœur de la matière elles agissent sur les molécules constituant le mélange (**Figure 79**).²³⁵ Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé un four micro-ondes de laboratoire (**Figure 80**) antidéflagrant permettant l'emploi de réacteurs résistants à de hautes pressions.

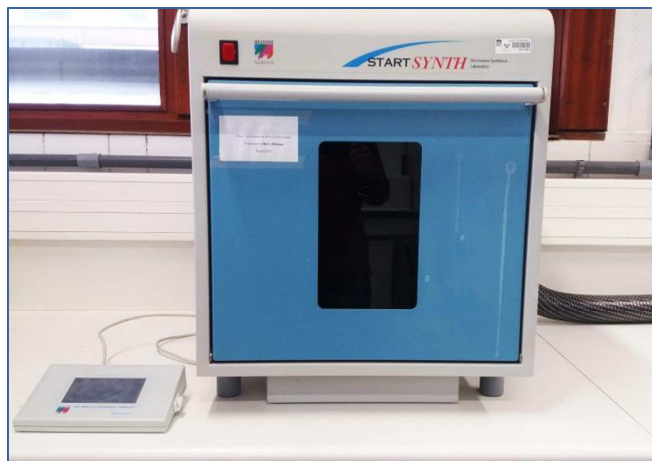


Figure 80 : Réacteur de micro-ondes disponible à l'ISM

II.2- Objectifs de l'étude

Le chauffage par micro-ondes a déjà été employé dans la synthèse d'esters de vinylyles à partir d'acides carboxyliques et d'alcyne.²³⁶ Une accélération considérable des réactions a été

observée. Néanmoins l'utilisation du chauffage par microondes à la réaction de transvinylation n'a pas encore été rapportée. Il nous a paru intéressant de tester cette méthode de chauffage dans le cadre de notre travail.

Nous nous sommes intéressés au développement d'une technique efficace pour la préparation d'esters de divinyles aromatiques et aliphatiques. Une étude sur l'activité des différents systèmes catalytiques reportés comme étant efficaces pour la préparation de ces esters.

L'efficacité du chauffage par micro-ondes a été comparée à celle du chauffage conventionnel.

III- Résultats

L'acide isophtalique (acide benzène-1,3-dicarboxylique) a été choisi comme modèle pour optimiser la réaction de transvinylation. La préparation de l'isophthalate de divinyle à partir de l'acide isophtalique par réaction de transvinylation est un système réversible en deux étapes tel qu'illustrée sur la **Figure 81**. Le composé intermédiaire étant l'isophthalate de monovinyle.

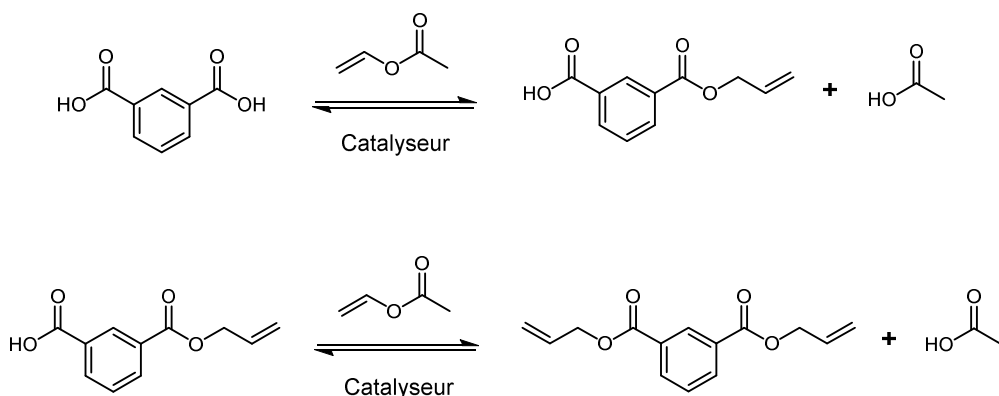


Figure 81 : Préparation de l'isophthalate de divinyle à partir de l'acide isophtalique

Différents systèmes catalytiques reportés dans la littérature^{237,223} pour être efficaces pour la préparation d'esters de monovinyles ont été testés pour la préparation de l'isophthalate de divinyle à partir de l'acide isophtalique. L'acétate de vinyle a été utilisé en large excès afin de déplacer l'équilibre réactionnel dans le sens de la formation de l'ester de divinyle. Les différents essais effectués par chauffage conventionnel et par chauffage par micro-ondes sont regroupés dans le **Tableau 16**.

Tableau 16 : Préparation de l'isophthalate de divinyle à partir de l'acide isophthalique par réaction de transvinylation dans le DMF

Catalyseur (5% mol)	Conditions de chauffage ^a	Acétate de vinyle/ Ratio molaire diacide	T (°C)	Temps de réaction (h)	Distribution molaire finale (%) ^b		
					Acide isophthalique	Isophthalate de monovinyle	Isophthalate de divinyle
Hg(OAc) ₂	Conventionnel	10/1	60	4	67	33	0
Pd(OAc) ₂	Conventionnel	10/1	45	48	46	45	9
Pd(OAc) ₂	Conventionnel	10/1	100	48	63	37	0
Pd(OAc) ₂	MO ^c	10/1	50	2	18	68	14
Pd(OAc) ₂	MO ^c	30/1	50	2	11	74	15
Pd(OAc) ₂	MO ^c	30/1	50	2	100	0	0
[2, 2'-bipyridyl]-Pd(OAc) ₂	Conventionnel	10/1	60	48	81	19	0
[2, 2'-bipyridyl]-Pd(OAc) ₂	MO ^c	10/1	50	5	84	16	0
[pyridine] ₂ -Pd(OAc) ₂	Conventionnel	10/1	60	48	5	65	30
Ru ₃ (CO) ₁₂	Autoclave	10/1	150	3	100	0	0
Ru ₃ (CO) ₁₂	Autoclave ^d	10/1	150	3	63	30	7
C ₁₆ H ₂₄ Cl ₂ Ir ₂	N ₂	10/1	100	24	68	32	0

^a Détaillé dans la partie expérimentale, ^b déterminé par RMN ¹H, ^c Chauffage par microondes, ^d Réaction effectuée sans solvant

III.1- Utilisation de sels de mercure avec chauffage conventionnel

L'utilisation d'acétate de mercure pour catalyser la réaction de transvinylation entre l'acétate de vinyle et l'acide isophthalique avec l'utilisation de l'acétate de vinyle en excès (ratio 10/1), permet d'obtenir l'intermédiaire isophthalate de monovinyle avec un rendement de 33 % (**Tableau 16**). Ce catalyseur ne permet pas d'accéder au produit divinylé.

III.2- Utilisation d'acétate de palladium

Par chauffage conventionnel, la transvinylation de l'acide isophthalique en présence d'acétate de vinyle en excès (10/1) a permis d'obtenir 45 % d' isophthalate de monovinyle et environ 10 % d'ester de divinyle. Ce résultat peut être comparé à la préparation benzoate de vinyle à partir de l'acide benzoïque en utilisant un système catalytique similaire qui a donné un

rendement de 43 %.²²⁷ Une augmentation de la température de 60 °C à 100 °C diminue le rendement à 37 %. Ce comportement confirme l'instabilité du $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ à des températures élevées qui provoquent sa réduction en palladium métallique comme déjà reporté dans certains travaux.²²⁰

L'utilisation de l'activation par microondes permet d'améliorer la conversion totale de l'acide isophthalique mais n'a pas un grand impact sur la production de d'isophthalate de divinyle. L'intermédiaire monovinyle s'accumule dans le mélange réactionnel. Néanmoins, le temps de réaction a été réduit de 48 h à 2 h. L'utilisation d'un plus large excès d'acétate de vinyle (30/1) n'améliore pas grandement le rendement.

Dans le cas d'essais effectués en l'absence de solvants ou en utilisant du palladium encapsulé comme catalyseur dans les mêmes conditions réactionnelles que pour le $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ aucune conversion n'a lieu.

III.3- Utilisation de complexes de palladium

La formation de complexes du $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ avec des ligands azotés bidentés est connue pour augmenter la stabilité des catalyseurs durant la réaction de transvinyle²³⁸. De ce fait, les complexes : $[2,2'\text{-bipyridyl}]\cdot\text{Pd}(\text{OAc})_2$ et $[\text{pyridine}]_2\cdot\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ont été synthétisés et testés en tant que catalyseurs.

III.3.1- Utilisation du complexe $[2,2'\text{-bipyridyl}]\cdot\text{Pd}(\text{OAc})_2$

Le complexe $[2,2'\text{-bipyridyl}]\cdot\text{Pd}(\text{OAc})_2$ a été testé en employant alternativement un chauffage conventionnel ou une activation par micro-ondes. Le complexe s'est avéré être plus stable que l'acétate de palladium, aucun dépôt de palladium métallique n'a été observé.

La conversion du diacide est néanmoins restée faible et aucune formation d'ester de divinyle n'a été détectée dans les deux cas. Le chauffage conventionnel et l'activation par microondes ont donné des résultats similaires.

III.3.2- Utilisation du complexe $[\text{pyridine}]_2\cdot\text{Pd}(\text{OAc})_2$

L'utilisation du catalyseur $[\text{pyridine}]_2\cdot\text{Pd}(\text{OAc})_2$ conduit à une conversion du diacide de 95 % après 48 h de réaction à 60 °C avec un ratio molaire 2:1 en ester de monovinyle /ester divinyle.

La conversion d'un diacide symétrique en ester de divinyle par réaction de l'intermédiaire monovinyle peut être considérée comme étant une réaction en deux étapes consécutives.

Chaque étape est considérée de premier ordre étant donné l'excès d'acétate de vinyle employée. Ce type de système cinétique a été résolu analytiquement²³⁹.

L'évolution des concentrations obtenues dans les différentes expériences conduites a montré une accumulation d'ester monovinyle avant sa conversion lente en ester de divinyle.

Ce comportement peut être attribué à une constante de vitesse de la première étape de la réaction nettement plus élevée que celle de la seconde étape.

Dans le cas de l'utilisation de catalyseurs à base de palladium, la réaction a lieu *via* la formation d'un complexe- π entre le complexe de palladium et l'acétate de vinyle suivi par une attaque nucléophile de l'acide carboxylique pour générer un complexe- σ avec génération d'acide acétique comme sous-produit. Le complexe- σ formé subit une élimination du β -acétate pour donner le complexe de palladium et l'ester de vinyle comme produit.²⁴⁰ En conséquent, il peut être supposé que la décomposition du Pd- σ -complexe formé avec l'intermédiaire monovinyle limite la réaction et empêche la formation de l'ester de divinyle attendu.

Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail confirment la faible stabilité du catalyseur à base de palladium dans la réaction de transvinylation.

Dans le but de pallier à ce problème de réactivité, différents autres catalyseurs ont été testés.

III.4- Utilisation de catalyseurs à base de Ruthénium en autoclave²⁴¹

Le triruthénium dodécarbonyle a été employé pour la réaction de transvinylation entre l'acétate de vinyle et l'acide isophtalique en utilisant l'acétate de vinyle en excès avec un ratio (10/1). Deux réactions ont été effectuées : sans solvant et dans le DMF dans un réacteur sous pression. Aucune conversion des réactifs en esters de divinyle n'a été constatée et une dégradation de l'acide isophtalique a été observée en présence de DMF. En absence de solvant, l'utilisation du catalyseur triruthénium dodécarbonyle a donné de faibles conversions similaires à celles observées avec l'acétate de palladium.

III.5- Utilisation de catalyseurs à base d'iridium²⁴²

La réaction de transvinylation avec le chloro(1,5-cyclooctadiène) iridium (I) dimère a été effectuée en employant un chauffage conventionnel.

La conversion de l'acide isophtalique en utilisant un excès d'acétate de vinyle (10/1) a permis la formation de 32 % de l'isophthalate de monovinyle sans formation d'ester de divinyle.

III.6- Addition séquentielle de catalyseur

Les différentes tentatives de transvinylation de l'acide isophthalique en acétate de vinyle effectuées en employant un ajout unique d'acétate de vinyle en début de la réaction montrent que quel que soit le catalyseur utilisé, la conversion n'est pas complète, ceci principalement à cause d'une désactivation rapide du catalyseur. Ceci nous a amené à postuler que l'addition séquentielle du catalyseur pouvait contribuer à maintenir une quantité suffisante de catalyseur actif tout au long de la réaction.

III.6.1- Réactions de transvinylation assistées par micro-ondes avec addition séquentielle d'acétate de palladium

La réaction de transvinylation de l'acide isophthalique et de l'acétate de vinyle catalysée par l'acétate de palladium a été effectuée sous chauffage en microondes avec addition successive de catalyseur par portions dans le but de déplacer l'équilibre réactionnel vers la formation de l'isophthalate de divinyle, ceci afin de limiter l'effet de la désactivation du catalyseur (**Tableau 17**). Après une première addition de catalyseur, il reste 20 % d'acide isophthalique par rapport à la quantité initiale ajoutée.

L'acide acétique produit et l'acétate de vinyle sont éliminés par distillation et le mélange isophthalate de monovinyle / isophthalate de divinyle est remis en réaction avec une nouvelle portion de catalyseur (5 % mol en fonction de la quantité initiale de diacide) et 10 équivalents d'acétate de vinyle (relatif à la quantité initiale de diacide). Ce procédé a été répété deux fois.

Les résultats obtenus ont montré que le ratio molaire isophthalate de monovinyle/ isophthalate de divinyle d'une valeur de 4 :1 peut être déplacé à un ratio de 1 :1 dès la première addition de catalyseur. Le ratio peut être déplacé jusqu'à une valeur de 1 :3 après une seconde addition de catalyseur.

Ce procédé a permis d'obtenir un pourcentage de distribution molaire obtenu après une troisième addition de : 20 % en isophthalate de monovinyle, 20 % en isophthalate de divinyle et 60 % en isophthalate de divinyle. Cette procédure est donc efficace pour augmenter le rendement de l'ester de divinyle.

Tableau 17 : Evolution du ratio isophthalate de monovinyle / isophthalate de divinyle avec l'addition séquentielle de catalyseur

Expérience	Ratio molaire isophthalate de monovinyle / isophthalate de divinyle
1 ^{ère}	81/19
2 ^{ème}	52/48
3 ^{ème}	26/74

Bilan de la synthèse d'esters de divinyle

Dans le cadre de ce travail, différents catalyseurs ont été testés sur la réaction de transvinylation de l'acide isophthalique avec l'acétate de vinyle. L'utilisation du chauffage conventionnel et de l'activation par micro-ondes a été comparée.

Les sels de Pd (II) se sont avérés être les catalyseurs les plus efficaces malgré leur instabilité thermique. Pour cette raison, la stabilité de ces catalyseurs a été améliorée par l'utilisation de complexes de Pd (II). L'utilisation d'un solvant polaire tel que le DMF s'est avérée nécessaire.

D'autres catalyseurs : complexes de ruthénium et d'iridium, ont été testés et se sont avérés être moins efficaces que les sels de Pd (II). Les meilleurs résultats de transvinylation de l'acide isophthalique et de l'acétate de vinyle ont été obtenus avec le complexe [pyridine]₂·Pd(OAc)₂ comme catalyseur. Une conversion quasi-complète du diacide est obtenue avec un rendement en ester de divinyle de 30 %.

L'addition séquentielle d'acétate de palladium au mélange réactionnel constitue une autre voie qui permet d'obtenir des taux de conversion satisfaisants en ester de divinyle.

L'utilisation de l'activation par micro-ondes permet d'accélérer significativement la réaction de transvinylation et réduit donc la dégradation du catalyseur.

Cependant, la synthèse directe d'esters de divinyle à partir du diacide correspondant avec de bons rendements reste une opération difficile qui nécessiterait une étude plus approfondie.

Partie B : Synthèse et caractérisation de polyesters macroporeux élaborés par polycondensation en émulsion concentrée

Préambule

Le succès de l'élaboration de polyHIPEs de type polyuréthane par une réaction de polyaddition (**Chapitre II**), nous a permis d'établir une certaine méthodologie de synthèse de polyHIPEs par polymérisation par étape et de déterminer les difficultés liées à ce type de réaction. Notre défi suivant consistait à synthétiser des polyHIPEs de type polyester par polycondensation en émulsion concentrée.

L'élaboration de polyHIPEs de polyesters est plus délicate que celle des polyuréthanes car cette réaction nécessite généralement des températures de réaction plus élevées et l'élimination d'un sous-produit de réaction pour déplacer l'équilibre réactionnel dans le sens de la formation du polymère.

Notre stratégie pour réaliser ce type de matériaux a consisté à employer des approches permettant de déplacer la réaction vers la polycondensation, qui soient compatibles avec la stabilité d'une émulsion concentrée.

I- Généralités sur les polyesters

Les polyesters sont une classe de polymères qui contiennent au moins une liaison ester par motif répétitif (**Figure 82**). Ces polymères ont été synthétisés pour la première fois par Carothers et *al* dans les années 30 à partir de glycols et de diacides carboxyliques. Les polyesters peuvent être obtenus selon deux réactions :

- Par polyesterification de diacides carboxyliques et de diols ou leurs dérivés
- Par polymérisation par ouverture de cycle de lactones et d'esters cycliques

Les propriétés thermiques et physiques des polyesters dépendent de la formulation et de la structure chimique du polymère. En général les polyesters ont un point de fusion compris dans une gamme entre 250 °C et 300 °C.

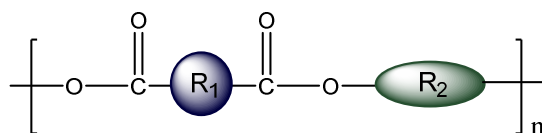


Figure 82 : Structure chimique d'un polyester

La production de polyesters en émulsion concentrée a très peu été décrite et les exemples cités dans la littérature sont très rares.

Des membranes de polyester ont été préparées par polymérisation thiol-ene d'une émulsion concentrée eau-dans-toluène contenant du pentaérythritol tétrakis(3-mercaptopropionate) (**Figure 83**) et de l'adipate de divinyle. La polymérisation de l'émulsion concentrée a été réalisée dans une chambre UV. Des matériaux macroporeux avec des porosités ouvertes ont été obtenus. La taille des cavités des matériaux se situe entre 7 et 14 μm avec des interconnexions de taille comprise entre 1.6 et 2.2 μm .¹⁵⁵

Des polyHIPEs de type polyester ont été synthétisés pour une application en ingénierie tissulaire. Les mêmes monomères que dans l'étude précédente (pentaérythritol tétrakis (3-mercaptopropionate et adipate de divinyle ont été utilisés et la même procédure de polymérisation thiol-ene suivie. Les matériaux macroporeux avaient une porosité de 85 %, une taille de cavité comprise entre 50-170 μm , interconnexions de tailles allant de 6 à 19 μm .¹⁵⁴

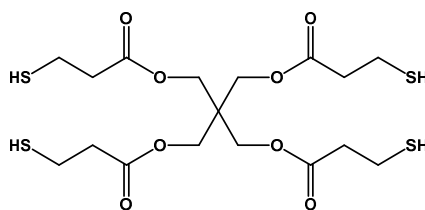


Figure 83 : Structure chimique du pentaérythritol tétrakis 3-mercaptopropionate

Dans le cadre de ce travail, notre méthode de travail a consisté à formuler des émulsions concentrées contenant un ester de divinyle et un polyol. La synthèse d'esters de divinyle et son optimisation a été étudiée et décrite dans le (**Chapitre III. Partie A**). L'utilisation d'esters de divinyle permet de déplacer l'équilibre réactionnel vers la production de polyesters car le sous-produit l'alcool vinylique, tautomérise en acétaldéhyde qui est un composé non réactif et de plus très volatile pouvant être aisément retiré du mélange réactionnel, de plus étant

hydrosoluble, dans le contexte d'une émulsion inverse aqueuse, l'acétaldéhyde devrait passer dans la phase dispersée comme schématisé sur la **Figure 84**.

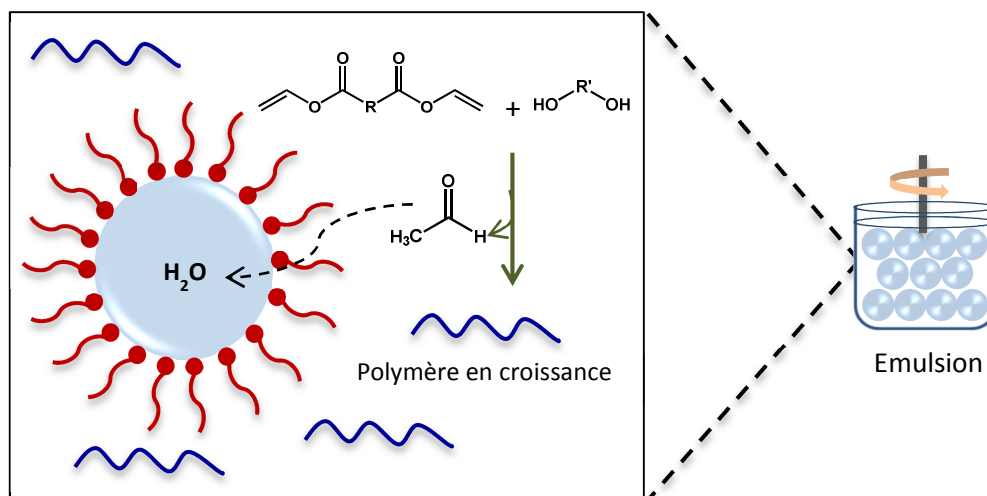


Figure 84 : Schéma illustrant le piégeage du sous-produit acétaldéhyde par la phase aqueuse

Notre objectif étant de synthétiser des polyHIPEs de type polyester possédant une structure polymère tridimensionnelle rigide comme dans le cas des polyuréthanes (**Chapitre II**). Il a été nécessaire d'employer des monomères ayant des fonctionnalités leur permettant de former des réseaux tridimensionnels rigides et capables de former une émulsion stable pour effectuer une réaction de polycondensation.

II.1- Choix des monomères

II.1.1- Esters de divinyle

Deux esters de divinyle (**Figure 85**) ont été sélectionnés pour la synthèse de polyHIPEs de type polyesters : l'adipate de divinyle qui est l'unique ester de divinyle disponible dans le commerce et l'isophthalate de divinyle dont nous avons optimisé la synthèse précédemment (**Chapitre III. Partie A**).

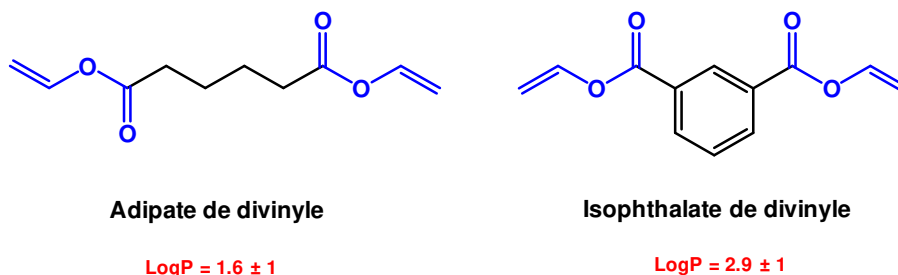


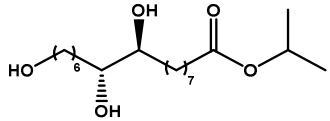
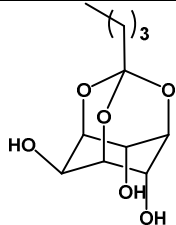
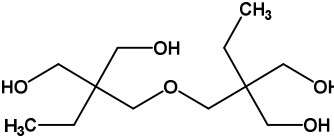
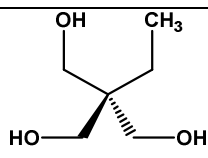
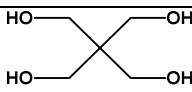
Figure 85: Esters de divinyle sélectionnés pour l'élaboration de polyHIPEs de type polyesters

Ces deux esters de divinyle ont des LogP suffisamment élevés pour permettre l'obtention d'une émulsion E/H stable.

II.1.2- Polyols

L'alcool sélectionné doit avoir une fonctionnalité supérieure ou égale à 3 afin de pouvoir former un réseau tridimensionnel avec l'ester divinylque (addition 3 + 2). Les molécules regroupées dans le (**Tableau 18**) représentent des triols et tétraols potentiellement utilisables pour la synthèse de polyHIPEs de type polyester.

Tableau 18 : Polyols potentiels pour l'élaboration de polyHIPEs de type polyester

Polyol	Structure	LogP
Aleuritate d'isopropyle		4.3 ± 1
Myo-inositol orthovalerate		0.6 ± 1
Di(triméthylpropane)		0.2 ± 1
Triméthylpropane		-0.9 ± 1
Pentaérythritol		-2.5 ± 1

Parmi les polyols sélectionnés, seul le *myo*-inositol orthovalerate et de l'aleuritate d'isopropyle déjà employés pour l'élaboration de polyuréthanes macroporeux sont envisageables dans l'hypothèse de l'emploi d'une émulsion E/H. En effet, on constate que la majorité des polyols ont une valeur de $\text{LogP} \leq 0$ (hydrosolubles), ce qui ne permet pas de les utiliser en émulsion aqueuse inverse.

Cependant, le *myo*-inositol orthovalerate et de l'aleuritate d'isopropyle possèdent des fonctions alcools secondaires peu réactives dans des conditions de polycondensation

compatibles avec une émulsion concentrée (températures de réaction élevées même en présence d'un catalyseur).

Nous avons donc envisagé la synthèse de polyols possédant uniquement des fonctions hydroxyle primaires ainsi qu'une longue chaîne alkyle afin d'augmenter leur hydrophobicité.

La synthèse de polyols possédant des fonctions hydroxyles primaires et une structure globulaire permettrait également d'obtenir des alcools réactifs conduisant à des polyesters poreux ayant une structure rigide.

II.1.2.1- Synthèse de triols à longue chaîne hydrophobe possédant trois fonctions hydroxyles primaires

Une méthode classique de synthèse de diols et de triols est basée sur l'utilisation de la réaction d'aldolisation catalysée en milieu basique afin d'obtenir des aldols suivie par la réaction de Cannizzaro²⁴⁵.

En présence d'une base forte comme la soude, la condensation de l'aldol est suivie par une réaction de Cannizzaro qui permet de produire des polyols et un ion formate. Les réactions d'aldolisation et de Cannizzaro pour l'obtention d'un triol sont présentées sur la **Figure 86**.

Dans le cas de l'utilisation de la triéthylamine comme catalyseur, la réaction prend place dans la phase liquide par catalyse homogène. Cependant, le catalyseur étant soluble dans la phase contenant les réactifs il est nécessaire de le séparer ensuite du mélange réactionnel.

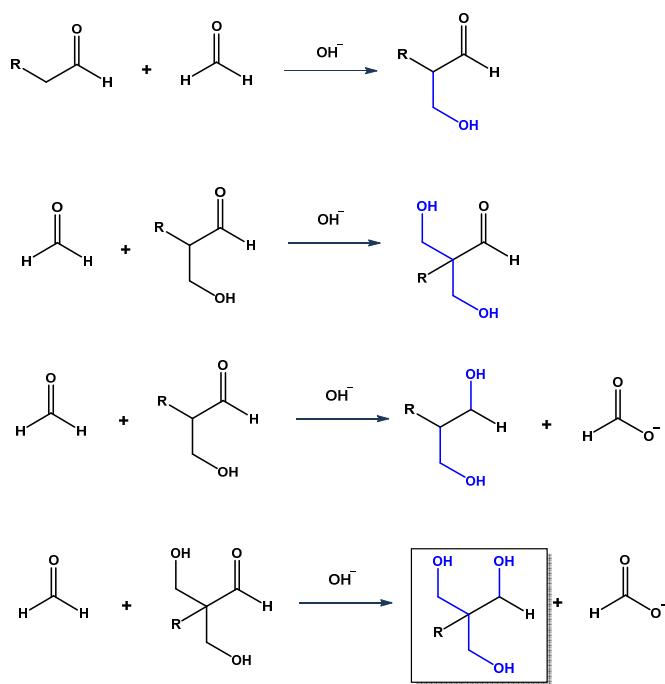


Figure 86 : Synthèse d'un triol possédant des hydroxyles primaires par aldolisation et réaction de Cannizzaro

Une réaction d'élimination se déroule en parallèle à la réaction d'aldolisation pour donner un aldéhyde insaturé et de l'eau.

L'acétalisation de l'aldéhyde et l'auto-condensation apparaissent également comme des réactions secondaires. Les sous-produits liés à cette réaction sont présentés sur la **Figure 87**.

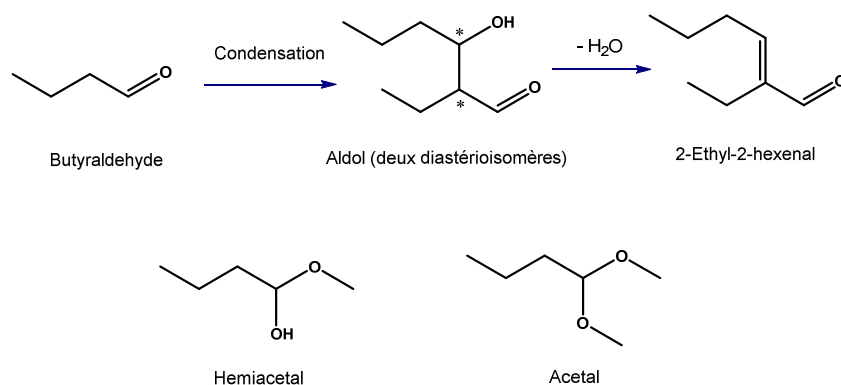


Figure 87 : Sous-produits identifiés lors de la réaction d'aldolisation

Une tentative de synthèse d'un triol primaire à partir du dodécanal a été effectuée dans le cadre de ce travail. Deux modes opératoires différents ont été suivis.

L'utilisation de soude pour la réaction d'aldolisation et de Cannizzaro, n'a pas permis d'obtenir une conversion totale du produit de départ. De plus, le mélange réactionnel obtenu est constitué de plusieurs sous-produits de réactions dues à des réactions secondaires (**Figure 87**).

La séparation des différents produits obtenus par cette réaction est envisageable, néanmoins nous avons préféré tenter d'améliorer les conditions opératoires afin de réduire la proportion de sous-produits et d'éviter une purification trop délicate.

Une résine échangeuse d'ions (IRA-904) a été employée afin de remplacer la soude. L'emploi d'une résine échangeuse d'ions permet de s'arrêter à la réaction d'aldolisation et de limiter ainsi les sous-produits de réaction. Notre stratégie était de purifier l'aldol obtenu puis d'effectuer la réaction de Cannizzaro en utilisant une base forte.

Le mélange obtenu après réaction est également constitué de plusieurs sous-produits.

Dans le cadre de ce travail, il est essentiel de réaliser des synthèses rapides ayant des rendements élevés, conduisant à des monomères permettant l'élaboration d'émulsions

concentrées. Nous avons donc décidé d'envisager d'autres voies de synthèse permettant d'obtenir des polyols hydrophobes.

II.1.2.2- Synthèse de monoéther à longue chaîne hydrophobe à partir du pentaérythritol

La synthèse d'un monoéther à longue chaîne du pentaérythritol est reportée sur la **Figure 88**. Lors de cette synthèse trois des fonctions alcools du pentaérythritol sont protégées grâce au triéthyl orthoacétate afin d'obtenir la molécule **(1)**. Après réaction de la molécule **(1)** avec un iodo-alcane, la molécule intermédiaire **(2)** est obtenue. Le triol **(3)** recherché est obtenu après déprotection de l'intermédiaire **(2)**.

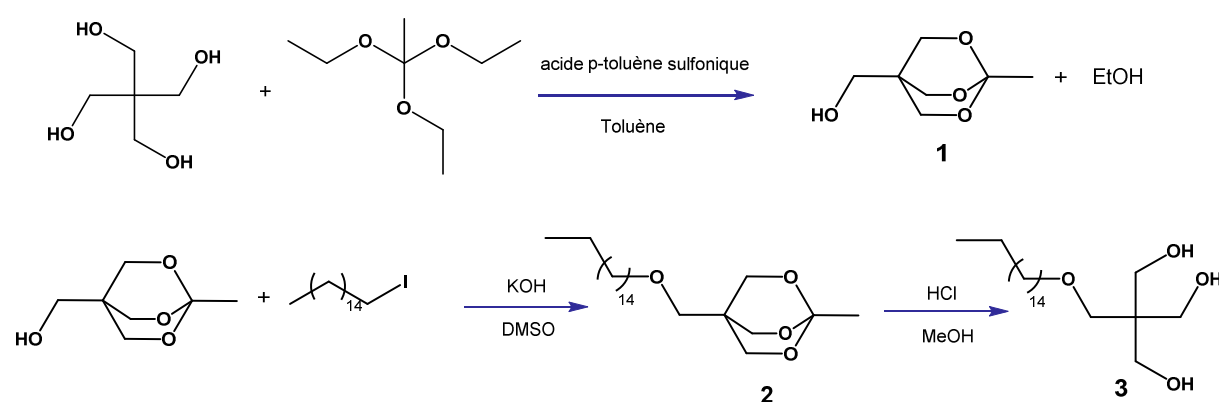


Figure 88 : Synthèse d'un triol primaire à chaîne hydrophobe à partir du pentaérythritol

Les produits obtenus après chaque réaction constituent des mélanges. La purification de quantités de produit suffisantes pour élaborer des matériaux pouvant être par la suite caractérisés n'est pas réalisable dans des conditions simples et rapides, nous avons décidé d'abandonner cette réaction.

II.1.2.3- Synthèse d'un tétraol primaire par réduction du tétraméthyl 3,7 dihydroxybicyclo [3.3.1]nona-2,6 diène-2,4,6,8 tétracarboxylate

La réaction du 1,1,3,3-tetramethoxypropane (**1**) et du 1,3-acetonedicarboxylate (**2**) (**Figure 89**) permet d'obtenir le composé bicyclique (**3**) qui peut être considéré comme un analogue de l'ester de Meerweins.²⁴⁶ Cette réaction a l'avantage d'être réalisable en une seule étape sans purification. Le traitement du mélange réactionnel nous a permis d'obtenir un composé pur avec un rendement de 56 %.

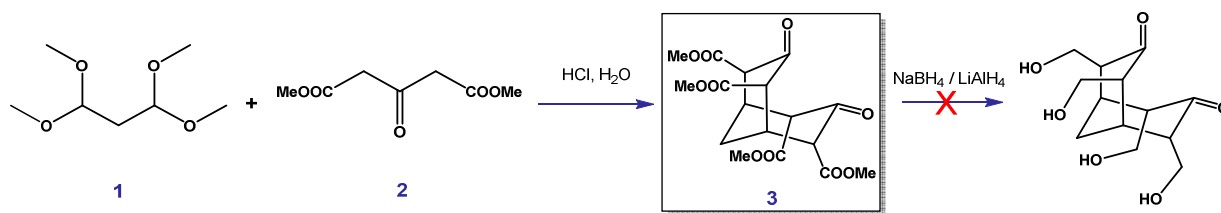


Figure 89 : Tentative de synthèse d'un tétraol primaire à partir d'un analogue de l'ester de Meerweins

Le tétraester (composé **3**) doit ensuite être réduit en tétraol (**4**). Des essais de réduction ont d'abord été réalisés avec le NaBH_4 en excès ou le LiAlH_4 . Le taux de réducteurs employés et les paramètres réactionnels (temps de réaction, température de réaction) ont été variés. Les modes opératoires sont décrits en partie expérimentale.

Le traitement du mélange réactionnel est assez complexe et le composé obtenu ne correspond pas au tétraol souhaité. Cette approche a donc été abandonnée.

II.1.2.4- Synthèse d'un tétraol primaire par réduction de l'ester de Meerweins

Une voie rapide d'accès à un tétraester polycyclique a été largement rapportée.^{247,248}

Il s'agit de la préparation de l'ester de Meerweins (tétraméthyl 2,6-dihydroxybicyclo [3.3.1] nona-2,6-diène-1,3,5,7-tétracarboxylate (**c**)) bien connu de la synthèse de l'adamantane.

Dans ce travail, le composé (**c**) (**Figure 90**) a pu être synthétisé à partir du formaldéhyde et du diméthylmalonate avec un rendement de 30 %.

La réduction du produit (**c**) a été tentée en présence de NaBH_4 . D'importants problèmes de séparation du mélange réactionnel ont été rencontrés. La RMN du mélange brut n'a pas permis d'identifier la molécule (**d**) attendue.

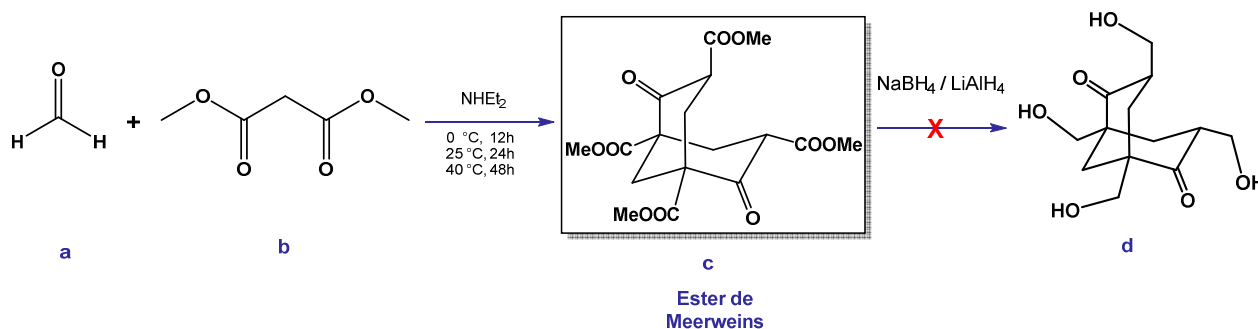


Figure 90 : Tentative de synthèse d'un tétraol primaire à partir de l'ester de Meerweins

L'analyse de la littérature a permis de constater que la réduction des composés **(3)** et **(c)** (**Figure 90**) n'ont jamais été décrites.

Une voie de synthèse permettant d'accéder à l'adamantane tetraméthanol a été reportée dans la littérature²⁴⁹. Elle est représentée par la (**Figure 91**). Dans cette synthèse l'énol et les esters sont d'abord réduits puis le tétraacide obtenu est estérifié et enfin le tétraester est réduit pour obtenir le tétraol.

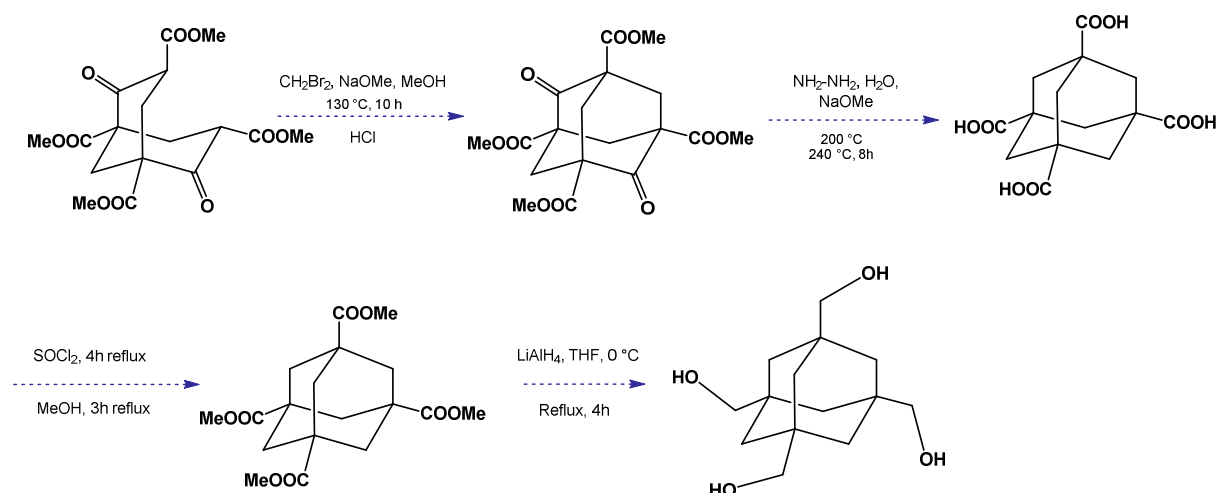


Figure 91 : Synthèse d'un tetraol primaire possédant un noyau adamantane décrit dans la littérature²⁴⁹

Cette voie de synthèse est très longue et nécessite plusieurs étapes de purification. De plus, les rendements obtenus sont faibles. Nous avons donc pris la décision d'arrêter la recherche sur la synthèse de triols/tétraols hydrophobes primaires et de revenir à notre sélection initiale de triols hydrophiles.

II.2- Choix des catalyseurs de polyestérification

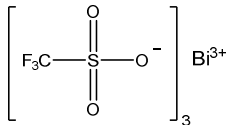
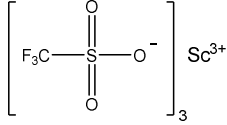
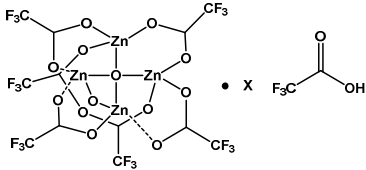
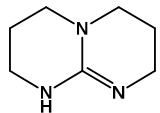
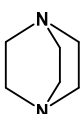
Après avoir sélectionné les monomères permettant de formuler une émulsion concentrée et d'élaborer un polyester macroporeux, nous sommes passés au choix du catalyseur de polyestérification.

Une grande variété de catalyseurs est employée dans la réaction de transesterification. Parmi ceux-ci nous pouvons citer des catalyseurs acido-basiques ou des catalyseurs organiques ou organométalliques : l'acide sulfurique, l'acide *p*-toluène sulfonique, le DMAP, le ZnO , l'alcoxyde de sodium, le K_2CO_3 , le KCN , la résine Rasta-TBD. Ces catalyseurs réagissent par augmentation de la nucléophilie des alcools utilisés pour procéder à la réaction. D'autres techniques permettant d'augmenter les rendements consistent à employer en excès l'un des

réactifs ou à retirer au fur et à mesure l'alcool formé ce qui peut s'avérer être assez délicat dans certains cas comme, dans le cas des polymérisations en émulsion concentrée.

Le (Tableau 19) regroupe les catalyseurs les plus efficaces et les plus stables décrits dans la littérature concernant la réaction de transesterification.

Tableau 19 : Catalyseurs potentiels pour la synthèse de polyHIPEs de type polyester

Catalyseur	Structure	Température d'activation (° C)	Méthode de déplacement de l'équilibre
Triflate de Bismuth ²⁵⁰		35-140	Réaction sous vide
Triflate de Scandium ²⁵¹		60-130	Réaction sous vide
Oxo[hexa(trifluoroacetato)]tetra-zinc ²⁵²		70	Reflux, addition de DMAP
1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene ²⁵³		25	Utilisation d'esters de divinyle
1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane ²⁵⁴		60-140	Utilisation d'esters de divinyle, activation par micro-ondes

II.2.1- Triflate de Bismuth et triflate de Scandium

L'acide trifluorométhanesulfonique ou acide triflique a été synthétisé en 1954 par Haszeldine et Kidd²⁵⁵ ce composé a été développé comme un réactif d'acylation car il représente un bon groupement partant qui permet d'activer l'acyle. Le bismuth est considéré comme le métal lourd le moins toxique.²⁵⁶ Le triflate de bismuth a été employé pour la réaction de polycondensation de diacides carboxyliques et de diols aliphatiques.²⁵⁷

Le triflate de scandium a été utilisé pour la réaction de polycondensation de diacides carboxyliques et de diols dans des conditions douces.²⁵¹

Ces catalyseurs agissent par complexation avec les acides carboxyliques/esters et les alcools pour activer la réaction de d'estérification/transesterification. Un mécanisme réactionnel proposé par Garaleh et al²⁵⁸ est décrit sur la **Figure 92**.

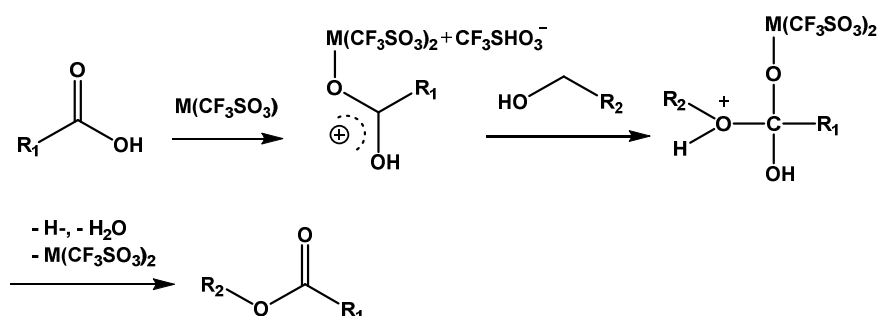


Figure 92 : Mécanisme de formation d'un ester par complexation d'un triflate métallique²⁵⁸

II.2.2- Complexe tétranucléaire de zinc

Le complexe tétranucléaire Oxo[hexa(trifluoroacetato)]tétra-zinc commercialisé sous le nom de ZnTAC24[®] est employé pour la réaction de transesterification²⁵⁹, pour l'acétylation d'hydroxyles aliphatiques primaires et secondaire avec des rendements quantitatives.²⁶⁰ Ce catalyseur a l'avantage d'être peu toxique et efficace dans des conditions réactionnelles douces. Il est surtout employé pour l'acétylation sélective d'hydroxyles en présence de groupements amines primaires et secondaires à cause de sa régiosélectivité.²⁵⁹

Un mécanisme réactionnel de ce complexe de zinc pour la réaction de transestérification a été proposé par Ohshima et al.²⁵⁹ Le mécanisme est décrit comme suit : Après dissociation d'un trifluoroacétate du complexe, un atome de zinc agit en tant qu'acide de Lewis pour activer l'ester et un autre atome de zinc est converti en zinc alcoxyde puis attaque l'ester activé comme illustré sur la **Figure 93**. Les complexes les plus efficaces comportent un groupement CF₃ ou CF₂CF₃.

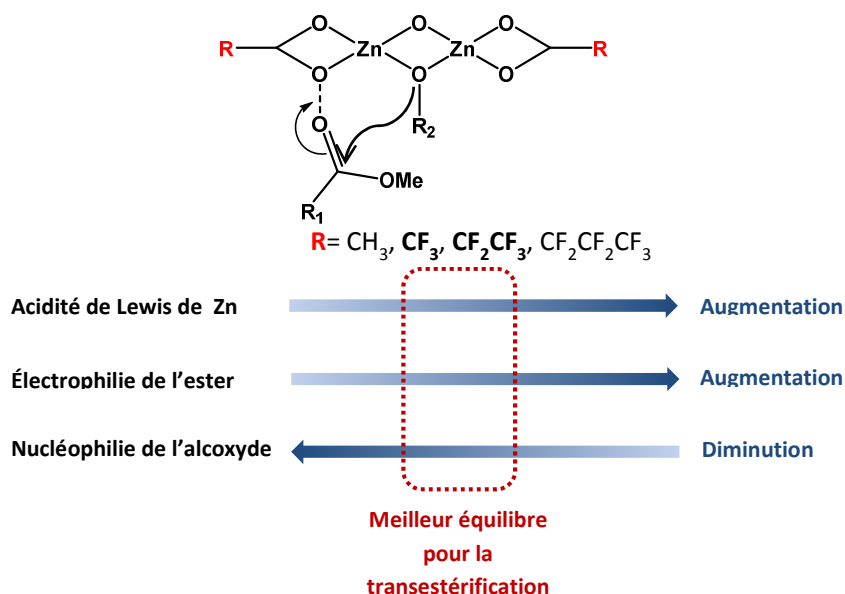


Figure 93 : Double activation de l'ester et de l'alcool par le complexe de Zinc²⁵⁹

Ce catalyseur n'a à notre connaissance jamais été utilisé pour la réaction de transesterification d'esters de divinyle et de polyols.

II.2.3- Les organo-catalyseurs

a-Le DABCO

Le 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane « DABCO » est une diamine bicyclique saturée. Elle pourrait être comparée à la triéthylamine mais les contraintes géométriques la rendent beaucoup plus nucléophile.

La (Figure 94) montre l'efficacité du DABCO dans la réaction de transvinylation du phénol par l'acétate de vinyle sous activation micro-ondes. Le DABCO se montre le plus efficace parmi les catalyseurs testés.²⁵⁴

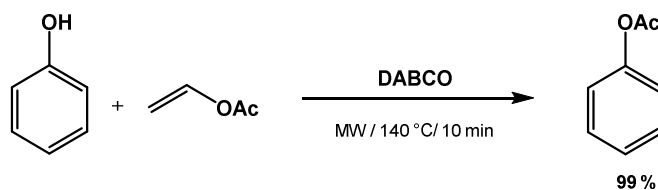


Figure 94 : Transestérification d'un phénol catalysée par le DABCO²⁵⁴

Le mécanisme réactionnel de la transvinylation des alcools en présence de DABCO est présenté sur la (Figure 95).²⁶¹

L'énol-ester est activé par une attaque nucléophile du DABCO et forme l'intermédiaire (A) et l'énolate (B). L'énolate formé capte un proton de l'alcool et tautomérise en acétaldéhyde. L'alcoolate formé (C) attaque le carbone de l'intermédiaire (A) pour former le complexe tétraédrique (D) puis l'ester (E) et le DABCO est régénéré pour un autre cycle.

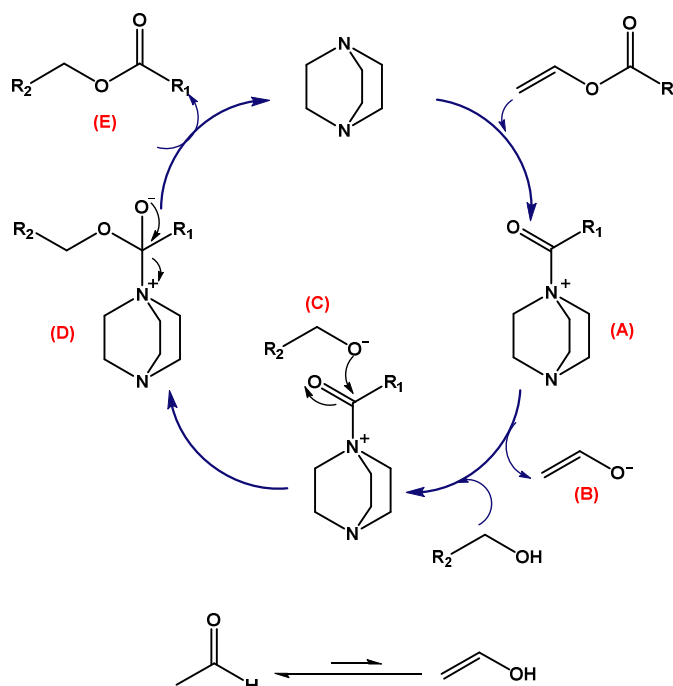


Figure 95 : Mécanisme de transvinylation des alcools catalysée par le DABCO

b-Le 1, 5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène

Le 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD) a été synthétisé pour la première fois en 1957 par McKay et Kreling²⁶². Ce catalyseur se présente sous forme d'un bicyclic guanidine, c'est une base de Bronsted qui possède un pKa très élevé (pKa = 28 dans le MeCN)²⁶³ et trouve de nombreuses applications en tant que superbases.²⁶⁴ Parmi les guanidines, le TBD montre les propriétés nucléophiles les plus élevées. Le TBD a été utilisé comme base forte pour une grande variété de réactions : la polymérisation par ouverture de cycle (ROMP), le transfert d'acyle, la réaction de transestérification...etc.²⁶⁵

Un mécanisme réactionnel de la catalyse de transvinylation par le TBD est présenté en (Figure 96) a été proposé par Pratt et *al.*²⁵³

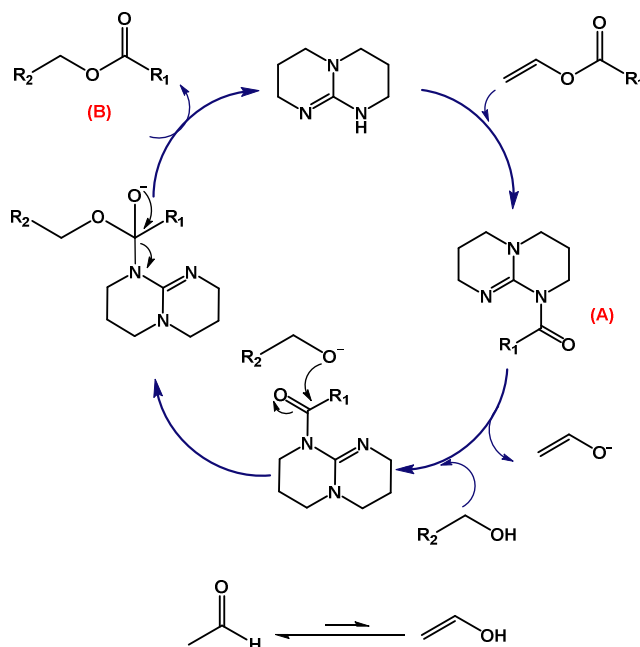


Figure 96 : Mécanisme de transvinylation des alcools catalysée par le TBD²⁵³

La réaction de transvinylation des alcools catalysée par le TBD est analogue à celle en présence de DABCO (Figure 95).

Les différents catalyseurs sélectionnés ont été testés dans la réaction de transvinylation des monomères sélectionnés. L'efficacité des catalyseurs est reportée sur le (Tableau 20).

Parmi les catalyseurs sélectionnés seul le DABCO, le TBD et le Zn TAC24[®] ont permis d'obtenir une polymérisation des monomères.

Un seul système de monomères : pentaérythritol et adipate de divinyle a donné lieu à la formation d'un gel dans les conditions réactionnelles utilisées.

L'utilisation de l'isophthalate de divinyle à la place de l'adipate de divinyle n'a pas permis la formation de gel quel que soit le catalyseur mis en œuvre.

De même, les différents autres triols testés n'ont pas permis la gélification du système.

Dans le cas du myo-inositol orthovalerate, qui possède seulement des alcools secondaires, aucun gel n'a été obtenu.

Le phytantriol possède un alcool tertiaire, un alcool secondaire et un alcool primaire. Dans les conditions réactionnelles utilisées, seul l'alcool primaire semble avoir réagi. Il ne sera donc pas possible de former un réseau tridimensionnel.

Dans le cas, du di(triméthyl propane), du triméthylpropane et de l'aleuritate d'isopropyle aucun gel n'a été obtenu malgré la présence exclusive d'alcools primaires.

Tableau 20 : Tests de réactivité des différents catalyseurs avec les systèmes de monomère sélectionnés.

#	Alcool	Ester de divinyle	Catalyseur	Temps pour gélifier (h)	Rendement en gel (%)
1	Pentaérythritol	Adipate de divinyle	Bismuth(III) triflate	Pas de gel	--
2			Ti (IV) oxyacetylacetonate	Pas de gel	--
5			DABCO	48	68
6			TBD	24	79
7			ZnTAC24	72	72
8		Isophthalate de divinyle	DABCO	Pas de gel	--
9			TBD	Pas de gel	--
10			ZnTAC24	Pas de gel	--
11	Myo-inositol orthovalerate	Adipate de divinyle	TBD	Pas de gel	--
12	Phytantriol			Pas de gel	--
13	Di(triméthylpropane)			Pas de gel	--
14	Triméthylpropane			Pas de gel	--
15	Aleuritate d'isopropyle			Pas de gel	--

Après avoir testé la réactivité des différents monomères avec les catalyseurs sélectionnés, nous avons pu établir un système afin de formuler les émulsions.

Le TBD permet d'obtenir un rendement de 79 % de gel après 24 h de réaction, nous l'avons sélectionné car c'est le catalyseur le plus efficace testé tout en étant compatible avec les conditions de polycondensation en émulsion concentrée.

Le seul système de monomères ayant permis l'obtention d'un gel est constitué de pentaérythritol et d'adipate de divinyle. Ces monomères ont été utilisés pour toutes nos formulations.

II.3- Formulation et polymérisation d'une émulsion non-aqueuse concentrée pour l'élaboration de polyHIPEs de type polyester

Après avoir sélectionné, les monomères et le catalyseur pour la préparation de polyesters en émulsion concentrée, il a fallu choisir un système d'émulsion.

Le pentaérythritol est totalement soluble dans l'eau mais très peu soluble dans les solvants organiques usuels: toluène, hexane, dodécane. Les tests de solubilité du pentaérythritol nous ont amenés à sélectionner le DMSO comme solvant de la phase continue, l'adipate de divinyle étant également miscible dans le DMSO.

Nous avons donc formulé des émulsions non-aqueuses de type : solvant apolaire-dans-solvant polaire constituées de cyclohexane-dans-DMSO et hexadécane-dans-DMSO.

Dans un premier temps, des émulsions concentrées non-aqueuses cyclohexane-dans-DMSO et hexadécane-dans-DMSO ont été formulées en présence du Pluronic[®] F-127, déjà utilisé dans le cas des polyuréthanes.

Différents taux de Pluronic F-127 ont été employés donnant accès à des émulsions concentrées stables. La (**Figure 97**) montre l'évolution des fractions volumiques maximales attendues ces émulsions en fonction du taux de Pluronic F-127 utilisé.

Le taux de phase dispersée insérée croît avec l'augmentation de la quantité de tensioactif employée jusqu'à une valeur de 10 %. L'utilisation d'une plus grande quantité de tensioactif diminue la concentration des émulsions stables obtenues. Le tensioactif utilisé est peu soluble dans le DMSO, un effet de saturation de la phase continue se manifeste à partir de 10 %. La viscosité de l'émulsion augmente au fur et à mesure de l'addition de phase dispersée ce qui limite l'incorporation d'un taux élevé de phase dispersée (**Figure 97**).

La HIPE la plus concentrée accessible présente un taux de phase dispersée de 80 %.

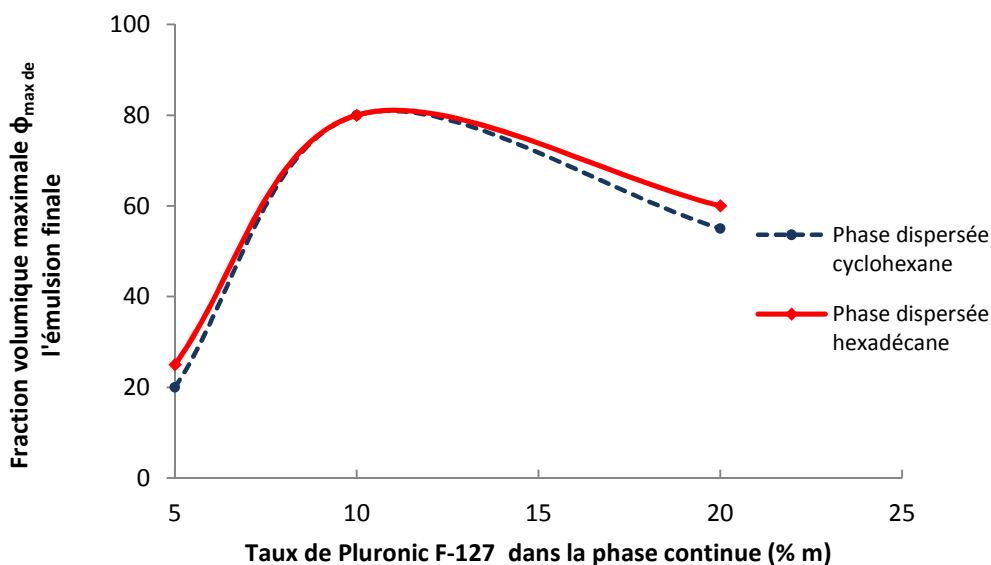


Figure 97 : Influence du taux d'émulsifiant sur la fraction volumique de phase dispersée insérable d'une émulsion cyclohexane-dans-DMSO et hexadécane-dans-DMSO

II.3.1- Formulation d'une émulsion non-aqueuse de référence

Une émulsion de référence a été élaborée en utilisant la méthodologie suivante : une solution saturée de pentaérythritol dans le DMSO est préparée par chauffage à 80 °C. Lorsqu'une solution homogène est obtenue, la température est ramenée à 30 °C et l'adipate de divinyle ainsi que le catalyseur **TBD** sont alors ajoutés.

Ce mode opératoire est indispensable afin de formuler une émulsion stable polymérisable.

Le **Tableau 21** regroupe les proportions de chaque constituant d'une émulsion de référence contenant 65 % d'hexadécane comme phase dispersée (**EM₆₅C₁₆**).

La nomenclature des M(H)IPEs ainsi que des matériaux polyM(H)IPEs obtenus est abrégée comme suit : **EM_αβ** où **α** représente le taux de fraction volumique inséré et **β** la nature de la phase dispersée. Par exemple, **EM₆₅-C₁₆** représente une émulsion contenant 65 % de phase dispersée hexadécane. Les polyHIPEs obtenus sont nommés **PE_{α-β}**.

Tableau 21 : Formulation d'une émulsion non-aqueuse de référence ($\phi=0.65$) pour l'élaboration de polyHIPEs de type polyester

		Constituant	Proportions (%) massiques/valeur total émulsion
Phase continue	Monomères	Pentaérythritol	6
		Adipate de divinyle	7
	Solvant	DMSO	18
	Catalyseur	TBD	1
	Tensioactif	Pluronic F-127	3
Phase dispersée	Phase interne	Hexadécane	65

Le même système d'émulsification employé pour l'élaboration des polyHIPEs PU a été suivi .

II.3.2- Mise en œuvre de la polymérisation et traitement du matériau

Une fois l'émulsion formée, celle-ci est placée dans un moule cylindrique. Après 72h de polymérisation à 70 °C, le matériau formé est démoulé (**Figure 98**).

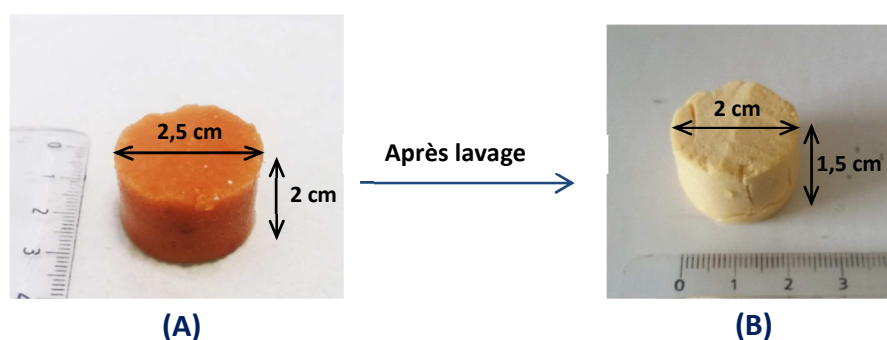


Figure 98 : Aspect d'un matériau polyHIPE de type polyester (PE₆₅ C₁₆) avant (A) et après lavage au pentane (B)

Dans un premier temps, les matériaux ont été lavés au pentane dans une colonne d'échange de solvant (**Figure 99**) puis le pentane a été évaporé à température ambiante pendant 48 h

Nous avons constaté un retrait des matériaux lors de l'emploi de ce mode de séchage. Par la suite, la phase dispersée a donc été extraite par séchage sous pression réduite (1mm Hg).

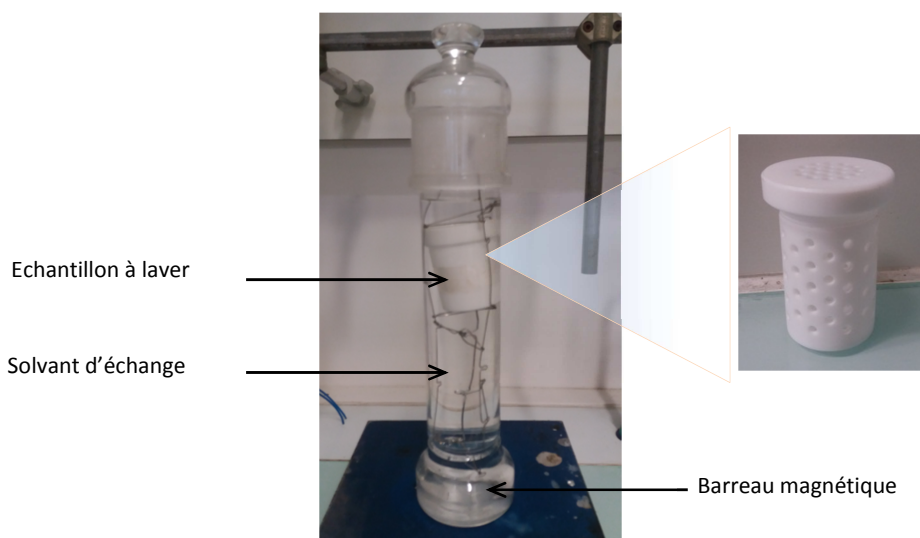


Figure 99 : Photographie du système utilisé pour laver les matériaux au pentane

Les rendements massiques obtenus après lavage des matériaux sont de $70 \% \pm 10$.

II.3.3- Analyses spectrales des polyHIPEs de type polyesters

Les matériaux polyHIPEs de type polyester obtenus ont été analysés par spectroscopie infrarouge et par RMN du solide et afin de déterminer leur structure moléculaire. La structure chimique du polymère attendu est présentée sur la (Figure 100).

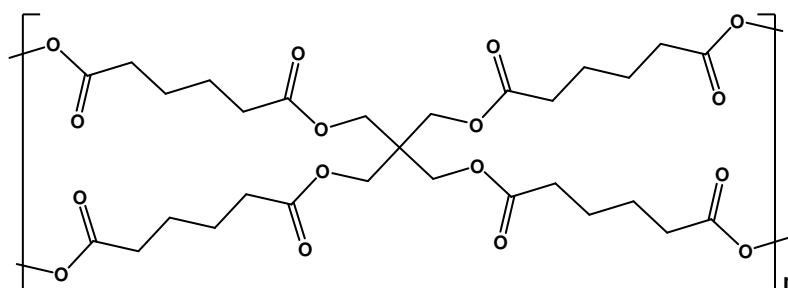


Figure 100 : Structure chimique du polyester obtenu par polycondensation du pentaérythritol et de l'adipate de divinyle

II.3.3.1- Analyse par spectrométrie infrarouge

Afin de déterminer la présence de groupements fonctionnels dans leur structure, les matériaux polyHIPEs de type polyester ont été analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

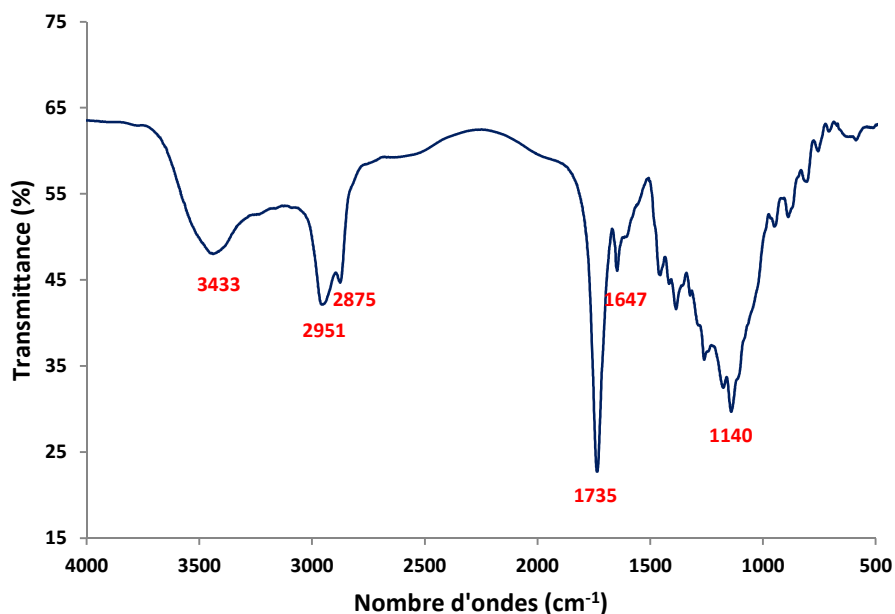


Figure 101 : Spectre infrarouge d'un matériau polyHIPE de type polyester (PE₆₅ C₁₆)

Le spectre obtenu (Figure 101) présente des bandes à 2951 cm⁻¹ et 2875 cm⁻¹ attribuées aux groupements -CH₂ du polyester. La bande à 1735 est caractéristique de l'élongation du groupement C=O. La bande à 1140 est attribuée à l'élongation du groupement C-O.

Les esters de vinyles se distinguent en infrarouge par une bande fine de forte intensité à 1640 cm⁻¹ caractéristique de l'élongation du groupement C=C.²⁶⁶ Le spectre obtenu présente une bande de très faible intensité observée à 1647 cm⁻¹, cette bande est probablement due aux groupements C=C terminaux du polyester formé et à la présence d'oligomères possédant des C=C terminaux.

II.3.3.4- Analyse par résonnance magnétique nucléaire à l'état solide

La Résonnance Magnétique Nucléaire à l'état solide permet de déterminer la structure d'un polymère insoluble. Néanmoins, les résultats obtenus sont difficiles à interpréter, car le matériau obtenu est probablement constitué de chaînes de différentes longueurs et de différents réseaux formés. Le spectre ¹³C CP-MAS d'un polyHIPE de type polyester synthétisé est présenté sur la Figure 102.

La présence de groupements CH₂ et CH₂-C=O est signalée par la présence de pics entre 24 et 45 ppm. Les pics à 63, 72, 75 et 77 ppm sont attribués au carbone des groupements -CH₂-O. Le pic à 177 ppm est attribué au carbone du groupement C=O.

L'absence de pics dans la région 110-150 ppm confirme que le polyHIPE obtenu ne présente pas de groupements vinyliques, on peut donc déduire que l'adipate de divinyle a réagi totalement avec le pentaérythritol pour former un polyester.

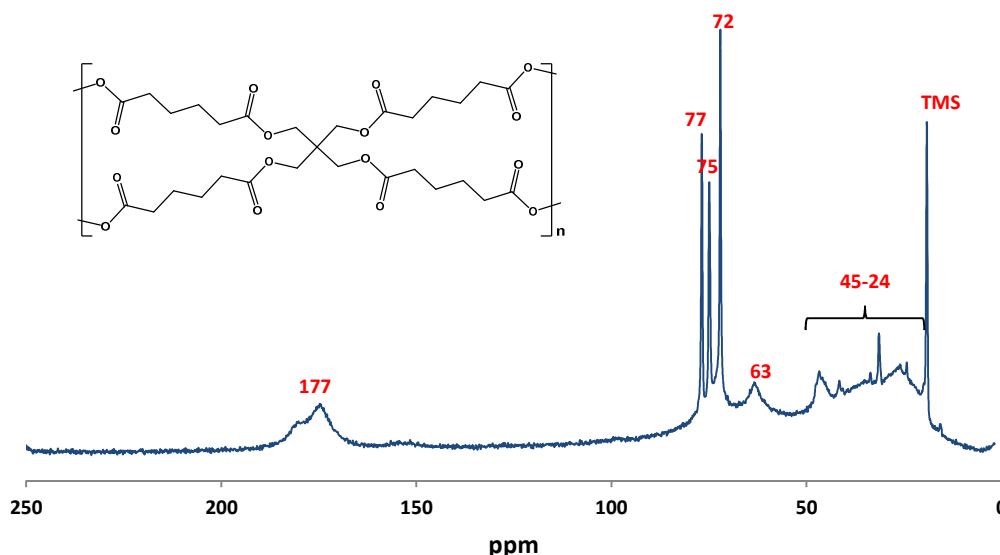


Figure 102 : Spectre RMN ^{13}C CP-MAS du polyHIPE PE₆₅ C₁₆

III- Formulation et étude de la stabilité de différentes émulsions

III.1- Emulsions non-aqueuses contenant du cyclohexane

Des émulsions ont été formulées en utilisant le cyclohexane comme phase dispersée en différentes proportions (**Tableau 22**). Ces émulsions non aqueuses présentent une faible stabilité.

La seule émulsion exploitable est celle contenant 65 % de cyclohexane (**EM₆₅ C₆**). Les émulsions à 50 % (**EM₅₀ C₆**) et 80 % (**EM₈₀ C₆**) sont trop peu stables pour envisager leur polymérisation.

Tableau 22 : Stabilité des M(H)IPEs en fonction de la fraction volumique en phase dispersée cyclohexane

Echantillon	Fraction volumique de la phase interne Φ_{interne}	Stabilité de l'émulsion (h)
EM ₅₀ C ₆	0.50	< 1
EM ₆₅ C ₆	0.65	24
EM ₈₀ C ₆	0.80	< 1

La polymérisation de l'émulsion **PE₆₅ C₆** a été étudiée. Cependant, l'augmentation de la température a déstabilisé l'émulsion avant le début de la réticulation. Une séparation de phase est alors observée. Aucun matériau n'a pu être obtenu à partir des émulsions contenant le cyclohexane comme phase interne, ces dernières étant trop peu stables.

III.2- Emulsions non-aqueuses contenant de l'hexadécane

Des émulsions de type hexadécane dans DMSO contenant les monomères et le tensioactif sélectionnés précédemment (**Tableau 21**) ont été formulées en faisant varier le taux de phase dispersée ($\phi = 0.5$, $\phi = 0.65$ et $\phi = 0.80$).

L'influence de la concentration des émulsions sur leur stabilité a été étudiée (**Tableau 23**). La stabilité d'une émulsion est jugée qualitativement lors de l'émulsification et après 5 jours à température ambiante.

Tableau 23 : Stabilité des H(M)IPEs en fonction de la fraction volumique en phase dispersée hexadécane

Echantillon	Fraction volumique de la phase interne Φ_{interne}	Stabilité de l'émulsion (h)	Préparation du polymère
EM ₅₀ C ₁₆	0.50	>100	+
EM ₆₅ C ₁₆	0.65	>100	+
EM ₈₀ C ₁₆	0.80	< 1	-

L'émulsion moyennement concentrée **EM₆₅-C₁₆** (**Figure 103**) contenant 50 % de phase dispersée (**EM.PE₅₀-C₁₆**) et l'émulsion contenant 65 % de phase dispersée (**EM.PE₆₅-C₁₆**) sont stables dans le temps (**Tableau 23**).

Ces résultats démontrent l'influence du LogP des constituants de l'émulsion sur sa stabilité : le DMSO a un LogP négatif d'une valeur de -1.35, le cyclohexane a un LogP de 3.45 et l'hexadécane 8.60. Plus l'écart entre les deux valeurs de LogP (phase dispersée et phase continue) est grand plus l'émulsion est stable.



Figure 103 : Aspect d'une émulsion non-aqueuse contenant 65 % de phase dispersée hexadécane

La viscosité de l'émulsion devient très élevée lorsque le taux de phase dispersée dépasse 65 %, ce qui rend l'incorporation de l'hexadécane difficile et la limite à 80 %

Cette émulsion n'a donc pas pu être utilisée pour l'élaboration de matériaux ayant une porosité supérieure à 80 %.

IV- Synthèse de polyesters par polycondensation en émulsion concentrée

Après polymérisation des émulsions correspondantes et extraction des solvants. Des matériaux souples et assez spongieux ont été obtenus. Ces matériaux ont été analysés par microscopie électronique à balayage afin de déterminer leur morphologie.

IV.1- Analyse morphologique par MEB

Les microphotographies MEB de l'échantillon **PE₅₀ C₁₆** sont reportées sur la **Figure 104**. Ils font apparaître une morphologie non-microcellulaire, l'aspect de la matrice solide est très irrégulier, l'échantillon **PE₅₀.C₁₆** présente des grandes cavités de l'ordre de 20 µm (**A**) et l'agrandissement (**B**) permet de visualiser une structure dite en « chou-fleur ».

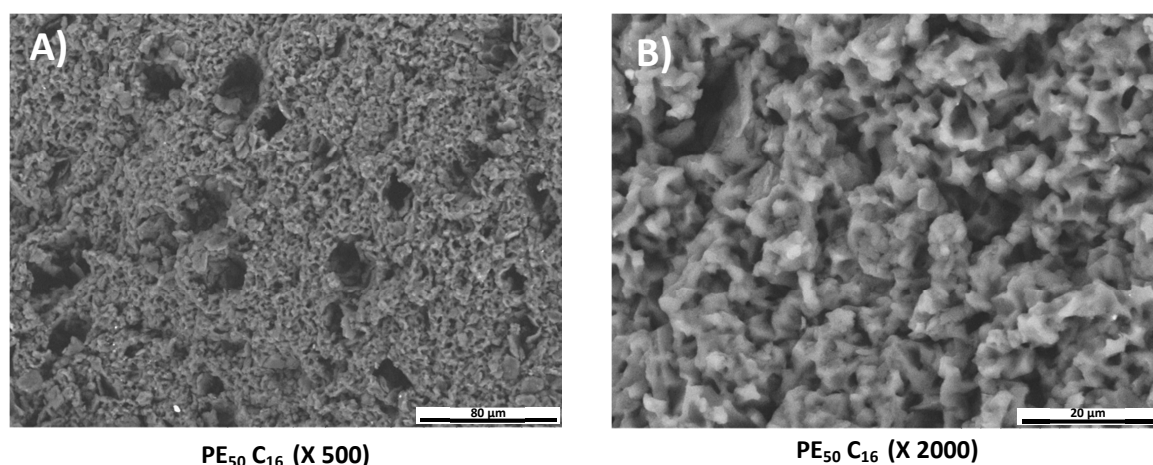


Figure 104 : Clichés MEB du polyester PE₅₀ C₁₆ à différents agrandissements.

Les microphotographies MEB de l'échantillon **PE₆₅ C₁₆** (**Figure 105**), présentent une morphologie poreuse non-microcellulaire en « chou-fleur » similaire à celle de de l'échantillon **PE₅₀ C₁₆**.

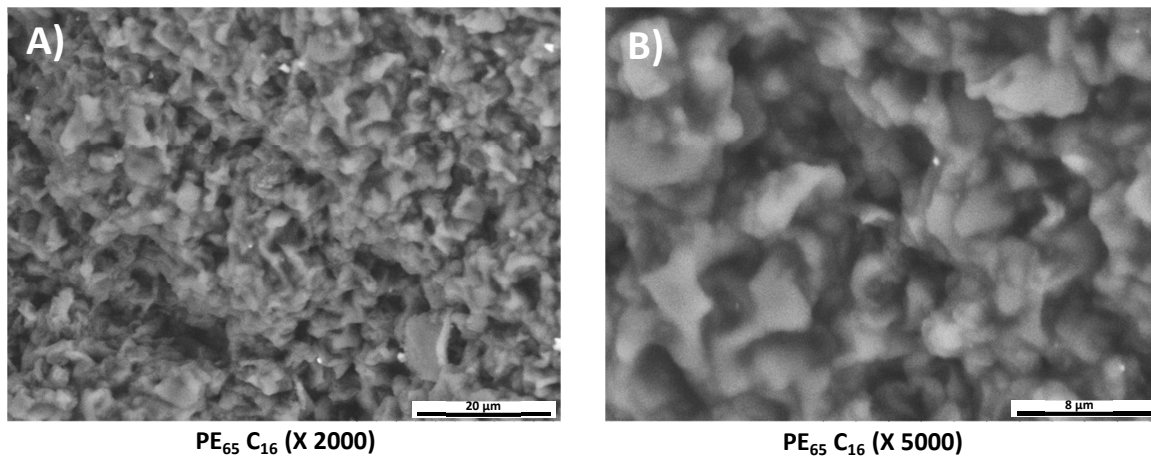


Figure 105 : Clichés MEB du polyester poreux PE₆₅.C₁₆ à différents agrandissements

IV.2- Analyse par porosimétrie par intrusion de mercure

Les matériaux polyMIPes élaborés ont été analysés par porosimétrie par intrusion de mercure. La porosité estimée pour le matériau PE₅₀.C₁₆ est de 10 % vs 50 % attendue en fonction du taux de phase dispersée que contient l'émulsion précurseur.

On observe sur la courbe d'intrusion de mercure (**Figure 106.A**) un accroissement monotone dans le domaine de pression entre 0 et 10 Mpa ne présentant aucun point singulier. On peut déduire qu'un seul mécanisme est responsable de la variation de volume de mercure dans ce domaine de pression. Le volume de mercure introduit est très faible : < 0.1 mL/g. Ces données montrent que les résultats obtenus ne sont pas exploitables.

La courbe obtenue peut être comparée aux courbes d'intrusion de mercure d'aérogels d'oxyde de silicium et d'oxyde de zirconium étudiées par Pirard et *al.*¹⁹

Dans ces travaux, il est expliqué que l'utilisation de la technique de porosimétrie par intrusion de mercure comporte des risques de concurrence possible entre l'intrusion du mercure et l'écrasement du matériau. Notre matériau ayant une structure élastique (**Figure 107**), le risque d'écrasement est augmenté.

Washburn a signalé dans ces travaux fondateurs de la porosimétrie par intrusion de mercure que pour obtenir des résultats précis, il est nécessaire de connaître la compressibilité du matériau analysé et de la prendre en compte. La compressibilité et l'écrasement des matériaux sont des phénomènes qui altèrent l'intrusion du mercure et font considérablement varier le volume introduit en fonction de la pression.

Les résultats obtenus par porosimétrie au mercure ne peuvent être interprétés dans ces cas-là car l'équation de Washburn n'est plus applicable.

La courbe de distribution de diamètre des interconnexions en fonction du Log intrusion différentielle (**Figure 106.B**) montre une bande entre 100 μm et 500 μm qui confirme l'écrasement de l'échantillon **PE₅₀.C₁₆**.

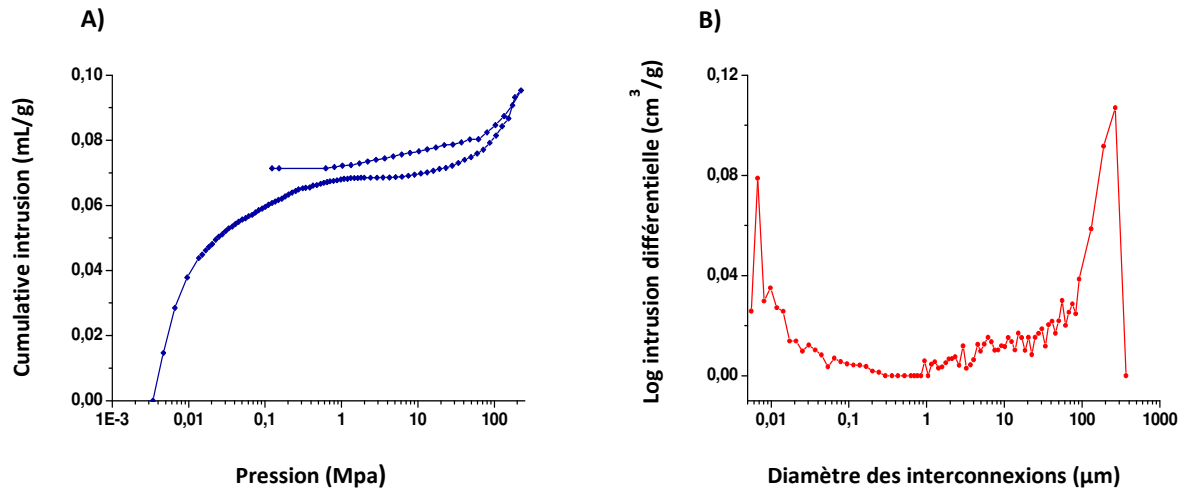


Figure 106 : A) courbe d'intrusion de mercure de **PE₅₀ C₁₆** et B) distribution de taille des interconnexions

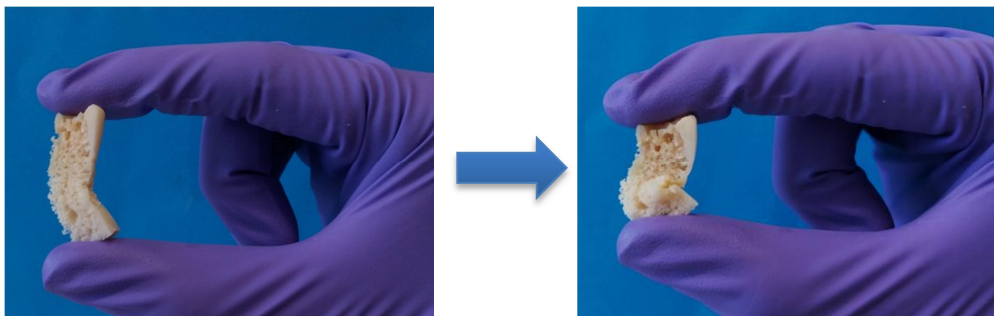


Figure 107 : Photographies illustrant l'élasticité d'un polyMIPE de type polyester synthétisé

En ce qui concerne le matériau préparé à partir d'une émulsion à 65 % de phase dispersée, les résultats de porosimétrie par intrusion de mercure donnent une valeur de porosité beaucoup moins élevée que celle attendue (11 % vs 65 %).

La courbe d'intrusion de mercure (**Figure 108.A**) a la même allure que celle de l'échantillon **PE₅₀ C₁₆** avec une faible intrusion du mercure de l'ordre de 0.08 mL/g.

Le matériau subit un écrasement lors de son analyse à cause de sa structure élastique. Les résultats ainsi obtenus par porosimétrie par intrusion de mercure ne donnent pas la porosité réelle du matériau avant son écrasement.

La courbe de distribution diamètre des interconnexions (**Figure 108.B**) présente une bande entre 100 et 1000 μm qui confirme l'écrasement du matériau.

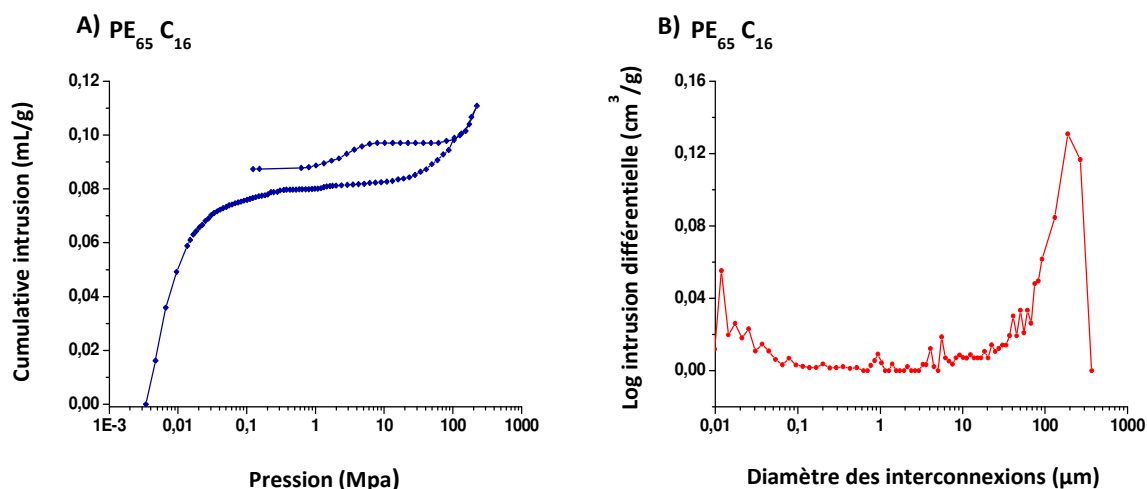


Figure 108 : A) courbe d'intrusion de mercure de PE₆₅ C₁₆ et B) distribution de taille des interconnexions

Bilan de la synthèse des polyHIEs de type polyester

Nous avons été en mesure de synthétiser des matériaux polyesters macroporeux de type polyHIE en émulsion concentrée non-aqueuse. Des émulsions stables de type hexadécane-dans-DMSO contenant un ester de divinyle et un triol ont été formulées.

Les matériaux obtenus présentent une porosité assez éloignée de la structure microcellulaire typique des polyHIEs. L'analyse des matériaux obtenus par la porosimétrie par intrusion de mercure n'a pas été possible du fait de la compressibilité trop importante de nos matériaux.

V- Préparation de composites polyHIEs de type polyesters

Les matériaux obtenus avec la formulation hexadécane-dans-DMSO étant trop souples, il semble nécessaire de trouver une méthode permettant de renforcer la matrice pour permettre une analyse de porosité.

De manière analogue à nos travaux relatifs aux polyHIEs de polyuréthane, nous avons mis en œuvre la synthèse de composites polyHIE polyesters.

Les charges utilisées sont les paillettes d'aluminium commerciales, préalablement dispersées dans un solvant hydrophobe déjà décrites.

V.1- Etude de la stabilité des émulsions

Les paillettes d'aluminium ont été incorporées à la phase continue avant l'ajout du catalyseur. Elles ont été dispersées grâce à un traitement par ultrasons.

Deux émulsions contenant ces charges ont été réalisées en utilisant l'hexadécane comme phase dispersée (**PE₆₅ C₁₆.PAI**) et le cyclohexane (**PE₆₅ C₆.PAI**), l'abréviation PAI est utilisée pour paillettes d'aluminium.

Comme constaté précédemment, l'émulsion constituée d'hexadécane comme phase interne est plus stable que celle contenant le cyclohexane. (**Tableau 24**)

Tableau 24 : Stabilité des émulsions contenant des paillettes d'aluminium en phase continue (fraction volumique de la phase interne $\Phi = 0.65$)

Echantillon	Phase interne	Additif	Stabilité de l'émulsion (h)
EM ₆₅ C ₁₆ .PAI	Hexadecane	Paillettes d'aluminium (3 % en masse) / phase continue	> 100
EM ₆₅ C ₆ .PAI	Cyclohexane		> 24

V.2- Analyse morphologique

Après polymérisation de l'émulsion **EM₆₅ C₁₆.PAI** et élimination des solvants, on obtient un cylindre gris rigide et manipulable (**Figure 109**). Le matériau obtenu a été analysé par microscopie électronique à balayage.



Figure 109 : Aspect du matériau PE₆₅ C₁₆.PAI

Les clichés MEB sont reportés sur la figure (**Figure 110**). On peut observer une morphologie microcellulaire typique des polyHIPEs. Grâce à l'agrandissement (C) on peut déterminer que le matériau obtenu possède une porosité ouverte.

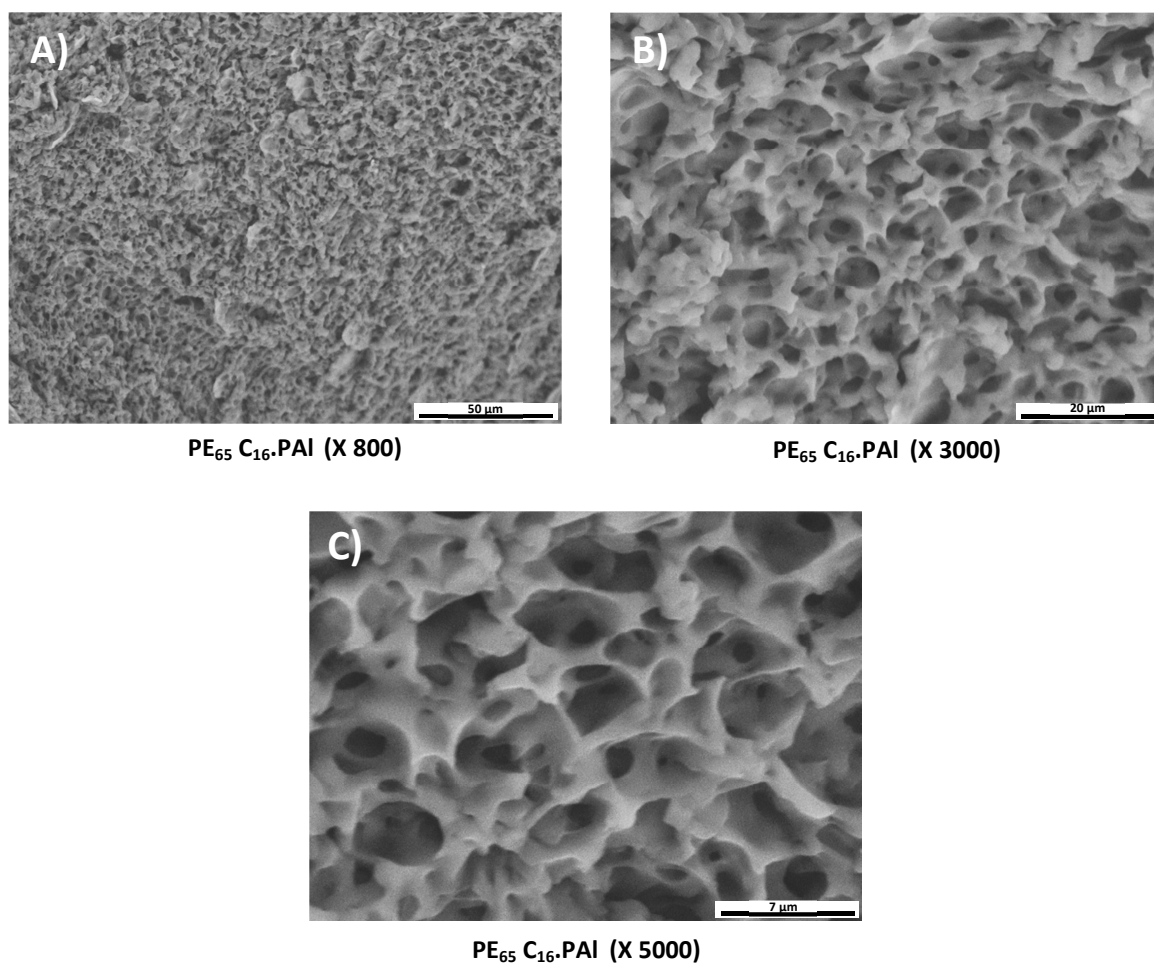


Figure 110 : Clichés MEB du polyester poreux $PE_{65} C_{16}.PAI$ à différents agrandissements

La distribution de taille des cavités, déterminée à partir d'une étude statistique s'appuyant sur les diamètres observés au MEB sont présentés sur la (Figure 111). Le matériau composite $PE_{65} C_{16}.PAI$ possède des cavités de tailles situées entre 1 μm et 6 μm avec une plus grande population à 2 μm .

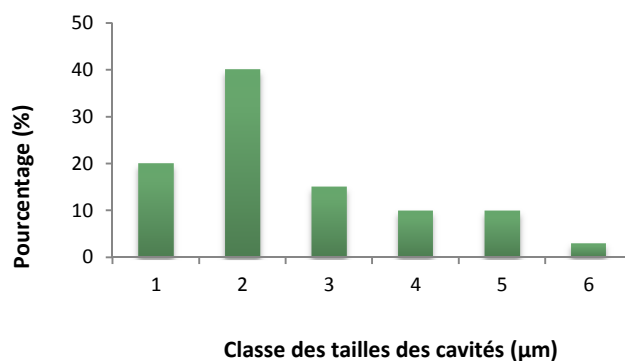


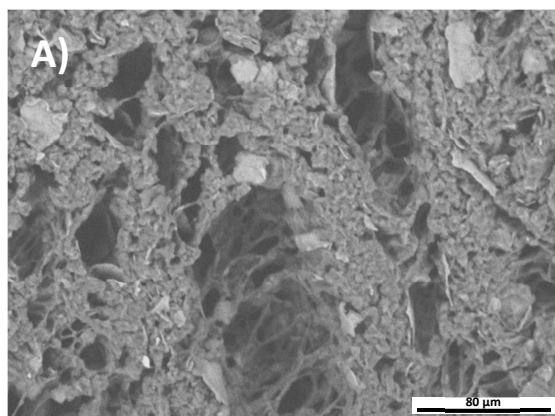
Figure 111 : Distribution de taille des cavités du matériau composite $PE_{65} C_{16}.PAI$

L'émulsion préparée avec le cyclohexane comme phase dispersée **PE₆₅ C₆.PAI** s'est révélée être assez stable pour permettre sa polymérisation. Cependant, le matériau obtenu montre que l'émulsion a subi une dégradation avec l'augmentation de la température d'où l'obtention d'un matériau très irrégulier (**Figure 112**).

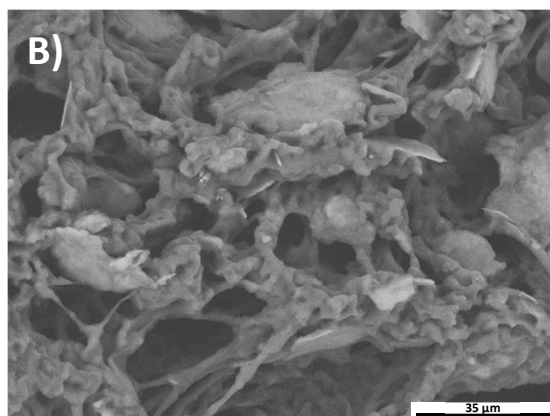


Figure 112 : Aspect du matériau PE₆₅ C₆ PAI

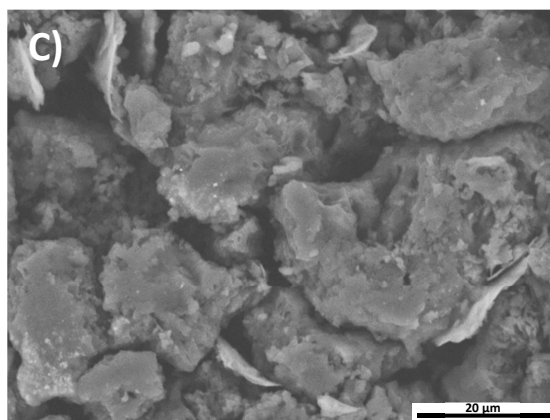
L'analyse de ce matériau par microscopie électronique à balayage (**Figure 113**) confirme cette instabilité. Une structure inhomogène est obtenue. On peut observer la formation de nodules qui possèdent une taille d'environ 20 μm (C) et la formation de cellules dans certaines parties du matériau (A et B).



PE₆₅ C₆ PAI (X 500)



PE₆₅ C₆ PAI (X 1200)



PE₆₅ C₆ PAI (X 2000)

Figure 113 : Clichés MEB du polyester poreux PE₆₅ C₆.PAI à différents agrandissements

V.3- Analyse par porosimétrie par intrusion de mercure

Les matériaux composites élaborés ont été analysés par porosimétrie par intrusion de mercure. La porosité obtenue pour le matériau **PE₆₅ C₁₆.PAI** est de 26 % vs 65 % attendue en fonction du taux de phase dispersée que contient l'émulsion précurseur. La courbe d'intrusion de mercure de l'échantillon **PE₆₅ C₁₆.PAI** (**Figure 114.A**) permet de constater que la valeur d'intrusion de mercure est très faible (0.25 mL/g). La courbe de distribution de taille des interconnexions (**Figure 114.B**) présente une famille d'interconnexions à 0.01 μm . La large bande obtenue entre 2 μm et 500 μm confirme que le matériau subit une compression durant son analyse.

Malgré l'obtention d'un matériau plus robuste, ce dernier conserve une plasticité trop élevée pour rendre son analyse par porosimétrie par intrusion de mercure possible.

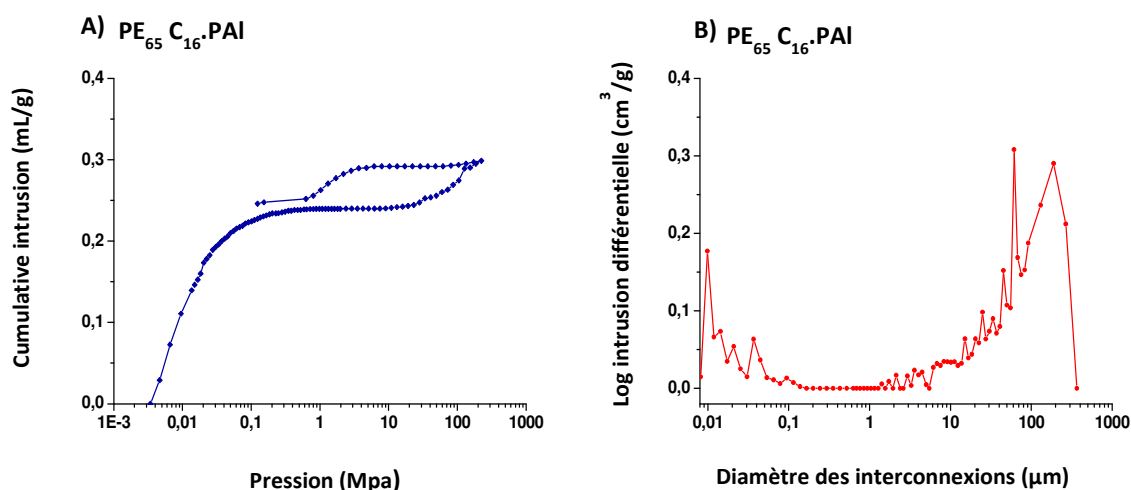


Figure 114 : A) courbe d'intrusion de mercure de **PE₆₅ C₁₆.PAI** et B) distribution de taille des interconnexions

L'analyse par intrusion de mercure de l'échantillon **PE₆₅ C₆.PAI** préparé à partir d'une émulsion contenant le cyclohexane, donne un résultat de taux de porosité de 15 % vs. 65 %. La courbe d'intrusion de mercure (**Figure 115.A**), a une allure comparable aux courbes décrites dans les travaux de Pirard et *al* de matériaux qui subissent une compression à faibles pressions de mercure. La quantité de mercure introduite au sein de l'échantillon est extrêmement faible (0.14 mL/g), ces résultats sont très peu exploitables.

La courbe de distribution de taille des interconnexions (**Figure 115.B**) présente une large bande entre 10 μm et 500 μm qui confirme la compression du matériau composite.

Des interconnexions de tailles comprises entre 0.01 μm et 0.1 μm sont présentes dans l'échantillon.

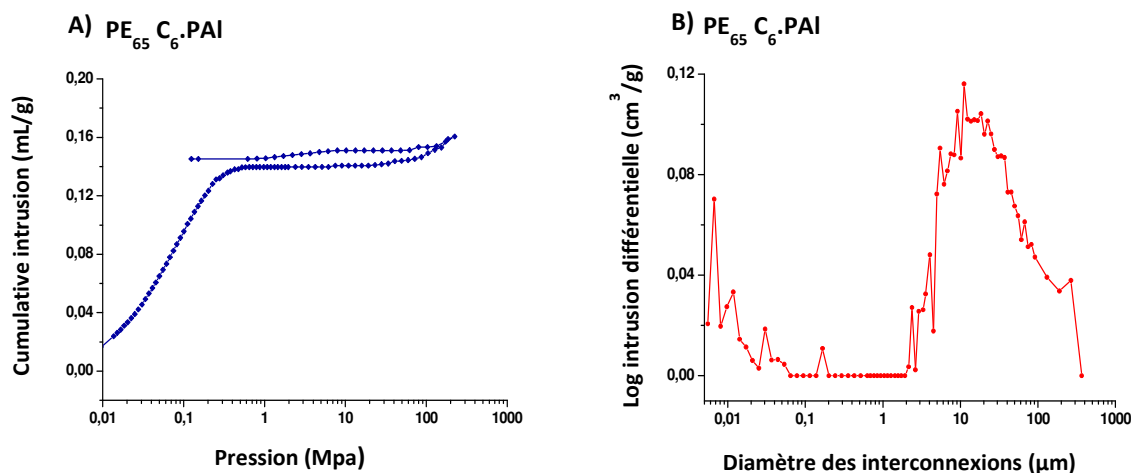


Figure 115 : A) courbe d'intrusion de mercure de PE₆₅ C₁₆.PAI et B) distribution de taille des interconnexions.

Bilan de la préparation de composites polyM(H)IPE polyesters

L'ajout de charges sous forme de paillettes d'aluminium à la formulation de l'émulsion précurseur des polyesters de type polyM(H)IPE permet de renforcer les matériaux afin de maintenir leur structure microcellulaire dans le cas de l'échantillon préparé en utilisant de l'hexadécane comme phase interne (PE₆₅ C₁₆.PAI). La nature souple du matériau formé rend cependant difficile son analyse par porosimétrie par intrusion de mercure. L'utilisation du cyclohexane comme phase dispersée ne permet pas d'obtenir des émulsions assez stables pour la formation de matériaux microcellulaires.

VI- Préparation de polyHIPEs de type polyesters en micro-ondes

La préparation de polyesters par activation aux micro-ondes a déjà été réalisée avec succès.²⁶⁷

Mazouzi-Sennour et al.²⁶⁷ ont étudié la polycondensation de l'acide sébacique et du décanediol activée par micro-ondes. La polycondensation a été réalisée en émulsion aqueuse diluée, huile-dans-eau, les gouttelettes de phase dispersée contenant les monomères en solution agissent comme des mini-réacteurs. Le sous-produit H₂O est piégé par la phase dispersée aqueuse ce qui permet de déplacer l'équilibre réactionnel. L'émulsion est compatible avec l'activation par micro-ondes et les résultats obtenus montrent qu'il est possible d'avoir des rendements comparables à la polycondensation activée par chauffage classique et de diminuer considérablement les temps de réaction (2 h vs. 24 h).²⁶⁷

Ces résultats prometteurs, nous ont amenés à élaborer des polyHIPEs de type polyester polymérisés par activation micro-ondes.

Deux émulsions de concentration interne $\phi = 0.65$ ont été préparées avec de l'hexadécane et du cyclohexane pour être polymérisées par cette technique : **EM₆₅ C₁₆** et **EM₆₅ C₆**. Les émulsions sont introduites dans un contenant en verre puis dans un réacteur à microondes scellé (**Figure 116**).



Figure 116 : Photographie d'un réacteur à micro-ondes antidéflagrant scellé.

Un programme de chauffage avec une faible rampe de température de 0.5 °C/min jusqu'à 50 °C a été utilisé pour la polymérisation des émulsions concentrées en micro-ondes. La température est maintenue à cette valeur pendant 2 h. Le refroidissement est naturel.

Une rampe de température de faible ampleur a été appliquée afin d'éviter une déstabilisation de l'émulsion concentrée et une évaporation trop rapide des solvants, en particulier en ce qui concerne le cyclohexane qui possède une pression de vapeur de 10,3 kPa à 20 °C et de 24,6 kPa à 40 °C.

VI.1- Analyse morphologique par MEB des polyM(H)IPEs préparés en micro-ondes

Les clichés MEB du matériau **PE₆₅ C₁₆.MO**^{VII} préparé à partir d'une émulsion concentrée contenant de l'hexadécane (**EM₆₅ C₁₆**) et obtenu après activation par micro-ondes sont présentés sur la (**Figure 117**). Le matériau possède une macroporosité représentée par des cavités sphériques qui forment un réseau microcellulaire régulier.

^{VII} L'abréviation MO est utilisée pour décrire les matériaux obtenus par activation en micro-ondes.

Les agrandissements permettent de constater que la porosité des matériaux est ouverte grâce à la présence d'interconnexions.

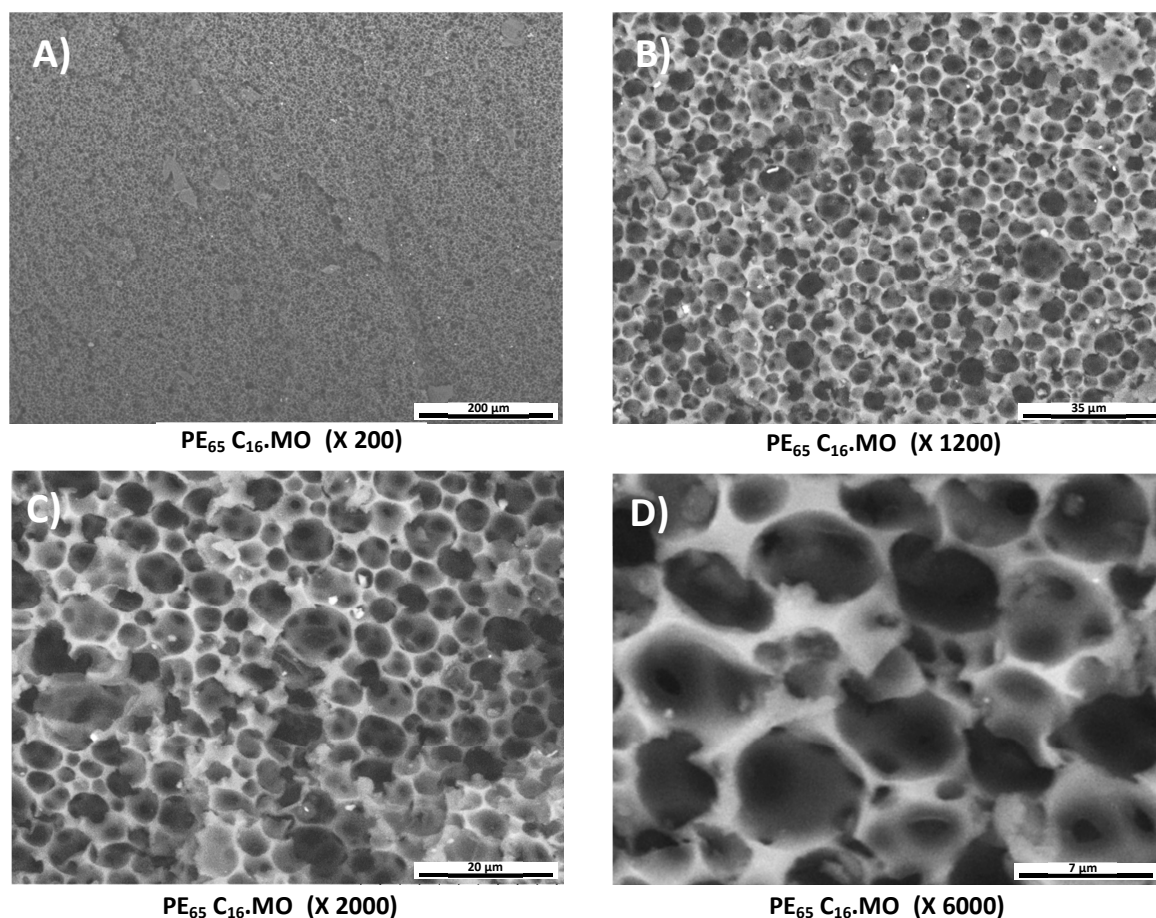


Figure 117 : Clichés MEB du polyester poreux $PE_{65} C_{16}.MO$ obtenu par activation en micro-ondes.

Une analyse statistique conduite sur cent cavités a été effectuée. La distribution de taille des cavités a été déterminée et est reportée sur la (Figure 118). La taille des cavités est comprise en 2 μm et 10 μm . avec une plus grande population de cavités à 4 μm qui représente 30 %, à 5 μm qui représente 22 % et 7 μm qui représentent 23 %.

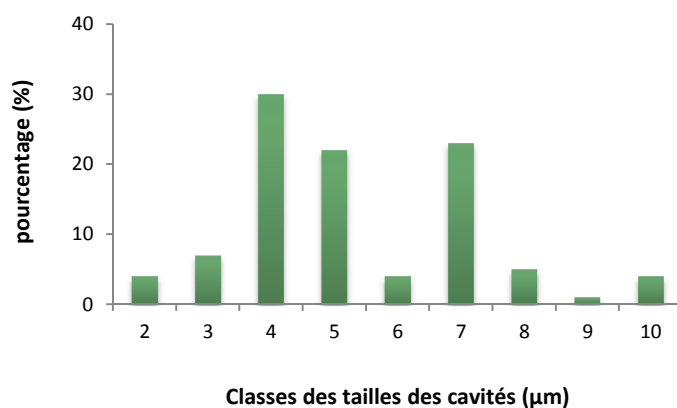


Figure 118 : Distribution de taille des cavités du matériau $PE_{65} C_{16}.MO$

L'émulsion constituée de cyclohexane comme phase dispersée (**EM₆₅ C₆**) a pu être polymérisée avant complète destabilisation, contrairement à la même formulation d'émulsion polymérisée par chauffage classique.

Le matériau obtenu **PE₆₅ C₆.MO** a été analysé par microscopie électronique à balayage. Les clichés MEB obtenus (**Figure 119**) illustrent une structure constituée de cellules de tailles variées. On observe des cavités de tailles de plus de 400 μm et d'autres cavités entre 5 μm et 20 μm .

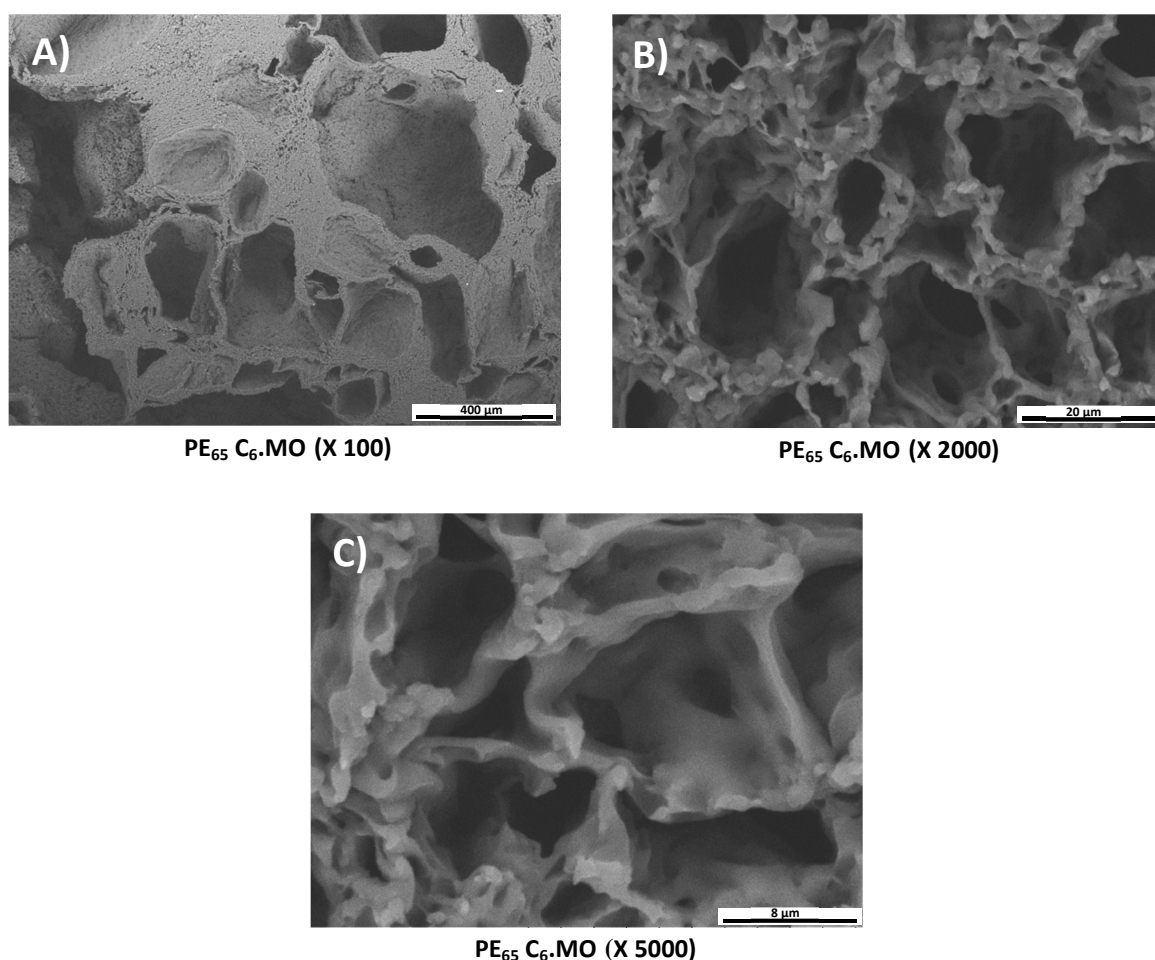


Figure 119 : Clichés MEB du polyester poreux PE₆₅ C₆.MO obtenu par activation en micro-ondes.

La structure très particulière obtenue et la taille des cavités assez importante comparée à celle attendue pour un matériau polyHIPE reflète une destabilisation de l'émulsion lors du processus de polymérisation (augmentation de la température). Un murissement d'Ostwald et la fusion de plusieurs gouttelettes de phase interne expliqueraient la morphologie cellulaire irrégulière et les grandes tailles de cavités obtenues.

VI.2- Analyse par porosimétrie par intrusion de mercure

L'analyse par porosimétrie par intrusion de mercure de l'échantillon **PE₆₅ C₁₆.MO** (obtenu à partir d'une émulsion concentrée contenant de l'hexadécane), permet d'obtenir la courbe d'intrusion (**Figure 120.A**), l'allure de la courbe se rapproche plus des résultats obtenus pour des matériaux poreux peu compressibles que dans les cas précédents et le volume de mercure introduit est plus important (1.25 mL/g).

La porosité totale obtenue pour l'échantillon **PE₆₅ C₁₆.MO** est de 56 %. Cette valeur se rapproche de la porosité attendue en fonction de la concentration de l'émulsion précurseur : 65%.

La distribution de taille des interconnexions (**Figure 120.B**) présente des interconnexions avec des tailles centrées à 0.05 μm et 10 μm .

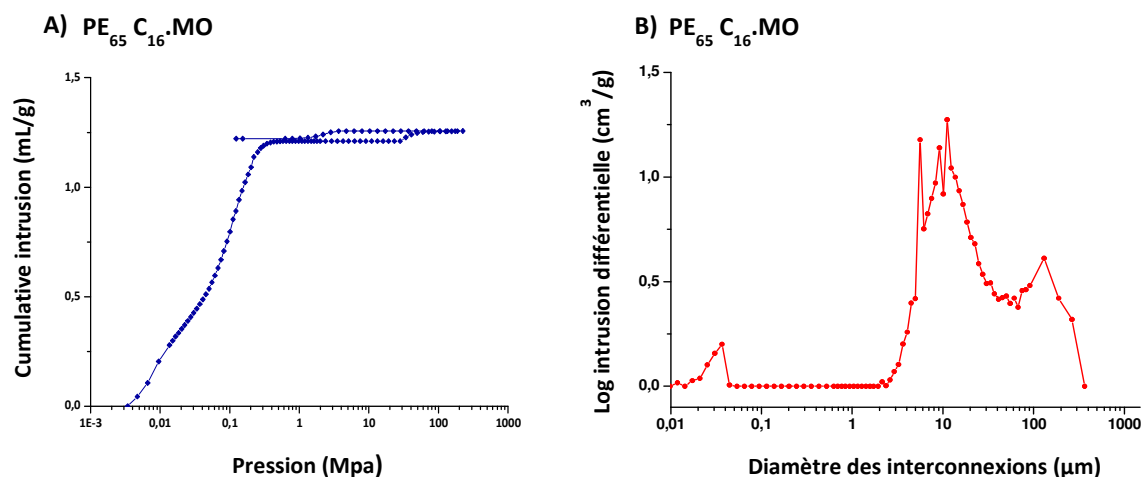


Figure 120 : A) la courbe d'intrusion de mercure et
B) distribution de taille des interconnexions de **PE₆₅ C₁₆.MO**

La porosité obtenue après analyse du matériau **PE₆₅ C₆.MO** (élaboré à partir d'une émulsion contenant du cyclohexane) est de 11 % vs 65 %. L'analyse de la courbe d'intrusion de mercure (**Figure 121.A**) montre une évolution monotone, signe de la compression du matériau durant son analyse. La courbe de distribution de taille des interconnexions (**Figure 121.B**) confirme ce résultat avec la présence d'une large bande allant de 1 μm à 500 μm . L'échantillon s'est manifestement écrasé lors de l'analyse comme les matériaux précédemment élaborés.

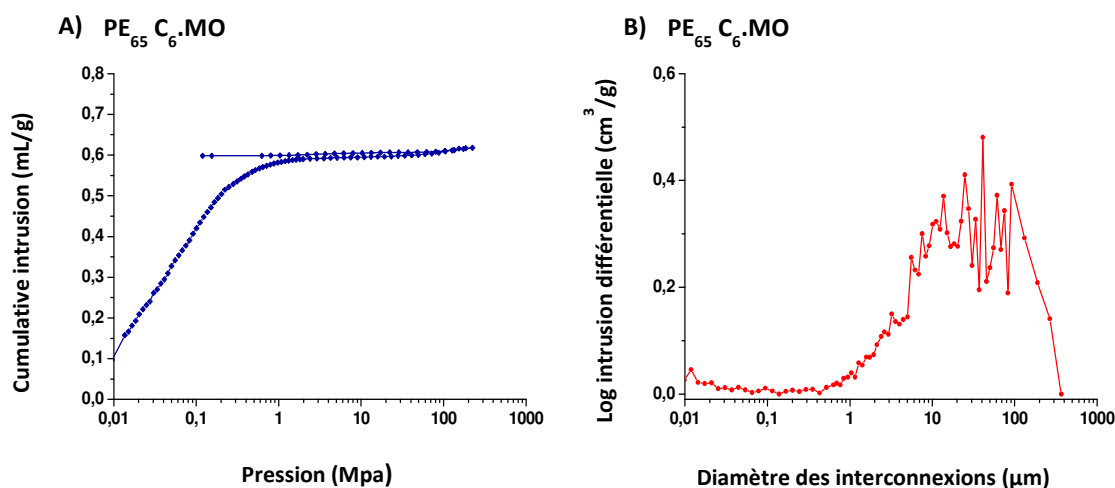


Figure 121 : A) la courbe d'intrusion de mercure et B) distribution de taille des interconnexions de $PE_{65}C_6.MO$

Bilan sur la préparation des polyHIPEs polyester par micro-ondes

L'élaboration de matériaux polyHIPEs par activation micro-ondes n'avait à notre connaissance jamais été reportée. Les expériences effectuées nous ont permis de constater que la formation d'un réseau polymère est plus rapide que dans le cas du chauffage classique. L'émulsion est chauffée progressivement jusqu'à 50 °C ce qui contribue au maintien de sa stabilité et permet d'éviter des phénomènes de déstabilisation liés à un chauffage trop élevé et trop long.

Ce mode de chauffage a permis d'obtenir des matériaux macroporeux à partir d'émulsions concentrées constituées de cyclohexane comme phase dispersée. Ces mêmes émulsions présentaient une séparation de phase lors de l'activation de l'émulsion par chauffage classique.

Le matériau préparé à partir d'hexadécane comme phase dispersée et polymérisé par activation aux micro-ondes ($PE_{65}C_{16}.MO$) possède une structure microcellulaire ouverte grâce à la présence d'interconnexions. Ce matériau possède une morphologie comparable aux polyHIPEs styrène-divinyle benzène largement étudiés dans la littérature.⁶⁵

VII- Densité réelle des matériaux polyesters poreux

Les différents polyHIPEs de type polyester obtenus ont été analysés par pycnométrie à hélium. La valeur de la densité obtenue pour les matériaux préparés avec addition de charges est $\rho_{sq} = 1.25 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$. Cette valeur est proche de celle des matériaux préparés sans l'addition de charges, $\rho_{sq} = 1.24 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$. La quantité de charge ajoutée étant très faible, elle n'influe pas grandement sur la densité des polyHIPEs.

VIII- Mesure de la porosité des matériaux polyesters poreux par méthode gravimétrique

La technique de la porosité par intrusion de mercure ne nous a pas permis de déterminer d'une manière fiable le taux de porosité de nos matériaux. Néanmoins, il existe une autre méthode : qui permet de déterminer la porosité de polyHIPEs, cette technique couramment utilisée²⁶⁸, consiste à calculer le taux de porosité par méthode gravimétrique.

La porosité des matériaux polyesters : **PE₆₅ C₁₆.PAI**, **PE₆₅ C₁₆.MO** et **PE₆₅ C₆.MO** a été déterminée par méthode gravimétrique à partir de l'équation : $\phi = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_{sq}}$.

Le volume des matériaux a été obtenu en appliquant le principe de la poussée d'Archimède et la densité apparente (ρ_{ap}) calculée à partir des volumes et des masses des matériaux. Le calcul de la porosité par ce moyen est expliqué en détails dans le **Chapitre I**.

Les valeurs de porosité obtenues sont reportées sur le **Tableau 25**. L'échantillon **PE₆₅ C₁₆.PAI**, présente un taux de porosité de 56 % obtenu par méthode gravimétrique vs 26 % obtenu par porosimétrie par intrusion de mercure, cette valeur se rapproche du taux de porosité attendu en fonction de la quantité de phase dispersée de l'émulsion précurseur qui est de 65 %.

Le taux de porosité de l'échantillon **PE₆₅ C₁₆.MO** obtenu est de 60 % et l'échantillon **PE₆₅ C₆.MO** présente une porosité de 36 %.

Tableau 25 : Porosités obtenues par méthode gravimétrique des échantillons PE₆₅ C₁₆.PAI, PE₆₅ C₁₆.MO et PE₆₅ C₆.MO obtenus à partir d'émulsions concentrées contenant 65 % de phase dispersée.

Echantillon	ρ_{sq} (g/cm ³)	ρ_{ap} (g/cm ³)	Porosité ^a (%)	Porosité ^b (%)
PE₆₅ C₁₆.PAI	1.25 ± 0.05	0.55	56	26
PE₆₅ C₁₆.MO	1.24 ± 0.05	0.50	60	56
PE₆₅ C₆.MO	1.24 ± 0.05	0.80	36	11

^a Taux de porosité obtenu par méthode gravimétrique

^b Taux de porosité obtenu par porosimétrie par intrusion de mercure.

En conclusion, le calcul du taux de porosité par méthode gravimétrique permet de pallier aux difficultés rencontrées lors de l'analyse des matériaux par porosimétrie par intrusion de mercure liées à leur compressibilité. Les taux de porosité obtenus par méthode gravimétrique se rapprochent de ceux attendus en fonction de la concentration de l'émulsion initiale.

IX- Surface spécifique des matériaux polyesters poreux

Les polyHIPEs de type polyester synthétisés ont été analysés par adsorption d'azote. Les résultats obtenus présentent pour tous les échantillons des surfaces spécifiques inférieures à $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Ce résultat montre que les polyHIPEs de type polyester obtenus ne présentent pas de micropores et/ou de mésopores.

X- Analyse thermique des polyesters poreux

Différents matériaux polyHIPEs de type polyester élaborés ont été analysés par analyse thermogravimétrique.

Le thermogramme de l'échantillon **PE₆₅ C₆.MO** est présenté sur la **Figure 122**. On peut observer une première perte de masse progressive de 8 % entre 25 °C et 250 °C. Cette perte de masse peut être attribuée à l'évaporation du DMSO encore présent dans la matrice polymère et qui représente 16 % de la composition totale du matériau avant séchage.

La dégradation du matériau a lieu progressivement entre 200 °C et 500 °C.

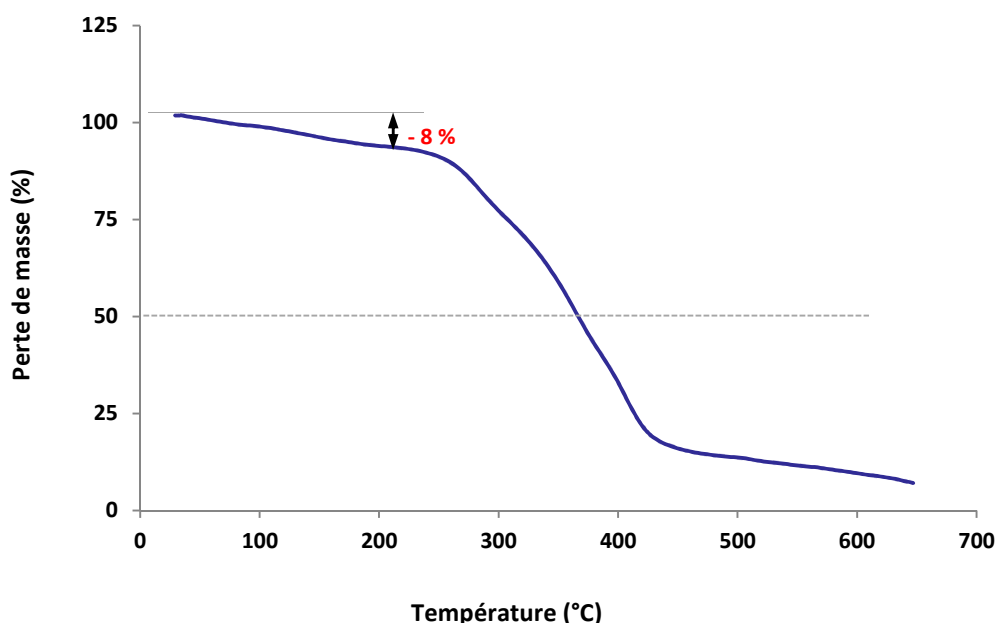


Figure 122 : Thermogramme de l'échantillon PE₆₅ C₆.MO

Le thermogramme de l'échantillon **PE₆₅ C₆.PAI** contenant des renforts (paillettes d'aluminium) (**Figure 123**) présente la même allure de départ que le thermogramme du matériau obtenu non-chargé. La perte de masse de 10 % au départ est attribuée à

l'évaporation du DMSO. La dégradation du matériau est par la suite progressive entre 250 °C et 550 °C.

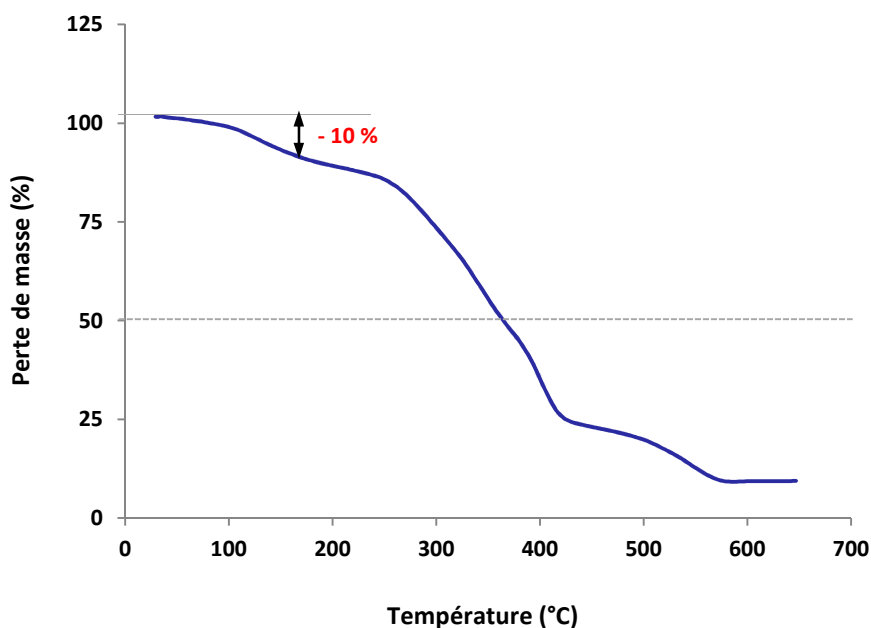


Figure 123 : Thermogramme de l'échantillon PE C₆.PAI

L'analyse de l'échantillon **PE₆₅ C₁₆.MO** obtenu à partir d'une émulsion précurseur contenant 65 % d'hexadécane a permis d'obtenir le thermogramme présenté sur la **Figure 124.A**.

L'allure du thermogramme est complètement différente des matériaux élaborés à partir d'émulsions contenant le cyclohexane comme phase dispersée.

Une perte de masse de 60 % est observée entre 25 °C et 210 °C, cette perte de masse peut être attribuée à l'évaporation du DMSO et de l'hexadécane encore piégés dans le réseau polymère.

Le matériau a été analysé une seconde fois après lavage au pentane et séchage à 70 °C pendant 48 h.

Le thermogramme obtenu est présenté sur la **Figure 124.B**. La perte de masse de 60 % n'est plus observée et la dégradation du matériau est progressive entre 200 °C et 500 °C.

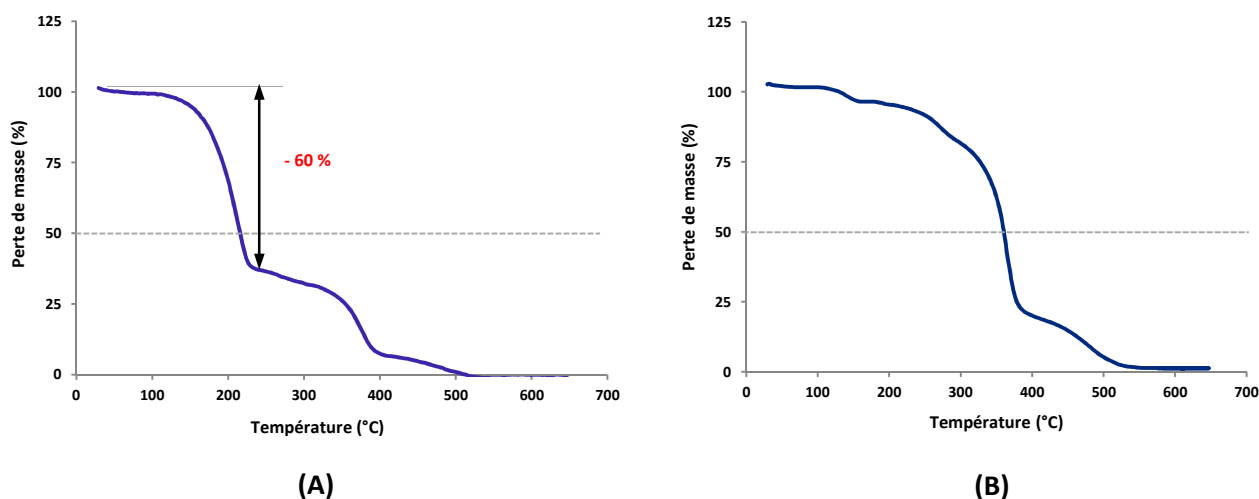


Figure 124 : Thermogramme de l'échantillon PE₆₅ C₁₆.MO, (A) : extraction de l'hexadécane par séchage sous pression réduite et (B) : extraction de l'hexadécane par lavage au pentane et séchage à 70 °C.

Bilan de l'analyse thermogravimétrique

L'ajout de charges sous forme de paillettes d'aluminium ne modifie pas sensiblement la stabilité thermique des matériaux.

Dans le cas de l'utilisation de l'hexadécane comme phase dispersée pour la préparation de matériaux polyHIPEs de type polyester, ce dernier reste piégé dans le réseau polymère et est difficile à éliminer sans procéder à un lavage par échange de solvant et un séchage à 70 °C. L'analyse thermogravimétrique permet de quantifier la quantité restante de solvants dans le matériau.

Les matériaux élaborés présentent des stabilités thermiques supérieures à 200 °C.

Conclusion du chapitre

La nécessité de trouver un catalyseur approprié permettant d'effectuer la réaction de polycondensation en émulsion concentrée nous a amené à tester différents catalyseurs susceptibles d'être réactifs à des températures inférieures à 100 °C.

La réactivité de différents polyols possédant des groupements OH primaires a été étudiée afin de synthétiser des polyesters macroporeux.

Différentes émulsions ont été formulées dans le but d'obtenir les meilleures conditions pour réaliser la polycondensation en émulsion concentrées.

La préparation d'émulsions non-aqueuses constituées d'un polyol et d'un ester de divinyle solubilisés dans le DMSO et émulsifiés par du cyclohexane ou de l'hexadécane a permis l'obtention d'émulsions polymérisables grâce à l'ajout d'un organocatalyseur.

La morphologie des échantillons synthétisés a été étudiée par MEB. Des matériaux macroporeux possédant une structure microcellulaire comparable aux polyHIPEs styrène-divinylbenzène a pu être obtenue.

L'addition de renforts sous-forme de paillettes d'aluminium a permis d'améliorer la tenue mécanique des matériaux (estimée qualitativement).

La synthèse de polyHIPEs de type polyester par activation aux micro-ondes a été réalisée avec succès. Ce type de chauffage permet de diminuer la température et le temps de réaction.

Conclusion générale

Ces travaux de thèse avaient pour objectif l'élaboration de nouveaux types de matériaux macrocellulaires par réaction de polycondensation ou polyaddition dans la phase continue d'une émulsion concentrée (technique appelée polyHIPE).

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la préparation de polyHIPE de type polyuréthane par polymérisation par étape en émulsion aqueuse inverse hautement concentrée.

Une méthodologie générale a ainsi été établie permettant l'obtention de matériaux de type polyHIPEs à réseau polyuréthanes à partir de monomères non oligomères.

La modification chimique de composés commercialement disponibles (acide aleuritique et *myo*-inositol) a donné accès à des triols suffisamment hydrophobes pour permettre la formulation d'émulsions hautement concentrées (HIPE) eau-dans-huile en présence d'un diisocyanate hydrophobe commercial (le 4,4' MDI). L'ajout d'un catalyseur organostannique a permis d'effectuer la réaction de polyaddition dans des conditions de température compatibles avec le maintien de la stabilité de l'émulsion concentrée.

Des monolithes suffisamment rigides et aisément manipulables ont été obtenus et caractérisés. Il a été constaté que la structure du triol employé avait une grande influence sur la morphologie du matériau final : seuls les matériaux préparés à partir du triol dérivé du *myo*-inositol forment un réseau polyuréthane tridimensionnel suffisamment rigide pour assurer le maintien d'une structure poreuse après extraction des solvants et constituants non polymérisables. L'influence de la concentration en phase dispersée (eau) de l'émulsion précurseur sur la morphologie du matériau polyHIPE a également été étudiée. L'émulsion la plus stable obtenue (contenant 80 % de phase dispersée) a conduit à un matériau poreux macrocellulaire interconnecté dont la porosité expérimentale se rapproche de celle attendue. Les émulsions contenant 50 % et 90 % de phase dispersée présentent des stabilités modérées et conduisent à des matériaux poreux dont la morphologie est irrégulière.

Des matériaux polyHIPE composites ont été obtenus par ajout de renforts (nanotubes de carbone ou paillettes d'aluminium) dans la phase continue lors de la formulation des HIPEs précurseurs. Les renforts de type nanotubes de carbone contribuent à déstabiliser l'émulsion concentrée sans améliorer les propriétés mécaniques des matériaux finaux. Par contre, l'utilisation de paillettes d'aluminium donne des résultats prometteurs permettant l'obtention

de matériaux possédant une structure poreuse cellulaire et une porosité correspondant à la fraction volumique en phase dispersée de la HIPE précurseur.

L'emploi d'émulsions concentrées stabilisées par des particules solides (émulsions de Pickering) a également été abordé. Les HIPEs formulées font preuve d'une excellente stabilité. Après polymérisation et extraction des non polymérisables, les matériaux obtenus présentent des morphologies microcellulaires fermées avec des porosités correspondant à la fraction volumique en phase dispersée de la HIPE précurseur. Les particules de silice modifiées employées pour stabiliser les émulsions contribuent à l'amélioration de la tenue mécanique du matériau.

Des émulsions concentrées non-aqueuses stables de type solvant apolaire-dans-solvant polaire ont été formulées et employées pour la préparation de polyHIPEs de polyuréthane.

L'emploi d'émulsions concentrées non-aqueuses lors de la préparation de matériaux de type polyHIPE permet d'élargir la gamme de monomères et de techniques de polymérisation accessibles lors de la préparation de ces matériaux.

Forts du succès rencontré dans la préparation de polyHIPEs de type polyuréthane, nous avons décidé de compléter ce travail par la synthèse de matériaux polyHIPEs possédant un réseau polyester obtenu par polycondensation en émulsion concentrée. L'élaboration de polyHIPEs de type polyester est plus délicate que celle des polyuréthanes car cette réaction nécessite généralement des températures de réaction plus élevées et l'élimination d'un sous-produit de réaction afin de déplacer l'équilibre réactionnel dans le sens de la formation du polymère.

Notre stratégie pour préparer ce type de matériaux a consisté à employer une approche permettant de déplacer la réaction dans le sens de la polycondensation, compatible avec la conservation de la stabilité de l'émulsion concentrée.

L'emploi des esters de divinyle représente une approche attractive dans ce contexte. En effet, la réaction d'un ester de vinyle avec un alcool conduit, outre la fonction de l'ester désiré, à un sous-produit – l'alcool vinylique – qui se tautomérise totalement en acétaldéhyde inactif ce qui permet le déplacement de l'équilibre réactionnel dans le sens de la formation de polymères dans des conditions douces.

Dans le cadre de ce travail, nous devons disposer de quantités suffisante d'ester de divinyle afin d'être en mesure de générer des réseaux tridimensionnels de polyester par réaction avec des triols. Il n'existe que très peu d'esters de divinyle disponibles dans le commerce. Nous avons donc décidé d'entreprendre une étude afin de mettre au point un protocole de synthèse

efficace de ces composés. Différents catalyseurs ont été testés sur la réaction de l'acide isophthalique avec l'acétate de vinyle. L'utilisation du chauffage conventionnel et de l'activation par microondes a été comparée. Les sels de Pd (II) se sont avérés être les catalyseurs les plus efficaces malgré leur instabilité thermique. D'autres catalyseurs : complexes de ruthénium et d'iridium, ont été testés et se sont avérés être moins efficaces que les sels de Pd (II). Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le complexe [pyridine]₂·Pd(OAc)₂ comme catalyseur.

Enfin, l'addition séquentielle d'acétate de palladium au mélange réactionnel a permis d'obtenir des taux de conversion satisfaisants en ester de divinyle et l'utilisation de l'activation par microondes a permis d'accélérer significativement la réaction de transvinylation et donc de réduire la dégradation du catalyseur.

La réactivité de différents polyols hydrophobes possédant des groupements hydroxyles primaires a ensuite été étudiée en solution en présence d'esters de divinyle afin d'accéder à des polyesters réticulés. L'organocatalyseur TBD s'est avéré être le plus efficace pour effectuer cette catalyse et conduire à des gels de polymère.

Le TBD a donc été employé pour synthétiser des matériaux polyesters macroporeux de type polyHIPE en émulsion concentrée non-aqueuse après avoir formulé des émulsions stables de type hexadécane-dans-DMSO contenant l'ester de divinyle et le triol.

Les matériaux obtenus présentent une porosité assez éloignée de la structure microcellulaire typique des polyHIPEs et leur analyse par porosimétrie par intrusion de mercure n'a pas été possible du fait de leur trop grande compressibilité.

L'ajout de charges sous forme de paillettes d'aluminium à la matrice polymère a permis de renforcer légèrement les matériaux afin de maintenir leur structure microcellulaire.

L'élaboration de matériaux polyHIPEs sous activation micro-ondes a été développée pour la première fois et les expériences effectuées nous ont permis de constater que la formation d'un réseau polymère est plus rapide dans ces conditions que lors de l'emploi d'un chauffage dans un four classique. Les matériaux obtenus par activation aux micro-ondes présentent une structure macrocellulaire ouverte comparable à celle généralement observée dans le cas de matériaux polyHIPEs de type styrène-divinylbenzène.

En conclusion, nos travaux ont montré qu'il était possible d'élaborer des matériaux macrocellulaires de type polyHIPE en employant les réactions de polycondensation et de

polyadditions. Ces synthèses nécessitent une formulation précise des émulsions (aqueuses ou non-aqueuse) précurseurs et un choix judicieux des monomères.

Ces résultats ouvrent la voie à de nombreux développements qui ne devraient pas manquer d'élargir les potentialités de l'emploi de la technique polyHIPE en particulier pour la préparation de matériaux à haute résistances mécanique et thermiques.

Partie expérimentale

Cette partie du manuscrit est rédigée en anglais afin de faciliter son utilisation par des non-francophones.

I- Material and methods

Reagents were obtained from commercially available sources and used without any further purification.

Polyglycerol polyricinoleate (PGPR 4150) was kindly supplied by Palasgaard. Aluminium flakes (PAI), were kindly supplied by Met-flake under the commercial name Metabrite A9-15MO. Multiwalls Carbon nanotubes (CN) were kindly supplied by Arkema. Modified Silica (HDK20) was kindly supplied by SPCI. PU foam (reference) was kindly supplied by GTT France.

Solvents were dried from appropriate drying agents and freshly distilled before use.

Purification by column chromatography was carried out over silica gel purchased from Fluka (Silica Gel 60 Å, 230-400 mesh, 40-63 µm).

NMR, mass spectrometry analyses, elemental analysis were performed in the CESAMO (ISM, Bordeaux, France).

Scanning electron microscopy, Mercury intrusion porosimetry, skeletal density determination, specific surface area and thermogravimetric analysis were performed in C2M (ISM, Bordeaux, France)

Microwave oven used is a Milestone START SYNTH.

I.1- NMR, mass spectrometry and FT-IR

^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded on a Bruker DPX-300 or DPX-400 spectrometer (Chemical shift values are given in ppm versus tetramethylsilane with reference to solvent residual signals). Mass spectra were recorded on a QStar Elite mass spectrometer (Applied Biosystems) for Electron-spray ionization (ESI) and recorded in the negative mode. The electrospray needle was maintained at 5000 V and operated at room temperature. Samples were introduced by injection through a 20 µL sample loop into a 400 µL/min flow of methanol from the LC pump. Furthermore, Field Desorption (FD) spectra were recorded on a TOF mass spectrometer AccuTOF GCv by JEOL using an FD emitter with an emitter voltage

of 10 kV. One to two microliters solution of the compound was deposited on a 13 μm emitter wire.

FTIR spectra were recorded with a Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR.

I.2- Scanning Electron Microscopy

The morphology of the monoliths was observed by scanning electron microscopy (SEM) in a Hitachi TM-1000 microscope. Micrographs were taken at several different magnifications. Pieces of polyHIPE (section of about 0.5 cm^2) were mounted on a carbon tab, which ensured a good conductivity. A thin layer of gold-palladium was sputtered on the foam fragment prior to analysis. Two-dimensional (2D) circular cross sections cell diameter (d_{2D}) was estimated from SEM micrographs after image processing with ImageJ freeware (NIH, USA). Experimental data were obtained by manual measurements of diameters from a population of at least 100 cells.

The conversion of the 2D size distribution into 3D sizes is explained in (**Chapitre I**).

I.3- Mercury intrusion porosimetry

The experimental porosity and pore size distribution of each sample were determined by mercury intrusion porosimetry in a Micromeritics Autopore IV 9500 porosimeter (Micromeritics Corp., Norcross, GA, USA), with the following parameters: contact angle = 130 °, mercury surface tension = 485 mN m^{-1} , maximum intrusion pressure = 224 MPa.

I.4- Skeletal density determination

The skeletal density ρ_{sq} of the materials was determined using a Micromeritics Accupyc 1330 helium pycnometer (Micromeritics Corp., Norcross, GA, USA).

I.5- Specific surface area

The specific surface area was determined by nitrogen sorption measurements with a Micromeritics ASAP 2010 analyzer (Micromeritics Corp., Norcross, GA, USA). The specific (BET) surface areas are calculated using the Brunauer, Emmett and Teller method²⁷.

I.6- Thermogravimetric analysis

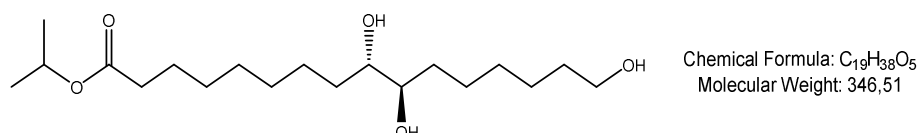
The thermogravimetric analysis of polyHIPEs was performed in a NETZSCH STA 409 C/CD (Erich NETZSCH GmbH & Co. Holding KG, Selb, Germany) thermogravimetric analyzer under inert atmosphere (N_2). The temperature range was 30-700 °C with a heating rate of 10 °C min^{-1} .

I.7- Optical microscopy

HIPEs were observed using an optical microscope Axio Lab A1. The images were acquired using a Axio cam ERc 5s.

II- Synthesis

- Isopropyl aleuritate (AI): Hexadecanoic acid, 9,10,16-trihydroxy-, 1-methylethyl ester



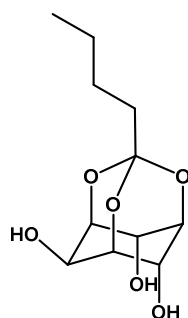
Isopropyl aleuritate, was synthesized according to ²⁶⁹. Aleuritic acid (5 g, 16.42 mmol) was dissolved in isopropanol (148 mL, 1.9 mol), the mixture was stirred and heated at 90 °C. After complete dissolution of aleuritic acid, concentrated H₂SO₄ (0.5 mL) was added drop wise and the mixture refluxed for 12 h. After cooling to RT, the reaction mixture was neutralized by addition of K₂CO₃ and all volatiles were evaporated under reduced pressure. Cold water was added to the yellow residue obtained while cooling in an ice bath. The solution containing a light yellow precipitate was stirred for 5 h while cooling. The precipitate was filtered over a Buchner funnel with a double paper filter and washed with cold water. The residue was dried in an oven under vacuum (48 h, 40 °C) followed by drying using a high vacuum line (RT, 8 h) to give a light yellow solid (yield: 85%).

FTIR: (ν max/cm⁻¹): 3356 (OH), 1732 (C=O), 1244 (C-O-C).

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 4.92 (m, 1H), 4.16 (m, 2H), 3.37 (m, 2H), 3.19 (s, 1H), 2.22 (t, 2H), 1.24-1.52 (m, 22H), 1.18 (d, 6H).

¹³C (75 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 172.86, 73.60, 67.25, 61.20, 34.29, 33.03, 32.71, 29.67, 29.57, 29.20, 28.88, 26.22, 26.05, 25.00, 22.08.

+ TOF MS: C₁₉H₃₈O₅Na calculated: 369.2611; found: 369.2612.

- Myo-inositol orthovalerate (MIO): myo-Inositol, 1,3,5-*O*-methoxypentane

Chemical Formula: C₁₁H₁₉O₆
Molecular Weight: 247,26

The synthesis was adapted from ²⁷⁰. To a suspension of myo-inositol (12.0 g, 66.7 mmol) in DMF (100 mL), trimethyl orthovalerate (12 mL, 70 mmol), and *p*-toluenesulfonic acid monohydrate (1.0 g, 5.8 mmol) were added. The resulting mixture was heated at 100 °C for 2h until the mixture became homogeneous. After cooling, triethylamine (4 mL) was added to the solution. The solution was concentrated under reduced pressure. The resulting residue was dissolved in a minimum amount of ethyl acetate and chromatographed on a short silica gel column (eluent: ethyl acetate). The resulting solution was concentrated under reduced pressure, and the resulting residual solid was crystallized from methanol (yield: 60%).

FTIR: (ν max/cm⁻¹): 3332 (OH), 1717 (C=O).

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 5.37 (s, 2H), 5.17 (d, 1H), 4.21 (s, 2H), 3.99 (m, 2H), 3.92 (t, 2H), 1.26 (s, 3H).

¹³C (75 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 108.19, 74.76, 68.79, 66.02, 58.04, 24.26.

HRMS [M⁺] : C₁₁H₁₉O₆ calculated : 247.11816; found: 247.11900.

- Palladium complexes preparation²⁷¹**[2,2'-Bipyridyl]·Pd(OAc)₂**

Pd(OAc)₂ (1 eq.) and 2,2'-bipyridyl (1.5 eq.) were dissolved in acetonitrile (total molar concentration 0.2 mol·L⁻¹). The mixture was refluxed for 4 h. After cooling to room temperature the yellow complex obtained was isolated by filtration, washed twice with pentane and then dried, (yield = 70 %).

Elemental analysis (% mass). Found: C (50.23), H (3.72), N (6.41), Pd (24.62); Calculated: C (50.42), H (3.29), N (6.53), O (14.92), Pd (24.82).

[Pyridine]₂·Pd(OAc)₂

Pd(OAc)₂ (1 eq.) and pyridine (2.5 eq.) were dissolved in a mixture of diethyl ether and toluene (1:3) (total molar concentration 0.4 mol·L⁻¹). The mixture was stirred for 4 h at room

temperature. The light yellow complex obtained was isolated by filtration, washed twice with pentane and then dried, (yield = 75 %).

Elemental analysis (% mass). Found: C (50.61), H (4.16), N (6.42), Pd (24.11); Calculated: (C 50.19), H (3.74), N (6.50), O (14.86), Pd (24.72).

- Transvinylation reactions

a- Transvinylation reactions using $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ catalyst under conventional heating

Isophthalic acid (1.66 g, 10 mmol) and vinyl acetate (8.6 g, 0.1 mol) were dissolved in DMF (10 mL) and the mixture was heated at 45 °C. $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ (0.159 g, 0.5 mmol) and sulfuric acid (0.05 g, 0.5 mmol) were added and the mixture was stirred at 60 °C for 4 h. The reaction was stopped by adding CH_3COOK (0.098 g, 1 mmol, 0.1 eq.) and water (10 mL). The aqueous layer was extracted three times with dichloromethane (3×20 mL). The organic layers were combined and washed with brine, dried over anhydrous MgSO_4 , filtered and concentrated.

b- Transvinylation using Pd complexes catalysts under conventional heating

- With $\text{Pd}(\text{OAc})_2$.

Isophthalic acid (1.66 g, 10 mmol), vinyl acetate (8.6 g, 0.1 mol), *p*-toluene sulfonic acid (0.172 g, 1 mmol) and $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.112 g, 0.5 mmol) were dissolved in anhydrous DMF (10 mL). The mixture was stirred and heated at 60 °C for 48 h under N_2 . The reaction was stopped by adding CH_3COOK (0.098 g, 1 mmol) and water (10 mL). The aqueous layer was extracted three times with dichloromethane (3×20 mL). The organic layers were combined and washed with brine, dried over anhydrous MgSO_4 , filtered and concentrated.

The crude product was purified by column chromatography (eluent : cyclohexane).

- With $[2,2'\text{-bipyridyl}]\cdot\text{Pd}(\text{OAc})_2$

Isophthalic acid (1.66 g, 10 mmol), vinyl acetate (8.6 g, 0.1 mol), *p*-toluene sulfonic acid (0.172 g, 1 mmol) and $[2,2'\text{-bipyridyl}]\cdot\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.192 g, 0.5 mmol) were dissolved in anhydrous DMF (10 mL). The mixture was stirred and heated at 60 °C for 48 h under N_2 . The same procedure as with $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ is then followed.

With [pyridine]₂·Pd(OAc)₂

Isophthalic acid (1.66 g, 10 mmol), vinyl acetate (8.6 g, 0.1 mol), *p*-toluene sulfonic acid (0.172 g, 1 mmol) and [pyridine]₂·Pd(OAc)₂ (0.194 g, 0.5 mmol) were dissolved in anhydrous DMF (10 mL). The same procedure as with Pd(OAc)₂ is then followed.

c- Microwave-assisted transvinylation using Pd complexes catalysts.

The same procedure as for conventional heating experiments was followed. The reaction mixture was stirred in a microwave reactor for 2 h-5 h at 60 °C, 300 W. Reaction was stopped by adding CH₃COOK (0.1 eq.) and water (10 mL). The mixture was stirred and heated at 60 °C for 48 h under N₂. The same procedure as with Pd(OAc)₂ is then followed.

- Microwave-assisted transvinylation using successive addition of Pd(OAc)₂**-First run**

Isophthalic acid (1.66 g, 10 mmol), vinyl acetate (8.6 g, 0.1 mol), *p*-toluene sulfonic acid (0.172 g, 1 mmol) and Pd(OAc)₂ (0.112 g, 0.5 mmol) were dissolved in anhydrous DMF (10 mL). The reaction mixture was stirred in a microwave reactor for 2 h at 60 °C, 300 W. The reaction was stopped by adding CH₃COOK (0.098 g, 1 mmol) and water (10 mL). Diethyl ether (20 mL) was added and the mixture triturated to allow precipitation of the unreacted isophthalic acid. The aqueous layer was extracted three times with dichloromethane (3×20 mL). The organic layers were combined and washed with brine, dried over anhydrous MgSO₄, filtered and concentrated. Mixture composition was analyzed by ¹H NMR.

- Further runs.

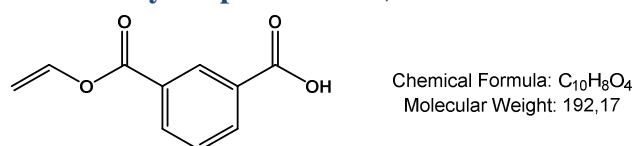
The concentrate collected from the previous run was added with a fresh mixture of vinyl acetate (8.6 g, 0.1 mol), *p*-toluene sulfonic acid (0.172 g, 1 mmol) and Pd(OAc)₂ (0.112 g, 0.5 mmol) dissolved in anhydrous DMF (10 mL). Reactions and work-up were as for first run. Mixture composition was analyzed by ¹H NMR.

d- Transvinylation reactions using triruthenium dodecacarbonyl catalyst.

Isophthalic acid (1.66 g, 10 mmol), vinyl acetate (8.6 g, 0.1 mol) and triruthenium dodecacarbonyl (0.320 g, 0.5 mmol) were dissolved in anhydrous DMF and the solution was introduced into a pressure stainless steel reactor. The reaction mixture was stirred for 3 h at 150 °C. The vessel was cooled and water added (10 mL). The aqueous layer was extracted three times with dichloromethane (3×20 mL). The organic layers were combined and washed with brine, dried over anhydrous MgSO₄, filtered and concentrated.

e- Transvinylation reactions using chloro(1,5-cyclooctadiene)iridium(I) dimer catalyst
 Isophthalic acid (1.66 g, 10 mmol), vinyl acetate (8.6 g, 0.1 mol), and chloro(1,5-cyclooctadiene)iridium(I) dimer (0.335 g, 0.5 mmol) were dissolved in DMF. The reaction mixture was stirred for 24 h at 100 °C under N₂. The reaction mixture was poured into water and the aqueous layer was extracted four times with dichloromethane. The organic layers were combined and washed with brine, dried over anhydrous MgSO₄, filtered and concentrated.

- Monovinyl isophthalate: 1,3-Benzenedicarboxylic acid, 1-ethenyl ester

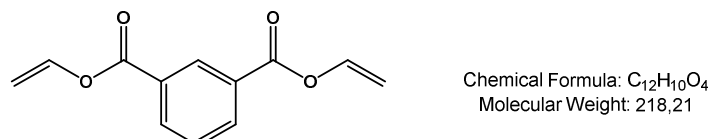


White solid. UV: λ_{max} (EtOH): 278 nm.

¹H NMR (300 MHz, CD₃OD, δ ppm): 8.74 (1H, m), 8.34–8.37 (2H, m), 7.77 (1H, m), 7.75 (1H, dd, *J* = 6 Hz and *J* = 15 Hz), 5.15–5.22 (1H, m), 4.81–4.84 (1H, m).

¹³C (75 MHz, CD₃OD, δ ppm): 205.28, 141.38, 134.63, 130.71, 129.64, 98.38.

- Divinyl isophthalate: 1,3-Benzenedicarboxylic acid, 1,3-diethenyl ester

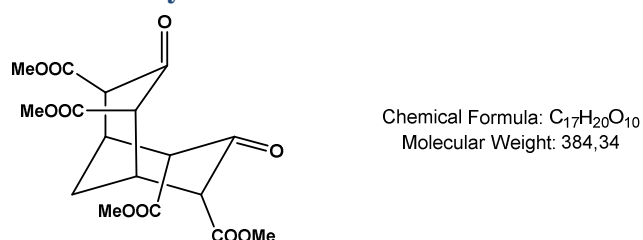


White solid, mp 65 °C. UV: λ_{max} (EtOH): 260 nm.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ ppm): 8.85 (1H, m), 8.36-8.39 (2H, m), 7.65 (1H, t, *J* = 6 Hz), 7.53-7.60 (2H, dd, *J* = 6 Hz and *J* = 15 Hz), 5.16-5.21 (2H, dd, *J* = 3 Hz and *J* = 12 Hz), 4.79-4.82 (2H, dd, *J* = 3 Hz and *J* = 9 Hz).

¹³C (75 MHz, CDCl₃, δ ppm): 162.71, 141.26, 134.78, 131.45, 129.67, 129.03, 123.25, 98.93.

- Synthesis of Tetramethyl 3,7-dihydroxybicyclo[3.3.1]nona-2,6-diene-2,4,6,8 tetracarboxylate²⁷²



1,1,3,3-tétraméthoxypropane (50 g, 0.3 mol) and HCl solution (1 mol L⁻¹, 500 mL) were placed in 2 L reactor with mechanic stirrer. The pH was controlled with pH paper, and indicated a value between 1-2. The mixture was stirred at room temperature during 2 h and neutralized by the addition of NaOH solution (5 mol L⁻¹, 200 mL) drop by drop to reach a pH = 8. Methanol was added (300 mL) to obtain a homogeneous solution. Dimethyl 1,3-acétonedicarboxylate (83 mL, 0.57 mol) was dissolved in methanol (200 mL) and added to the mixture maintaining a pH around 8. The solution was stirred 2 days and then acidified with concentrated HCl (50 mL) to obtain a pH = 1-2. The mixture was stirred at room temperature and a precipitate was formed. The mixture was filtrated with a Buchner funnel fitted with filter paper, washed with water and dried under vacuum. The yellowish powder obtained was dried in an oven 48h at 40 °C (yield = 40 %).

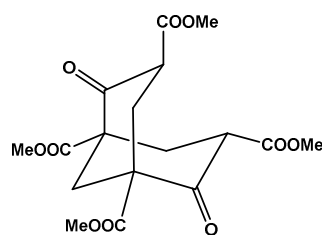
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ ppm): 12.33 (s, 2H), 3.84 (s, 6H), 3.77 (s, 6H), 3.30 (s, 2H), 3.23 (dd, *J* = 3.3 and *J* = 2.0 Hz, 2H), 1.94 (t, *J* = 3.2 Hz, 2H).

¹³C (75 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 171.00, 170.07, 166.92, 101.65, 52.37, 52.17, 49.63, 29.43, 21.67.

FTIR: (ν max/cm⁻¹): 3008 =CH, 1735 C=O, 1438 C=C.

+TOF MS : C₁₇H₂₀O₁₀Na calculated : 407.0948; found : 407.0949.

Tetramethyl 2,6-dioxobicycle [1.3.3] nonane-1,3,5,7-tetracarboxylate^{247,248}



Chemical Formula: C₁₇H₂₀O₁₀
Molecular Weight: 384,34

Dimethyl malonate (120 g, 0.908 mol) and aqueous formaldehyde (40 wt %, 56 g, 0.726 mol) were mixed in a 2 L reactor at 0 °C and the mixture was treated with Et₂NH (3.3 g, 45.4 mmol), followed by sufficient MeOH (22 mL) to give a clear solution. The solution was stirred 12 h at 0 °C, 24 h at 25 °C and 48 h at 40 °C and then cooled at 0 °C. The aqueous layer was removed and the organic residue was washed successively 2 N H₂SO₄ and water to obtain a viscous liquid. The product was heated under vacuum 12 h to remove the unreacted malonate. The thick transparent oil obtained was treated with a solution of NaOMe in MeOH (80 mL) and refluxed for 4 h at 100 °C. MeOH was removed under vacuum. The yellowish powder obtained was treated with ice-cold water (200 mL) and the byproducts were removed.

by ether extraction. The solid obtained was recrystallized from boiling methanol to obtain pink crystals (yield = 35 %).

^1H NMR (300 MHz, DMSO, δ ppm): 3.73 (d, $J=15.9$ Hz, 12H), 2.74 (m, 4H), 2.29 (s, 2H)

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ 172.03, 171.67, 168.05, 96.81, 53.08, 52.66, 47.70, 34.92, 30.03.

FTIR: (ν max/cm $^{-1}$): 3018 =CH, 1741 C=O, 1445 C=C

+TOF-MS : $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ calculated : 384.10565; found : 384.10586.

II.2- Procedure for catalysts tests

In typical reaction, pentaerythritol (0.5 g, 3.62 mmol), divinyl adipate (1.6 g, 7.24 mmol) and catalyst 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (150 mg, 1.1 mmol) were dissolved in DMSO (2 mL). The mixture was heated at 70 °C without stirring. After polymerization, the gel obtained was washed with water then diethyl ether and dried in an oven at 70 °C, 48 h. The same procedure was used with *myo*-inositol, phytantriol, di(trimethylopropane), trimethylopropane and methyl aleuritate.

The catalysts: Bismuth (II) triflate, Ti (IV) oxyacetylacetone, DABCO and ZnTAC24 were tested using the same procedure and 10 % mol catalyst according to the monomers.

III- Emulsion-templated materials preparation

- Preparation of polyurethane polyHIPEs

- Aqueous emulsions stabilized by a surfactant

In a typical experiment, *myo*-inositol orthovalerate (656 mg, 2.7 mmol) and PGPR (730 mg, 20% according to the continuous phase) were first dissolved in anisole (1 mL) at 50 °C under stirring (500 rpm) during 30 min. The temperature was then decreased to 30 °C and a solution of 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (1 g, 4 mmol) in anisole (1 mL) was then added, the mixture was stirred at 500 rpm during 30 min. When a homogenous liquid is obtained, the aqueous phase consisting of pure H₂O was added dropwise at a rate of 1.0 mL min $^{-1}$ using a syringe pump under continuous stirring (300 rpm). After the total addition of the water the stirring was maintained for 5 more minutes. Emulsions presenting a final internal phase volume fractions of $\Phi = 0.50, 0.80$ and 0.90 were thus prepared. The highly viscous HIPEs obtained were transferred into a beaker and the catalyst DBTDL (0.2 mmol, 5% according to the isocyanate) was added. The mixture was gently stirred with a spatula and quickly

transferred in a PTFE mold. The mold was sealed and placed 72 h in an oven at 70 °C. The samples were further removed from the molds, washed at RT with stirred ethanol (24 h) then diethyl ether during 72 h, and dried at room temperature during one week.

Solid ^{13}C NMR (400 MHz, δ ppm): 182, 143, 135, 83, 42-25. (sample PU₈₀-MIO)

FTIR: (ν max/cm⁻¹): 3350 (N-H urethane), 2277 (NCO isocyanates), 1730 (C=O urethane), 1540 (CNH urethane).

- Aqueous emulsions containing charges

In a typical experiment, myo-inositol orthovalerate (656 mg, 2.7 mmol) and PGPR (730 mg, 20% according to the continuous phase) were first dissolved in anisole (1 mL) at 50 °C under stirring (500 rpm) during 30 min. The charges were added (72 mg, 3% wt according to continuous phase) and dispersed using ultrasounds. The same procedure as for emulsion without charges is then followed.

- Emulsion stabilized by particle (Pickering emulsion)

In a typical experiment, myo-inositol orthovalerate (656 mg, 2.7 mmol) was first dissolved in anisole (1 mL), HDK20 silica (109 mg, 3% according to continuous phase) was added and dispersed using ultrasounds. The same procedure as for aqueous emulsions stabilized by surfactants was then followed.

- Non-aqueous emulsions

In a typical experiment myo- inositol orthovalerate (656 mg, 2.7 mmol) and Pluronic F-127 (1 g, 30% according to the continuous phase) were first dissolved in DMF (1 mL) at 70 °C, the heating and the stirring (500 rpm) were maintained during 30 min. The temperature was then decreased to 30 °C and a solution of 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (1 g, 4 mmol) in DMF (1 mL) was then added, the mixture was stirred at 500 rpm during 30 min. The dispersed phase consisting of hexadecane was added dropwise at a rate of 1.0 mL min⁻¹ using a syringe pump and the stirring was maintained at 300 rpm. The same procedure for aqueous emulsions stabilized by surfactants was then followed.

- Preparation of polyester polyHIPEs

- Non-aqueous emulsions

In a typical experiment pentaerythritol (2 g, 14.6 mmol) is dissolved in 6 mL DMSO, Pluronic® F-127 (1.3 g) is added and the mixture heated at 80 °C under stirring (400 rpm) during 30 min. the temperature is then decreased to 30 °C. After good homogenization the

catalyst 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (508 mg, 3.65 mmol) and divinyl adipate (4.7 g, 21.9 mmol) are added. The dispersed phase consisting of hexadecane or cyclohexane was added dropwise at a rate of 1.0 mL min^{-1} using a syringe pump under continuous stirring (300 rpm). After the total addition of the dispersed phase the stirring was maintained for 5 more minutes. Concentrated emulsions presenting a final internal phase volume fraction of $\Phi = 0.50$ and 0.65 were thus prepared. The H(M)IPEs obtained were molded in a Teflon mold and the polymerization took place in an oven at 70°C during 72h. The sample was removed from the mold and dried at RT under vacuum (1 mmHg).

Solid ^{13}C NMR (400 MHz, δ ppm): 24-45, 63, 72, 75, 77, 177 (sample PE₆₅ C₁₆)

FTIR: (ν max/ cm^{-1}): 1735 C=O, 1140 C-O.

- Non-aqueous emulsions containing charges

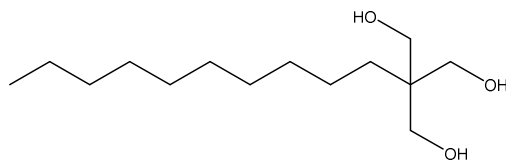
In a typical experiment pentaerythritol (2 g, 14.6 mmol) is dissolved in 6 mL DMSO, Pluronic[®] F-127 (1.3 g) is added and the mixture heated at 80°C under stirring (400 rpm) during 30 min. Aluminium flakes (PAI) (420 mg, 3% wt according to continuous phase) was added and dispersed using ultrasounds. The same procedure as for emulsions without charges was then followed.

Synthesis of polyester polyHIPEs using microwave activation

In a typical experiment, the concentrated emulsion was placed in a glass container and introduced inside a sealed microwave reactor. The temperature was increased using a temperature rate of 0.5°C/min , 250 W until reaching 50°C then maintained for 2 h.

Annexes

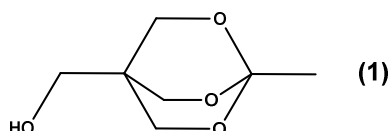
Annexe 1 : Procédure de synthèse d'un triol à longue chaîne hydrophobe possédant trois fonctions hydroxyles primaires²⁷³



To a solution of dodécanal (3g, 16.27 mmol) were added formaldehyde solution (37% wt in H₂O, 15 ml) and 50 % aqueous ethanol (45 mL). Resulting mixture was cooled at 0 °C and KOH (911 mg, 16.27 mmol) dissolved in 50 % aqueous ethanol (45 ml) was added to the reaction mixture dropwise. The reaction mixture was stirred at room temperature for 4h after which it was heated at 50 °C for 2 h. Ethanol was evaporated and the crude was extracted with Et₂O (3 x 20 mL). The organic layers were collected together and dried over anhydrous MgSO₄ and the solvents were evaporated under vacuum.

Annexe 2 : Procédure de synthèse d'un monoéther à longue chaîne hydrophobe à partir du pentaérythritol

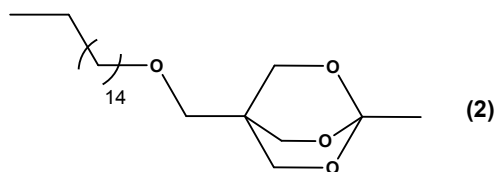
- Etape 1 :



To a suspension of pentaérythritol (30 g, 0.22 mol) in toluene (25 mL) were added triéthyl orthoacétate (36 g, 0.22 mol) and p-toluenesulfonic acid monohydrate (126 mg, 66 mmol). Ethanol was distilled from the mixture at 80 °c overnight. After all ethanol had been distilled away the bath was raised to 125 ° C and toluene was distilled until the solution was homogeneous.

A white solid was obtained and used with no further purification in the next step of the reaction.

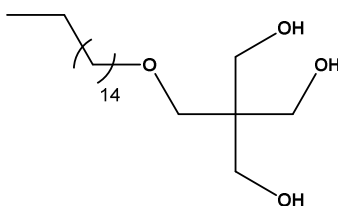
- Etape 2 : ²⁷⁴



Solid **1** (3.5 g, 22 mmol) was added to a stirred suspension of finely powdered KOH (6.2 g, 110 mmol) and iodohexadecane (9.3 g, 264 mmol) in DMSO (22 mL). The resulting mixture was stirred for 45 min at room temperature, and then water (50 mL) was added. The solution obtained was extracted with diethyl ether (3 x 25 mL). The combined organic extracts were washed with a saturated solution of NaCl, then dried over MgSO₄ and finally filtered through a pad of celite. The solvent was removed under vacuum.

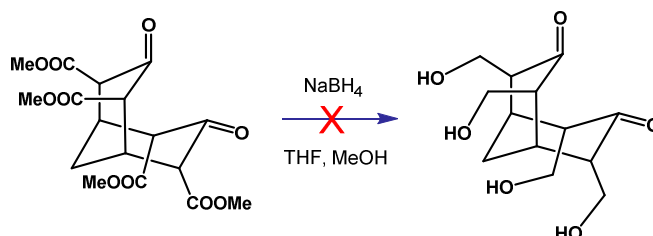
A yellow oil was obtained and used with no further purification

- Etape 3 : ²⁷⁴



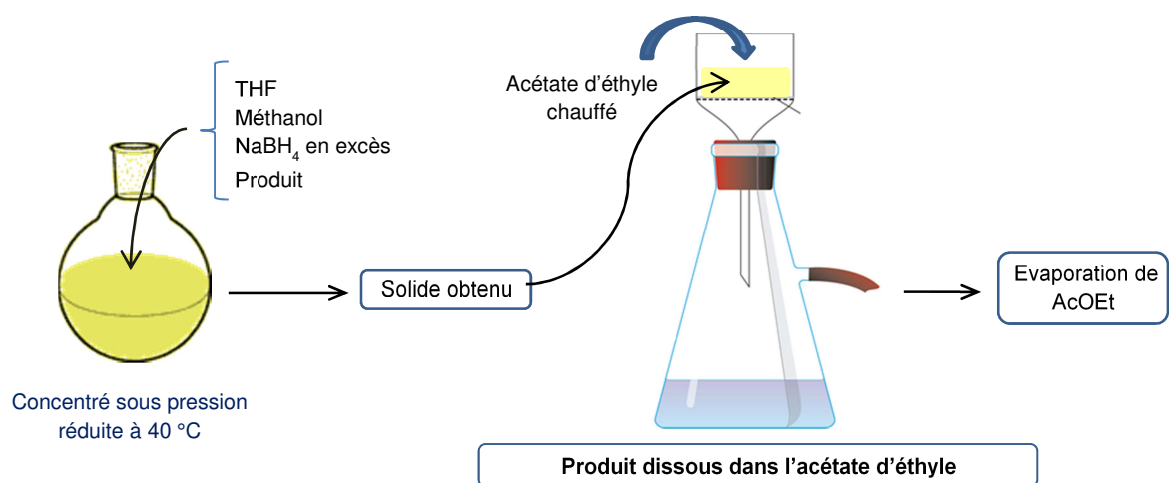
Aqueous HCl (2M, 12 mL,) was added to a solution of **2** (6g, 16 mmol) in methanol (18 ml), and the resulting mixture was stirred for 6 h. Solid Na₂CO₃ (2 g, 19 mmol) was carefully added in small portions, and the suspension formed was vigorously stirred for an additional 3h at room temperature. The volatiles were removed by distillation under reduced pressure.

Annexe 3: Tests de reduction du tetramethyl 3,7 dihydroxybicyclo [3.3.1]nona-2,6 diene-2,4,6,8 tetracarboxylate



Expérience	NaBH ₄ (eq/1)	Température (° C)	Temps de réaction (h)
1	4	20	24
2	8	20	24
3	8	50	24
4	8	50	48
5	10	50	48

- Traitement de la réaction



Bibliographie

1. Feuerabendt, F., Nithitanakul, M. & Pakeyangkoon, P. Poly(HIPEs) Applications and Modifications. *Int. J. Eng. Res. Rev.* **2**, 23–31 (2014).
2. Ishizaki, K., Komarneni, S. & Nanko, M. *Porous Materials : Process Technology and Applications*. (Springer Science & Buisness Media, 2013).
3. Wu, D. *et al.* Design and preparation of porous polymers. *Chem. Rev.* **112**, 3959–4015 (2012).
4. Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure Appl Chem* **66**, 1739–1758 (1994).
5. P. Trambouze, J.-P. E. *Réacteurs chimiques (les)*, Editions OPHRYS. (2002).
6. Daïan, J.-F. Equilibre et transferts en milieux poreux. 469 (2012).
7. Vu, T.-H. Caractérisation de la phase solide et transferts de gaz dans les milieux poreux insaturés : étude expérimentale et modélisation appliquée à la diffusion de l'hydrogène dans les matériaux cimentaires. (Université de Toulouse, 2009).
8. Malek, K. & Coppens, M. O. Knudsen self- and Fickian diffusion in rough nanoporous media. *J. Chem. Phys.* **119**, 2801–2811 (2003).
9. Restagno, F., Bocquet, L. & Biben, T. Metastability and Nucleation in Capillary Condensation. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2433–2436 (2000).
10. Dubinin, M. . Adsorption in micropores. *J. Colloid Interface Sci.* **23**, 487–499 (1967).
11. Foulet, A. Application de l'analyse du cycle de vie lors de la conception de matériaux poreux à partir de la biomasse. (Université de Bordeaux, 2015).
12. Mattiasson, B., Kumar, A. & Galaev, I. Y. *Macroporous Polymers : Production Properties and Biotechnological/Biomedical Applications*. (CRC Press, 2010).
13. Silverstein, M. S., Cameron, N. R. & Hillmyer, M. A. *Porous Polymers*. (Wiley, 2011).
14. Tamari, S. Optimum design of the constant-volume gas pycnometer for determining the volume of solid particles. *Meas.Sci.Technol* **15**, 549–558 (2004).
15. Lowell, S. & Shields, J. E. *Powder Surface Area and Porosity*. (1991).
16. Washburn, E. W. The Dynamics of Capillary Flow. *Phys. Rev* **17**, 273 (1921).
17. Diamond, S. Mercury porosimetry An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. *Cem. Concr. Res.* **30**, 1517–1525 (2000).
18. Daïan, J. Porométrie au mercure Le modèle XDQ. (2007).
19. Pirard, R. Etude de la texture des matériaux hyperporeux par porosimétrie au mercure. (Université de Liege, 2000).
20. Sofiane Amziane, Laurent Arnaud, N. C. *Bio-aggregates Based Building Materials*. (Wiley, 2017).
21. Wicklein, B. *et al.* Thermally insulating and fire-retardant lightweight anisotropic foams based on nanocellulose and graphene oxide. *Nat. Nanotechnol.* **10**, 277–283 (2015).
22. Stokes, D. J. *Principles and Practice of variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscopy*. (Wiley, 2008).

23. Foulet, A., Birot, M., Backov, R., Sonnemann, G. & Deleuze, H. Preparation of hierarchical porous carbonaceous foams from Kraft black liquor. *Mater. Today Commun.* **7**, 108–116 (2016).
24. Rouquerol, F., Rouquerol, J. & Sing, K. *Adsorption by powders and porous solids : Principles, Methodology and applications*. (Academic Press, 1999).
25. Sing, K. S. W. *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl Chem* **57**, 603–619 (1985).
26. Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 1361–1403 (1918).
27. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319 (1938).
28. Wang, D., Caruso, R. A. & Caruso, F. Synthesis of Macroporous Titania and Inorganic Composite Materials from Coated Colloidal Spheres - A Novel Route to Tune Pore Morphology. *Chem. Mater.* **13**, 364–371 (2001).
29. Wong, J. C. H., Tervoort, E., Busato, S., Ermanni, P. & Gauckler, L. J. Engineering macroporous composite materials using competitive adsorption in particle-stabilized foams. *J. Colloid Interface Sci.* **383**, 1–12 (2012).
30. Engels, H. *et al.* Polyurethanes : Versatile Materials and Sustainable Problem Solvers for Today s Challenges. *Angewandte* **52**, 9422–9441 (2013).
31. Akindoyo, J. O., Beg, M. D. H., Ghazali, S. & Islam, M. R. Polyurethane types, synthesis and applications – a review. *RSC Adv.* **6**, 114453–114482 (2016).
32. Beckman, E. J. Supercritical and near-critical CO₂ in green chemical synthesis and processing. *J. Supercrit. Fluids* **28**, 121–191 (2004).
33. Singh, L., Kumar, V. & Ratner, B. D. Generation of porous microcellular 85/15 poly (DL -lactide-co-glycolide) foams for biomedical applications. *Biomaterials* **25**, 2611–2617 (2004).
34. Arora, K. A., Lesser, A. J. & McCarthy, T. J. Preparation and Characterization of Microcellular Polystyrene Foams Processed in Supercritical Carbon Dioxide. *Macromolecules* **9297**, 4614–4620 (1998).
35. Antonio, J., Ruiz, R., Viot, P. & Dumon, M. Microcellular Foaming of Polymethylmethacrylate in a Batch Supercritical CO₂ Process: Effect of Microstructure on Compression Behavior. *J. Appl. Polym. Sci.* **118**, 320–331 (2010).
36. Xu, Z., Jiang, X., Liu, T., Hu, G. & Zhao, L. Foaming of polypropylene with supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* **41**, 299–310 (2007).
37. Reverchon, E. & Cardea, S. Production of controlled polymeric foams by supercritical CO₂. *J. Org. Chem.* **40**, 144–152 (2007).
38. Nam, Y. S. & Park, T. G. Biodegradable polymeric microcellular foams by modified thermally induced phase separation method. *Biomaterials* **20**, 1783–1790 (1999).
39. Sherman, P. *Emulsion Science*. (Academic Press, 1968).
40. Lissant, K. J. & Dekker, M. *Emulsion and Emulsion Technology*. (1974).
41. Klapper, M., Nenov, S., Haschick, R., Müller, K. & Müllen, K. Oil-in-Oil Emulsions : A Unique Tool for the Formation of Polymer Nanoparticles. *Acc. Chem. Res.* **41**, 1190–1201 (2008).
42. Li, J., Zhang, J., Zhao, Y., Han, B. & Yang, G. High internal ionic liquid phase

- emulsion stabilized by metal–organic frameworks. *Soft Matter* **12**, 8841–8846 (2016).
43. Amarasekara, A. S. Acidic Ionic Liquids. *Chem. Rev.* **116**, 6133–6183 (2016).
 44. H, M. P. Gravitational syneresis in foams and concentrated emulsions. *J. Colloid Interface Sci.* **134**, 188–197 (1990).
 45. Ostwald, W. -. *Z. Phys. Chem* (1901).
 46. Taylor, P. Ostwald ripening in emulsions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **99**, 175–185 (1995).
 47. Schmolka, I. R. A Review of Block Polymer Surfactants. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **54**, 110–116 (1977).
 48. Bancroft, W. D. The Theory of Emulsification V. *J. Phys. Chem.* **17**, 501–519 (1913).
 49. Bancroft, W. D. The Theory of Emulsification VI. *J. Phys. Chem.* **19**, 275–309 (1915).
 50. Griffin, W. C. Classification of Surface-Active Agents by ‘HLB’. *J. Cosmet. Chem.* **1**, 311–326 (1949).
 51. Izquierdo, P. *et al.* The influence of surfactant mixing ratio on nano-emulsion formation by the pit method. *J. Colloid Interface Sci.* **285**, 388–394 (2005).
 52. Pickering, S. U. Emulsions. *J. Chem. Soc. Trans.* **91**, 2001–2021 (1907).
 53. Ye, F. *et al.* Elucidation of stabilizing oil-in-water Pickering emulsion with different modified maize starch-based nanoparticles. *Food Chem.* **229**, 152–158 (2017).
 54. Chem, J. M., Skelhon, T. S., Grossiord, N., Morgan, R. & Bon, S. A. F. Quiescent water-in-oil Pickering emulsions as a route toward healthier fruit juice infused chocolate confectionary. *J. Mater. Chem.* **22**, 19289–19295 (2012).
 55. Rizzelli, S. L., Jones, E. R., Thompson, K. L. & Armes, S. P. Preparation of non-aqueous Pickering emulsions using anisotropic block copolymer nanoparticles. *Colloid Polym. Sci.* **294**, 1–12 (2016).
 56. Binks, B. P. & Lumsdon, S. O. Influence of Particle Wettability on the Type and Stability of Surfactant-Free Emulsions. *Langmuir* **16**, 8622–8631 (2000).
 57. Levine, S. & Sanford, E. Stabilisation of Emulsion Droplets by Fine Powders '. *Can. J. Chem. Eng.* **62**, 258–268 (1985).
 58. Ashby, N. P. & Binks, B. P. Pickering emulsions stabilised by Laponite clay particles. *phys. chem. chem. phys* **2**, 5640–5646 (2000).
 59. Melle, S., Lask, M. & Fuller, G. Pickering Emulsions with Controllable Stability. *Langmuir* **21**, 2158–2162 (2005).
 60. Wang, H. & Hobbie, E. K. Amphiphobic Carbon Nanotubes as Macroemulsion Surfactants. *Langmuir* **19**, 3091–3093 (2003).
 61. Schelero, N. *et al.* Single particle light scattering method for studying aging properties of Pickering emulsions stabilized by catanionic crystals. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **337**, 146–153 (2009).
 62. Bizmark, N. & Ioannidis, M. A. Ethyl Cellulose Nanoparticles at the Alkane-Water Interface and the Making of Pickering Emulsions. *Langmuir* **33**, 10568–10576 (2017).
 63. Wongkongkatap, P. *et al.* Bacteria Interface Pickering Emulsions Stabilized by Self-assembled Bacteria – Chitosan Network. *Langmuir* **28**, 5729–5736 (2012).
 64. Fujii, B. S., Read, E. S., Binks, B. P. & Armes, S. P. Stimulus-Responsive Emulsifiers Based on Nanocomposite Microgel Particles. *Adv. Funct. Mater.* **17**, 1014–1018 (2005).

65. Silverstein, M. S. Emulsion-templated porous polymers: A retrospective perspective. *Polymer (Guildf)*. **55**, 304–320 (2014).
66. Lissant, K. J., Peace, B. W., Wu, S. H. & Mayhan, K. G. Structure of high-internal-phase-ratio emulsions. *J. Colloid Interface Sci.* **47**, 416–423 (1974).
67. Kiss, A. D. Osmotic Pressure of Foams and Highly Concentrated Emulsions. 2. Determination from the Variation in Volume Fraction with Height in an Equilibrated Column. *Langmuir* **3**, 36–41 (1987).
68. Salager, J., Anton, R., Aubry, J. & Aubry, J. Formulation des émulsions par la méthode du HLD. *Tech. l'ingénieur* (2006).
69. Witthayapanyanonac A, J.H, H. & Sabatini D.A. Hydrophilic–lipophilic deviation (HLD) method for characterizing conventional and extended surfactants. *J. Colloid Interface Sci.* **325**, 259–266 (2008).
70. Graciaa, A., Lachaise, J., Salager, J., Ma, L. & Zambrano, N. Hysteresis behaviour in temperature-induced emulsion inversion. *Polym. Int.* **52**, 590–593 (2003).
71. Babayan, D., Bordeaux, D. & Lindner, P. Phase transition pathways for the production of 100 nm oil-in-water emulsions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 101–110 (2009).
72. Tharwat F. Tadros. in *Emulsion formation and stability* (Wiley, 2013).
73. Brusotti, G. *et al.* High internal phase emulsion materials for analytical and biomedical uses. *Polym. Chem.* **7**, 7436–7445 (2016).
74. Cohen, N. & Silverstein, M. S. Synthesis of emulsion-templated porous polyacrylonitrile and its pyrolysis to porous carbon monoliths. *Polymer (Guildf)*. **52**, 282–287 (2011).
75. Sangster, J. Octanol-Water Partition Coefficients of Simple Organic Compounds. *J. Phys. Chem. Ref.* **18**, 1111–1226 (1989).
76. Tak, K. & Avdeef, A. Interlaboratory study of log P determination by shake-flask and potentiometric methods. *J Pharm Biomed Anal.* **14**, 1405–1413 (1996).
77. Terada, H. Review Determination of Log P by High-Performance Liquid Chromatography , and its Application in the Study of Quantitative Structure-Activity Relationships. *Quant. Struct. Relationships* **88**, 81–88 (1986).
78. Baravkar, V., Jirage, A., Kate, V., Payghan, S. & D'Souza, J. Potential Application of Non Aqueous Emulsion for Drug Delivery. *Asian J. Biomed. Pharm. Sci.* **4**, 10–18 (2014).
79. Suitthimeathegorn, O., Jaitely, V. & Florence, A. T. Novel anhydrous emulsions: Formulation as controlled release vehicles. *Int. J. Pharm.* **298**, 367–371 (2005).
80. Landfester, K., Willert, M. & Antonietti, M. Preparation of polymer particles in nonaqueous direct and inverse miniemulsions. *Macromolecules* **33**, 2370–2376 (2000).
81. Crespy, D. & Landfester, K. Synthesis of polyvinylpyrrolidone/silver nanoparticles hybrid latex in non-aqueous miniemulsion at high temperature. *Polymer (Guildf)*. **50**, 1616–1620 (2009).
82. Haschick, R., Mueller, K., Klapper, M. & Muellen, K. Nonaqueous emulsions as a tool for particles with unique core-shell topologies. *Macromolecules* **41**, 5077–5081 (2008).
83. Haschick, R., Hoffmann, M. S., Zhao, Y., Klapper, M. & Müllen, K. Nonaqueous emulsions - A versatile tool for new types of functional nanoparticles. *Macromol. Symp.* **296**, 21–27 (2010).
84. Crespy, D., Stark, M., Hoffmann-Richter, C., Ziener, U. & Landfester, K. Polymeric

- nanoreactors for hydrophilic reagents synthesized by interfacial polycondensation on miniemulsion droplets. *Macromolecules* **40**, 3122–3135 (2007).
85. Crespy, D. & Landfester, K. Anionic polymerization of ϵ -caprolactam in miniemulsion: Synthesis and characterization of polyamide-6 nanoparticles. *Macromolecules* **38**, 6882–6887 (2005).
 86. Haschick, R., Klapper, M., Wagener, K. B. & Müllen, K. Nanoparticles by ROMP in nonaqueous emulsions. *Macromol. Chem. Phys.* **211**, 2547–2554 (2010).
 87. Nenov, S., Clark, C. G., Klapper, M. & Müllen, K. Metallocene-catalyzed polymerization in nonaqueous fluorous emulsion. *Macromol. Chem. Phys.* **208**, 1362–1369 (2007).
 88. Müller, K., Klapper, M. & Müllen, K. Synthesis of conjugated polymer nanoparticles in non-aqueous emulsions. *Macromol. Rapid Commun.* **27**, 586–593 (2006).
 89. 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).
 90. Shirshova, N., Bismarck, A. & Steinke, J. H. G. Ionic Liquids as Internal Phase for Non-Aqueous PolyHIPEs. *Macromol. Rapid Commun.* **32**, 1899–1904 (2011).
 91. Shirshova, N. *et al.* Polymerised high internal phase ionic liquid-in-oil emulsions as potential separators for lithium ion batteries. *J. Mater. Chem. A* **1**, 9612–9619 (2013).
 92. Cai, D., Thijssen, J. H. T. & Clegg, P. S. Making non-aqueous high internal phase pickering emulsions: Influence of added polymer and selective drying. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 9214–9219 (2014).
 93. Forgacz, C., Birot, M. & Deleuze, H. Synthesis of macroporous monolithic materials from a waste renewable source. *J. Appl. Polym. Sci.* **132**, 41215 (2015).
 94. Anna, S. L., Bontoux, N. & Stone, H. A. Formation of dispersions using flow focusing in microchannels. *Appl. Phys. Lett* **82**, 364–366 (2003).
 95. Costantini, M. *et al.* Highly ordered and tunable polyHIPEs by using microfluidics. *J. Mater. Chem. B* **2**, 2290–2300 (2014).
 96. Costantini, M. *et al.* Highly ordered and tunable polyHIPEs by using microfluidics. *J. Mater. Chem. B* **2**, 2290–2300 (2014).
 97. Bartl, V. & Bonin, W. Von. Über die Polymerisation in umgekehrter Emulsion. *Makromol Chem* **57**, 74–95 (1962).
 98. Barby, D. & Z, H. Low density porous cross-linked polymeric materials and their preparation. EP0060138 A1 (1982).
 99. Robinson, J. L., Moglia, R. S., Stuebben, M. C., Mcenery, M. A. P. & Cosgriff-hernandez, E. Achieving Interconnected Pore Architecture in Injectable PolyHIPEs for Bone Tissue Engineering. *Tissue Eng. Part A* **20**, 1103–1112 (2014).
 100. Barbetta, A., Cameron, N. R. & Cooper, S. J. High internal phase emulsions (HIPEs) containing divinylbenzene and 4-vinylbenzyl chloride and the morphology of the resulting PolyHIPE materials. *Chem. Commun.* 221–222 (2000).
 101. William R Even & Gregory, D. P. Emulsion-Derived Foams : Preparation , Properties , and Application. *MRS Bull.* **19**, 29–33 (1994).
 102. Hainey, P., Huxham, I. M., Rowatt, B. & Sherrington, D. C. Synthesis and Ultrastructural Studies, of Styrene-Divinylbenzene Polyhipe Polymers. *Macromolecules* **24**, 117–121 (1991).

103. Menner, A. & Bismarck, A. New Evidence for the Mechanism of the Pore Formation in Polymerising High Internal Phase Emulsions or Why polyHIPEs Have an Interconnected Pore Network Structure. *Macromol. Symp.* **242**, 19–24 (2006).
104. Williams, J. M. Toroidal Microstructures from Water-in-Oil Emulsions. *Langmuir* **138**, 44–49 (1988).
105. Sherrington, D. C. *et al.* Study of the formation of the open-cellular morphology of poly (styrene/divinylbenzene) polyHiPE materials by cryo-SEM. *Colloid Polym. Sci.* **274**, 592–595 (1996).
106. 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).
107. Schwab, M. G. *et al.* High surface area polyHIPEs with hierarchical pore system. *soft* **5**, 1055–1059 (2009).
108. 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).
109. Braun, D. Origins and Development of Initiation of Free Radical Polymerization Processes. *Int. J. Polym. Sci.* 2–10 (2009).
110. Barbetta, A. & Cameron, N. R. Morphology and surface area of emulsion-derived (PolyHIPE) solid foams prepared with oil-phase soluble porogenic solvents: Three-component surfactant system. *Macromolecules* **37**, 3202–3213 (2004).
111. Zhang, S. & Chen, J. PMMA based foams made via surfactant-free high internal phase emulsion templates. *Chem. Commun.* 2217–2219 (2009).
112. Hayward, A. S., Sano, N., Przyborski, S. A. & Cameron, N. R. Acrylic-Acid-Functionalized PolyHIPE Scaffolds for Use in 3D Cell Culture. *Macromol. Commun.* **34**, 1844–1849 (2013).
113. Krajnc, P., Dejan, S. & Pulko, I. Acrylic Acid Reversed PolyHIPEs. *Macromol. Rapid Commun.* **26**, 1289–1293 (2005).
114. Kovačič, S., Štefanec, D. & Krajnc, P. Highly porous open-cellular monoliths from 2-hydroxyethyl methacrylate based high internal phase emulsions (HIPEs): Preparation and void size tuning. *Macromolecules* **40**, 8056–8060 (2007).
115. Livshin, S. & Silverstein, M. S. Crystallinity in Cross-Linked Porous Polymers from High Internal Phase Emulsions. *Macromolecules* **40**, 6349–6354 (2007).
116. Hamad, F. B., Sun, T., Xiao, S. & Verpoort, F. Olefin metathesis ruthenium catalysts bearing unsymmetrical heterocyclic carbenes. *Coord. Chem. Rev.* **257**, 2274–2292 (2013).
117. Grubbs, R. H. Olefin-Metathesis Catalysts for the Preparation of Molecules and Materials (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed* **45**, 3760–3765 (2006).
118. Deleuze, H., Faivre, R. & Herroque, V. Preparation and functionalisation of emulsion-derived microcellular polymeric foams (polyHIPEs) by ring-opening metathesis polymerisation (ROMP). *Chem. Commun.* 2822–2823 (2002).
119. Mert, E. H., Slugovc, C. & Krajnc, P. Tailoring the mechanical and thermal properties of dicyclopentadiene polyHIPEs with the use of a comonomer. *Express Polym. Lett.* **9**, 344–353 (2015).
120. W. R. J. Even, D. P. Gregory, *MRS Bull.* 1994, 19, 29-33.

121. Elmes Alfred Roy, Hammond Kevin, S. & David. Porous Material and its preparation. EP 289238 (1994).
122. David, D. & Silverstein, M. S. Porous Polyurethanes Synthesized within High Internal Phase Emulsions. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **47**, 5806–5814 (2009).
123. Zhang, X. *et al.* Fabrication of porous polyurethane monoliths on strengthening interface of concentrated emulsion polymerization. *Mater. Chem. Phys.* **164**, 78–84 (2015).
124. Jeřábek, K., Pulko, I., Soukupova, K., Štefanec, D. & Krajnc, P. Porogenic solvents influence on morphology of 4-vinylbenzyl chloride based PolyHIPEs. *Macromolecules* **41**, 3543–3546 (2008).
125. Barbetta, A., Cameron, N. R. & Cooper, S. J. High internal phase emulsions (HIPEs) containing divinylbenzene and 4-vinylbenzyl chloride and the morphology of the resulting PolyHIPE materials. *Chem. Commun.* 221–222 (2000).
126. Kovačič, S. & Krajnc, P. Macroporous Monolithic Poly(4-vinylbenzyl chloride) Columns for Organic Synthesis Facilitation by In Situ Polymerization of High Internal Phase Emulsions. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **47**, 6726–6734 (2009).
127. Krajnc, P., Leber, N., Brown, J. F. & Cameron, N. R. Hydroxy-derivatised emulsion templated porous polymers (PolyHIPEs): Versatile supports for solid and solution phase organic synthesis. *React. Funct. Polym.* **66**, 81–91 (2006).
128. Krajnc, P., Stefanec, 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 A Polym. Chem.* **43**, 296–303 (2005).
129. Leber, N., Fay, J. D. B., Cameron, N. R. & Krajnc, P. 2,4,6-Trichlorophenyl Acrylate Emulsion-Templated Porous Polymers (PolyHIPEs). Morphology and Reactivity Studies. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **45**, 4043–4053 (2007).
130. Pulko, I., Kolar, M. & Krajnc, P. Atrazine removal by covalent bonding to piperazine functionalized PolyHIPEs. *Sci. Total Environ.* **386**, 114–123 (2007).
131. Barbetta, A. *et al.* Synthesis and characterization of porous glycidylmethacrylate-divinylbenzene monoliths using the high internal phase emulsion approach. *React. Funct. Polym.* **69**, 724–736 (2009).
132. 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).
133. Pulko, I., Smrekar, V., Podgornik, A. & Krajnc, P. Emulsion templated open porous membranes for protein purification. *J. Chromatogr. A* **1218**, 2396–2401 (2011).
134. 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).
135. Junkar, I. *et al.* Pressure drop characteristics of poly(high internal phase emulsion) monoliths. *J. Chromatogr. A* **1144**, 48–54 (2007).
136. Majer, J. & Krajnc, P. Amine functionalisations of glycidyl methacrylate based polyHIPE monoliths. *Macromol. Symp.* **296**, 5–10 (2010).
137. Lumelsky, Y., Lalush-Michael, I., Levenberg, S. & Silverstein, M. S. A Degradable, Porous, Emulsion-Templated Polyacrylate. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **47**, 7043–7053 (2009).
138. Barbetta, A. & Massimi, M. Enzymatic cross-linking versus radical polymerization in

- the preparation of gelatin polyHIPEs and their performance as scaffolds in the culture of hepatocytes. *Biomacromolecules* **7**, 3059–3068 (2006).
139. Barbetta, A., Dentini, M., Zannoni, E. M. & De Stefano, M. E. Tailoring the porosity and morphology of gelatin-methacrylate polyHIPE scaffolds for tissue engineering applications. *Langmuir* **21**, 12333–12341 (2005).
 140. Barbetta, A. *et al.* Scaffolds based on biopolymeric foams. *Adv. Funct. Mater.* **15**, 118–124 (2005).
 141. Grant, N. C., Cooper, A. I. & Zhang, H. Uploading and temperature-controlled release of polymeric colloids via hydrophilic emulsion-templated porous polymers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2**, 1400–1406 (2010).
 142. Christenson, E. M., Soofi, W., Holm, J. L., Cameron, N. R. & Mikos, A. G. Biodegradable fumarate-based polyHIPEs as tissue engineering scaffolds. *Biomacromolecules* **8**, 3806–3814 (2007).
 143. Kovačič, S., Jeřábek, K., Krajnc, P. & Slugovc, C. Ring opening metathesis polymerisation of emulsion templated dicyclopentadiene giving open porous materials with excellent mechanical properties. *Polym. Chem.* **3**, 325–328 (2012).
 144. Kovačič, S., Krajnc, P. & Slugovc, C. Inherently reactive polyHIPE material from dicyclopentadiene. *Chem. Commun.* **46**, 7504–7506 (2010).
 145. Benmachou, K., Deleuze, H. & Heroguez, V. Ring opening polymerisation of highly concentrated inverse emulsions to obtain microcellular foams. *React. Funct. Polym.* **55**, 211–217 (2003).
 146. Lovelady, E., Kimmins, S. D., Wu, J. & Cameron, N. R. Preparation of emulsion-templated porous polymers using thiol–ene and thiol–yne chemistry. *Polym. Chem.* **2**, 559–562 (2011).
 147. Grosse, M.-T., Lamotte, M., Birot, M. & Deleuze, H. Preparation of Microcellular Polysiloxane Monoliths. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **46**, 21–32 (2007).
 148. Maillard, B. & Mondain-Monval, O. Development of a New Ultraporous Polymer as Support in Organic Synthesis. **12**, 1877–1880 (2002).
 149. Kulygin, O. & Silverstein, M. S. Porous poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels synthesized within high internal phase emulsions. *Soft Matter* **3**, 1525 (2007).
 150. Youssef, C., Backov, R., Treguer, M., Birot, M. & Deleuze, H. Preparation of remarkably tough polyHIPE materials via polymerization of oil-in-water HIPEs involving 1-vinyl-5-aminotetrazole. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **48**, 2942–2947 (2010).
 151. Audouin, F. *et al.* Preparation, solid-state NMR, and physicochemical characterization of surprisingly tough open cell polyHIPEs derived from 1-vinyl-1,2,4-triazole oil-in-water emulsions. *Macromolecules* **44**, 4879–4886 (2011).
 152. Elmes. Porous material and its preparation. US Patent 4.985.468 (1991).
 153. Guo, C., Zhou, L. & Lv, J. Effects of expandable graphite and modified ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of wood flour-polypropylene composites. *Polym. Polym. Compos.* **21**, 449–456 (2013).
 154. Naranda, J. *et al.* Polyester type polyHIPE scaffolds with an interconnected porous structure for cartilage regeneration. *Sci. Rep.* **6**, 1–11 (2016).
 155. Sušec, M., Paljevac, M., Kotek, J. & Krajnc, P. Microcellular open porous polyester membranes from thiol-ene polymerisations of high internal phase emulsions. *Des.*

- Monomers Polym.* **19**, 577–583 (2016).
156. Palocci, C., Barbetta, A., La Grotta, A. & Dentini, M. Porous Biomaterials Obtained Using Supercritical CO₂ Water Emulsions. *Langmuir* **23**, 8243–8251 (2007).
 157. Butler, R., Davies, C. M., Hopkinson, I. & Cooper, A. I. Emulsion templating using supercritical fluid emulsions. *Adv. Mater.* **13**, 1459–1463 (2001).
 158. Tan, B., Lee, J. Y. & Cooper, A. I. Synthesis of emulsion-templated poly(acrylamide) using CO₂ in water emulsions and poly(vinyl acetate) based block copolymer surfactants. *Macromolecules* **40**, 1945–1954 (2007).
 159. Butler, R., Hopkinson, I. & Cooper, A. I. Synthesis of Porous Emulsion-Templated Polymers Using High Internal Phase CO₂ in Water Emulsions. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 14473–14481 (2003).
 160. Cameron, N. R. & Sherrington, D. C. Synthesis and characterization of poly(aryl ether sulfone) PolyHIPE materials. *Macromolecules* **30**, 5860–5869 (1997).
 161. Hariri, K., Akhrass, S. Al, Delaite, C. & Moireau, P. Polymerizable oil-in-oil emulsions: poly(vinyl pyrrolidone) dispersions in reactive PDMS medium. *Polym. Int.* **56**, 1200–1205 (2007).
 162. Krajnc, P. & Jer, K. Responsive Poly (acrylic acid) and Poly (N-isopropylacrylamide) Monoliths by High Internal Phase Emulsion (HIPE) Templating. *Macromol. Chem. an* **212**, 2151–2158 (2011).
 163. Gitli, T. & Silverstein, M. S. Bicontinuous hydrogel–hydrophobic polymer systems through emulsion templated simultaneous polymerizations. *Soft Matter* **4**, 2475 (2008).
 164. Ruckenstein, E. & Sun, F. Optimization of the mechanical properties of polymeric composite membranes prepared via emulsion pathways. *J. Memb. Sci.* **81**, 191–201 (1993).
 165. Park, J. S. & Ruckenstein, E. Selective permeation through hydrophobic hydrophilic membranes. *J. Appl. Polym. Sci.* **38**, 453–461 (1989).
 166. Ruckenstein, E. & Park, J. S. The separation of water-ethanol mixtures by pervaporation through hydrophilic-hydrophobic composite membranes. *J. Appl. Polym. Sci.* **40**, 213–220 (1990).
 167. Sun, F. & Ruckenstein, E. Separation of water-ethanol mixtures by pervaporation through composite membranes prepared by concentrated emulsion polymerization: Improvement of the permeation rate with a porogen. *J. Memb. Sci.* **85**, 59–69 (1993).
 168. Sherrington. Substrate and process for making a sub-strate. US Patent 4.965.289 (1990).
 169. Young. High efficiency absorbent articles for incontinence management. US Patent 5.147.345 (1992).
 170. Ottens, M., Leene, G., Beenackers, A., Cameron, N. & Sherrington, D. PolyHipe: A New Polymeric Support for Heterogeneous Catalytic Reactions: Kinetics of Hydration of Cyclohexene in Two- and Three-Phase Systems over a Strongly Acidic Sulfonated PolyHipe. *Ind. Eng. Chem. Res.* **39**, 259–266 (2000).
 171. Zhao, C., Danish, E., Cameron, N. R. & Katakly, R. Emulsion-templated porous materials (PolyHIPEs) for selective ion and molecular recognition and transport : applications in electrochemical sensing. *J. Mater. Chem.* **17**, 2446 (2007).
 172. Moine, L., Deleuze, H. & Maillard, B. Preparation of high loading PolyHIPE monoliths as scavengers for organic chemistry. *Tetrahedron Lett.* **44**, 7813–7816

- (2003).
173. Mercier, A., Deleuze, H. & Mondain-Monval, O. Thiol addition to the pendant vinylbenzene groups of (vinyl)polystyrene polyHIPE via a batch and a cross-flow method. *Macromol. Chem. Phys.* **202**, 2672–2680 (2001).
 174. Bhungara, Z. Polyhipe foam materials as filtration media. *Filtr. Sep.* **32**, 245–251 (1995).
 175. Tunc, Y., Golgelioglu, C., Hasirci, N., Ulubrayram, K. & Tuncel, A. Acrylic-based high internal phase emulsion polymeric monolith for capillary electrochromatography. *J. Chromatogr. A* **1217**, 1654–1659 (2010).
 176. Busby, W., Cameron, N. R. & Jahoda, C. Tissue engineering matrixes by emulsion templating. *Polym. Int.* **51**, 871–881 (2002).
 177. Hayman, M. W., Smith, K. H., Cameron, N. R. & Przyborski, S. A. Growth of human stem cell-derived neurons on solid three-dimensional polymers. *J. Biochem. Biophys. Methods* **62**, 231–240 (2005).
 178. Tai, H., Sergienko, A. & Silverstein, M. S. Organic-inorganic networks in foams from high internal phase emulsion polymerizations. *Polymer (Guildf)*. **42**, 4473–4482 (2001).
 179. Akay, G., Birch, M. A. & Bokhari, M. A. Microcellular polyHIPE polymer supports osteoblast growth and bone formation in vitro. *Biomaterials* **25**, 3991–4000 (2004).
 180. Busby, W., Cameron, N. R. & Jahoda, C. Emulsion-derived foams (PolyHIPEs) containing poly(ϵ -caprolactone) as matrixes for tissue engineering. *Biomacromolecules* **2**, 154–164 (2001).
 181. C Brosse, L. F., Soutif, J.-C. & Brosse, J. S. J. Synthèse de polyuréthanes utilisables pour des techniques de microencapsulation-Synthèse de polyuréthanes linéaires. *Eur. polym. J* **31**, 931–936 (1995).
 182. O. Lépine, M. Birot, H. D. Elaboration of Open-Cell Microcellular Nanocomposites. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **45**, 4193–4203 (2007).
 183. O. Bayer, H. Rinke, W. Siefken, L. Orthner, and H. S. DRP 728981. *Chem. Zbl* **2**, 1796 (1940).
 184. Javni, I., Zhang, W. & Petrović, Z. S. Effect of different isocyanates on the properties of soy-based polyurethanes. *J. Appl. Polym. Sci.* **88**, 2912–2916 (2003).
 185. Fox, M. A. & KWitesell, J. *Organic chemistry*. (James and Barlett Publishers, 1947).
 186. Ni, H., Nash, H. A., Worden, J. G. & Soucek, M. D. Effect of catalysts on the reaction of an aliphatic isocyanate and water. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **40**, 1677–1688 (2002).
 187. Tiarks, F., Landfester, K. & Antonietti, M. One-step preparation of polyurethane dispersions by miniemulsion polyaddition. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **39**, 2520–2524 (2001).
 188. Christian, D. & Fitremann, J. Preparation of amphiphilic sucrose carbamates by reaction with alkyl isocyanates in water–alcohol mixtures. *Tetrahedron Lett.* **45**, 583–586 (2004).
 189. Van Maris, R., Tamano, Y., Yoshimura, H. & Gay, K. M. Polyurethane catalysis by tertiary amines. *J. Cell. Plast.* **41**, 305–322 (2005).
 190. PJ Flory. Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 2178 (1952).

191. Kricheldorf, H. R., Bornhorst, K. & Schwarz, G. Multicyclic Polyesters by Polycondensation of Ethoxylated Pentaerythritol with Dicarboxylic Acid Dichlorides. *Macromol Chem Phys* **208**, 2463–2469 (2007).
192. Khatun, S., Khan, A. M. & Rahman, M. Z. Isolation of aleuritic acid with the treatment of different percentages of sodium hydroxide solution from local varieties of lac. *Bangladesh Res. Publ. J.* **9**, 39–43 (2013).
193. Zahurul, M. & Faruq, O. Chemical investigation on thermally polymerized aleuritic acid. *J. Bangladesh Acad. Sci.* **24**, 171–177 (2000).
194. Michell, R. H. Inositol derivatives: evolution and functions. *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **9**, 151–161 (2008).
195. Vallurua, R. & Ende, W. Van den. Myo-inositol and beyond – Emerging networks under stress. *Plant Sci.* **181**, 387–400 (2011).
196. 'Portail de la chimie organique' [en ligne]. <http://www.organic-chemistry.org/prog/peo/> consulté le 05/01/2018.
197. Cameron, N. R. & Sherrington, D. C. High Internal Phase Emulsions (HIPEs) Structure, Properties and Use in Polymer Preparation. *Adv. Polym. Sci.* **126**, 163–214 (1996).
198. Barby, D. & Haq, Z. European Patent. 0.060.138 (1982).
199. Hostettler, F. & Cox, E. Organotin Compounds in Isocyanate Reactions. Catalysts for Urethane Technology. *Ind eng chem* **52**, 609 (1960).
200. Houghton, R. & Mulvaney, A. Mechanism of tin(IV)-catalysed urethane formation. *J organomet chem* **518**, 21–27 (1996).
201. Zabrodin, V., Nesterov, O. & Entelis, S. -. *Kinet Katal* **11**, 1060 (1970).
202. Renard, J. Elaboration, microstructure et comportement des matériaux composites à matrice polymère) Chapitre 1 : Introduction, Lavoisier. (2005).
203. Silverstein, M. S. Progress in Polymer Science PolyHIPEs: Recent advances in emulsion-templated porous polymers. *Prog. Polym. Sci.* **39**, 199–234 (2014).
204. Pornsri Pakeyangkoon Rathanawan Magaraphan, P. M. & Nithitanakul, M. Polymeric Foam via Polymerized High Internal Phase Emulsion Filled with Organo-Modified Bentonite. *J. Appl. Polym. Sci.* **111**, 3041–3048 (2009).
205. Hermant, M.-C. & Klumperman, B. Conductive Pickering-poly(high internal phase emulsion) composite foams prepared with low loadings of single-walled carbon nanotubes. *Chem. Commun.* 2738 (2009). doi:10.1039/b820638d
206. Hermant, M.-C., Verhulst, M. & Klumperman, B. The incorporation of single-walled carbon nanotubes into polymerized high internal phase emulsions to create conductive foams with a low percolation threshold. *Compos. Sci. Technol.* **69**, 656–662 (2009).
207. Menner, A., Powell, R. & Bismarck, A. A new route to carbon black filled polyHIPEs. *Soft Matter* **2**, 337 (2006).
208. [En ligne] <http://www.metaflake.com/pdfs/pis/PIS-MBA9-15MO.pdf>.
209. Salvétat, J.-P. & Poulin, P. Renfort mécanique des composites par les nanotubes de carbone. *Tech. l'ingénieur* (2007).
210. [en ligne]. <http://www.thinkstockphotos.fr/image/photo-carbon-nanotube-on-white-background/466320283> consulté le 22/12/2017.
211. Gurevitch, I. & Silverstein, M. S. Polymerized pickering HIPEs: Effects of synthesis parameters on porous structure. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **48**, 1516–1525

- (2010).
212. Menner, A., Verdejo, R., Shaffer, M. & Bismarck, A. Particle-stabilized surfactant-free medium internal phase emulsions as templates for porous nanocomposite materials: Poly-pickering-foams. *Langmuir* **23**, 2398–2403 (2007).
 213. [En ligne] https://www.wacker.com/cms/en/products/brands_2/hdk/hdk.jsp.
 214. Li, X. *et al.* Porous TiO₂ materials through pickering high-internal phase emulsion templating. *Langmuir* **30**, 2676–2683 (2014).
 215. Ovadia, M. & Silverstein, M. S. High porosity responsive hydrogel copolymers from emulsion templating. *Polym. Int.* **65**, 280–289 (2016).
 216. Pahovnik, D., Majer, J., Žagar, E. & Kovačič, S. Synthesis of hydrogel polyHIPEs from functionalized glycidyl methacrylate. *Polym. Chem.* **7**, 5132–5138 (2016).
 217. Corcione, C. & Frigione, M. Characterization of nanocomposites by thermal analysis. *Materials (Basel)*. **5**, 2960–2980 (2012).
 218. Faber, K.; Riva, F. Enzyme-Catalyzed Irreversible Acyl Transfer. *Synthesis (Stuttg)*. **10**, 895–910 (1992).
 219. Uyama, H; Kobayashi, S. Enzymatic Synthesis of Polyesters via Polycondensation. *Adv. Polym. Sci* **194**, 133–158 (2006).
 220. Husar, B., Heller, C., Schwentenwein, M. & Mautner, A. Biomaterials Based on Low Cytotoxic Vinyl Esters for BoneReplacement Application. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **49**, 49297–4934 (2011).
 221. Murray, R. & Lincoln, D. New catalytic route to vinyl esters. *Catal. Today* **13**, 93–102 (1992).
 222. Heller, C. *et al.* Vinyl Esters: Low Cytotoxicity Monomers for the Fabrication of Biocompatible 3D Scaffolds by Lithography Based Additive Manufacturing. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **47**, 6941–6954 (2009).
 223. Waller, F. J. In: Kosak, J. R.; Johnson, T. A. Eds. *Catalysis of Organic Reactions*, M. Dekker: NY 1994, p 397.
 224. Swern, D. & Jordan, E. F. Vinyl Laurate and other vinyl esters. *org synth* **30**, 106 (1950).
 225. Bernhoft, R.-A. Mercury Toxicity and Treatment: A Review of the Literature. *J. Env. Pub. Heal.* 1–10 (2012).
 226. [En ligne] <http://www.mercuryconvention.org/>.
 227. Sabel, A., Smidt, J., Jira, R. & Prigge, H. Der durch Salze der Platinmetalle katalysierte Austausch von Vinyl und anderen ungesättigten Gruppen zwischen Estern und Carbonsauren. *Chem. Ber* **102**, 2939–2950 (1969).
 228. Rashidi-Ranjbar, P. & Piri, F. Synthesis of Aromatic Vinyl Esters by Exchange Reaction Catalyzed with Pd(II). *Macromolecules* **4**, 135–138 (1999).
 229. Ziriakus, J. *et al.* Ziriakus, J.; Zimmermann, T. K.; Pothig, A.; Drees, M.; Haslinger, S.; Jantke, D.; Kuhn, F. E. *Adv. Synth. Catal.* 2013, 355, 2845. *Adv. Synth. Catal* **355**, 2845–2859 (2013).
 230. Nakagawa, H., Y Okimoto, Y., Sakaguchi, S. & Ishii, Y. Synthesis of enol and vinyl esters catalyzed by an iridium complex. *Tetrahedron Lett* **44**, (2003).
 231. Nüchter, M., Ondruschka, B., Bonrath, W. & Gum, A. Microwave assisted synthesis – a critical technology overview. *Green Chem.* **6**, 128–141 (2004).

232. Aupoix, A., Pégot, B. & Vo-Thanh, G. Synthesis of imidazolium and pyridinium-based ionic liquids and application of 1-alkyl-3-methylimidazolium salts as pre-catalysts for the benzoin condensation using solvent-free and microwave activation. *Tetrahedron* **66**, 1352–1356 (2010).
233. Young, D. D., Nichols, J., Kelly, R. M. & Deiters, A. Microwave activation of enzymatic catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 10048–10049 (2008).
234. Wiesbrock, F., Hoogenboom, R. & Schubert, U. S. Microwave-assisted polymer synthesis: State-of-the-art and future perspectives. *Macromol. Rapid Commun.* **25**, 1739–1764 (2004).
235. Majetich, G. & Hicks, R. Applications of microwave-accelerated organic synthesis. *Radiat. Phys. Chem.* **45**, 567–579 (1995).
236. Nick, F., Azna, R., Sainz, D., Muller, G. & Demoncau, A. Novel, Highly Efficient and Selective Ruthenium Catalysts for the Synthesis of Vinyl Esters from Carboxylic Acids and Alkynes. *Eur. J. Org. Chem.* **29**, 5020–5027 (2009).
237. Whitnah, G. R., Borgeson, W. C. & Henjum, H. E. US Patent. (1964).
238. Ketterling, A., Lisitsyn, A. S., Nosov, A. V & Likholobov, V. A. Carboxylic acid transvinylolation as catalysed by complexes of palladium acetate with phenanthroline-like ligands. *Appl. Cat* **66**, 123–132 (1990).
239. Szabo, Z.-G. *Kinetic characterization of complex reaction systems*. (Elsevier, 1969).
240. Kamble, S. *et al.* Kinetic modeling and optimization of operating parameters for transvinylolation of lauric acid. *Int. J. Chem. Kinet* **44**, 624 (2012).
241. Ziriakus, J. *et al.* Ruthenium-catalyzed transvinylolation - New insights. *Adv. Synth. Catal.* **355**, 2845–2859 (2013).
242. Nakagawa, H., Okimoto, Y., Sakaguchi, S. & Ishii, Y. Synthesis of enol and vinyl esters catalyzed by an iridium complex. *Tetrahedron Lett.* **44**, 103–106 (2003).
243. Pascual, A., Sardon, H., Veloso, A., Ruipérez, F. & Mecerreyes, D. Organocatalyzed synthesis of aliphatic polyesters from ethylene brassylate: A cheap and renewable macrolactone. *ACS Macro Lett.* **3**, 849–853 (2014).
244. KOBAYASHI, S. Lipase-catalyzed polyester synthesis – A green polymer chemistry. *Proc. Japan Acad. Ser. B* **86**, 338–365 (2010).
245. Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. *John Wiley sons New York* **11**, (1994).
246. Sola, I. *et al.* Multigram synthesis and in Vivo efficacy studies of a novel multitarget anti-alzheimer's compound. *Molecules* **20**, 4492–4515 (2015).
247. Russo, V., Allen, J. & Ball, Z. T. Synthesis and isotopic labeling of a naturally occurring alkyl-thiadiamondoid. *Chem. Commun.* 595–596 (2009).
248. Newkome, G. R., Nayak, A., Behera, R. K., Moorefield, C. N. & Baker, G. R. Cascade Polymers: Synthesis and Characterization of Four-Directional Spherical Dendritic Macromolecules Based on Adamantane. *J. Org. Chem.* **57**, 358–362 (1992).
249. Pannier, N. & Maison, W. Rigid C3-symmetric scaffolds based on adamantane. *European J. Org. Chem.* 1278–1284 (2008).
250. Roux, C. Le & Dubac, J. Bismuth (III) Chloride and Triflate : Novel Catalysts for Acylation and Sulfonation Reactions. Survey and Mechanistic Aspects. *Synlett* **2**, 181–200 (2002).
251. Shibata, Y. & Takasu, A. Synthesis of Polyester Having Pendent Hydroxyl Groups via

- Regioselective Dehydration Polycondensations of Dicarboxylic Acids and Diols by Low Temperature Polycondensation. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **47**, 5747 (2009).
252. Maegawa, Y. *et al.* Additive effect of N-heteroaromatics on transesterification catalyzed by tetranuclear zinc cluster. *ACS Catal.* **1**, 1178–1182 (2011).
 253. Pratt, R., Lohmeijer, B., Long, D., Waymouth, R. & Hedrick, J. Triazabicyclodecene : A Simple Bifunctional Organocatalyst for Acyl Transfer and Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters Triazabicyclodecene : A Simple Bifunctional Organocatalyst for Acyl Transfer and Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 4556–4557 (2006).
 254. Kumar, M., Bagchi, S. & Sharma, A. The first vinyl acetate mediated organocatalytic transesterification of phenols: a step towards sustainability. *New J. Chem.* **39**, 8329–8336 (2015).
 255. Haszeldine, R. & Kidd, J. Perfluoroalkyl derivatives of sulphur. Part I. Trifluoromethanesulphonic acid. *J. Chem. Soc.* 4228–4232 (1954).
 256. Worsmer, U. & Nir, I. *The chemistry of Organic Arsenic Antimony and Bismuth Compounds.* (1994).
 257. Buzin, P., Lahcini, M., Schwarz, G. & Kricheldorf, H. R. Aliphatic polyesters by bismuth triflate-catalyzed polycondensations of dicarboxylic acids and aliphatic diols. *Macromolecules* **41**, 8491–8495 (2008).
 258. Garaleh, M., Lahcini, M., Kricheldorf, H. & Weidner, S. Syntheses of Aliphatic Polyesters Catalyzed by Lanthanide Triflates. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **47**, 170 (2009).
 259. Ohshima, T. Development of Tetranuclear Zinc Cluster-Catalyzed Environmentally Friendly Reactions and Mechanistic Studies. *Chem. Pharm. Bull* **64**, 523–539 (2016).
 260. Iwasaki, T., Maegawa, Y., Hayashi, Y., Ohshima, T. & Mashima, K. A simple general and highly chemoselective acetylation of alcohols using ethyl acetate as the acetyl donor catalyzed by a tetranuclear zinc cluster. *Synlett* 1659–1663 (2009).
 261. Kumar, M., Bagchi, S. & Sharma, A. The first vinyl acetate mediated organocatalytic transesterification of phenols: a step towards sustainability. *New J. Chem.* 19–22 (2015). doi:10.1039/C5NJ01436K
 262. McKay, A. F. & Kreling, M.-E. Preparation of TBD. *Can J Chem* **35**, 1438 (1957).
 263. Kaljurand, I. *et al.* Extension of the self-consistent spectrophotometric basicity scale in acetonitrile to a full span of 28 pKa units: Unification of different basicity scales. *J. Org. Chem.* **70**, 1019–1028 (2005).
 264. Ishikawa, T. *Superbases for Organic Synthesis.* (Wiley, 2009).
 265. Schuchardt, U., Vargas, R. M. & Gelbard, G. Alkylguanidines as catalysts for the transesterification of rapeseed oil. *J. Mol. Catal. A. Chem.* **99**, 65–70 (1995).
 266. McManis, G. Infrared Absorption Spectra of Vinyl Esters of Carboxylic Acids. *Appl. Spectrosc.* **24**, 495–498 (1970).
 267. Mazouzi-Sennour, N. & Henry, F. Microwave-Assisted Polyesterification Process in Bulk and Aqueous Media. *Int. J. Org. Chem.* **4**, 16–23 (2014).
 268. Jiang, Q., Menner, A. & Bismarck, A. One-pot synthesis of supported hydrogel membranes via emulsion templating. *React. Funct. Polym.* **114**, 104–109 (2017).
 269. Martijn A. J. Veld, Anja R. A. Palmans, E. W. M. Selective polymerization of

- functional monomers with Novozym 435. *J. Polym. Sci. Part a-Polymer Chem.* **47**, 4289–4301 (2009).
270. Okamoto, S., Onoue, S., Kobayashi, M. & Sudo, A. Rigid Triol and Diol with Adamantane-like Core Derived from Naturally Occurring myo -Inositol and their Polyaddition with Diisocyanates. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **52**, 3498–3505 (2014).
 271. Stephenson, T., Morehouse, S., Powell, R., Heffer, J. P. & Wilkinson, G. Carboxylates of palladium, platinum, and rhodium, and their adducts. *Chem. Soc* **0**, 3632–3640 (1965).
 272. Bertz, S. H. Tetramethyl 3,7-Dihydroxybicyclo[3.3.1]nona-2,6-diene-2,4,6,8-tetracarboxylate: A Useful Companion to Meerwein's Ester. Topological Analysis of Bicyclo[3.3.1]nonane Synthesis. *J. Org. Chem.* **50**, 3585–3592 (1985).
 273. Haldar, J., Kondaiah, P. & Bhattacharya, S. Synthesis and antibacterial properties of novel hydrolyzable cationic amphiphiles. Incorporation of multiple head groups leads to impressive antibacterial activity. *J. Med. Chem.* **48**, 3823–3831 (2005).
 274. Camerano, J. a., Casado, M. a., Ciriano, M. a., Lahoz, F. J. & Oro, L. a. A trithiol protio-ligand and its fixation to the periphery of a carbosilane dendrimer as scaffolds for polynuclear rhodium and iridium complexes and metallodendrimers. *Organometallics* **24**, 5147–5156 (2005).

