



**HAL**  
open science

# Elaboration et caractérisation de matériaux polymères poreux modèles à base d'émulsions contrôlées

Ceglia Gaétane

► **To cite this version:**

Ceglia Gaétane. Elaboration et caractérisation de matériaux polymères poreux modèles à base d'émulsions contrôlées. Polymères. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2001. Français. NNT: . tel-00731266

**HAL Id: tel-00731266**

**<https://theses.hal.science/tel-00731266v1>**

Submitted on 12 Sep 2012

**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.

N° d'ordre : 4462

# THÈSE

PRÉSENTÉE A

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1**

École doctorale des sciences chimiques

Par **Gaétane CEGLIA**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

Spécialité : Physico-Chimie de la Matière Condensée

\*\*\*\*\*

## **Elaboration et caractérisation de matériaux polymères poreux modèles à base d'émulsions contrôlées**

\*\*\*\*\*

Soutenance prévue le : 20 décembre 2011

Devant la commission d'examen formée de :

M. BENYAHIA Lazhar  
M. LEQUEUX François  
M. CABANE Bernard  
M. RICHETTI Philippe  
Mlle SCHMITT Véronique  
M. MONDAIN-MONVAL Olivier

Professeur - Université du Maine  
Directeur de Recherche - CNRS  
Directeur de Recherche émérite- CNRS  
Directeur de Recherche - CNRS  
Directeur de Recherche - CNRS  
Professeur - Université de Bordeaux 1

Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Directeur de thèse  
Directeur de thèse



## Remerciements

Cette thèse a été effectuée au Centre de Recherche Paul Pascal et consistait à formuler et à caractériser des matériaux poreux à partir d'émulsions calibrées. Je tiens à remercier en premier lieu M. Philippe Richetti, directeur de cette unité, pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire et fait bénéficier de très bonnes conditions de travail. Je le remercie de plus d'avoir accepté de présider mon jury.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à M. François Lequeux et M. Lazhar Benyahia qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ce mémoire, ainsi qu'à M. Bernard Cabane qui a accepté d'en être l'examineur.

Mes remerciements s'adressent plus particulièrement à Mlle Véronique Schmitt et M. Mondain-Monval Olivier pour avoir encadré ce travail au CRPP, avec beaucoup de compétences, d'enthousiasme et pour s'être rendus disponibles quand cela était nécessaire.

L'aventure a commencé par mon stage de Master 2, cela m'a permis de me familiariser avec mon sujet de doctorat dans lequel j'ai pu me sentir à l'aise.

Olivier : ton soutien, ton aide et ta réactivité à la rédaction m'ont facilité cette expérience si spéciale. Il nous est arrivé de nous disputer, je n'ai pas toujours été facile mais heureusement tu es une personne magnanime, une grande qualité humaine sur laquelle j'essaie de prendre exemple. Merci de m'avoir appris cela.

Véronique : j'ai beaucoup apprécié tes encouragements et ta disponibilité. Nos discussions tout au long de ma thèse ont été un réconfort dans les moments de doute. Tes qualités humaines font de la personne que tu es une belle personne.

Je ne trouve pas assez de mots pour exprimer tous mes sentiments à votre égard. Je vous suis infiniment reconnaissante de tout ce que vous m'avez apporté et de tout ce que nous avons partagé.

Mon sujet de doctorat s'est inscrit dans le projet LISTRAC dont M. Philippe Viot en était le coordinateur. Merci de m'avoir ouvert les portes de ton laboratoire (I2M) afin que je puisse effectuer mes expériences de mécanique. Merci également à M. Christophe Lemaire pour l'usage des matériaux et à M. Jean-Luc Barrou pour la mise en place de la caméra pour filmer la compression de mes matériaux. Ce projet impliquait également d'autres laboratoires aux compétences diverses et complémentaires. Ainsi, j'exprime toute ma gratitude à M. Dominique Bernard (ICMCB) et M. Ali Chirazi (cellule TOMOMAT) pour votre efficacité, votre réactivité et votre savoir-faire. L'analyse des images de microscopie électronique à transmission a pu être réalisée grâce à votre grande compétence dans le domaine de l'imagerie. Les 48h passées en votre compagnie en Suisse pour la visualisation de mes mousses solides ont été une expérience extraordinaire et m'ont laissé un souvenir impérissable. M. Michel Dumon et M. José Reglerio (LCPO) ont également fait partis de l'aventure. Merci pour votre implication, marquée par votre présence durant ma soutenance. Des discussions très enrichissantes se sont concrétisées par une collaboration au cours de mon doctorat. Je suis ainsi reconnaissante à M. Hervé Deleuze et M. Marc Birot (ISM) de s'être impliqué pour la réalisation de matériaux à base d'émulsions directes, ce qui a apporté une plus-value scientifique à mon sujet. Je vous remercie pour votre générosité et pour les mesures de porosimétrie à intrusion de mercure.

Plusieurs personnes du laboratoire ont participé à la bonne réalisation de mes travaux et je profite de ces remerciements pour leur exprimer toute ma reconnaissance. Tout d'abord, Mme Isabelle Ly pour ton savoir-faire et ta détermination pour les coupes de mes matériaux en vue de les caractériser par microscopie électronique à transmission. Je te souhaite tout le bonheur du monde avec

ta belle et grande famille. Les émulsions de Pickering stabilisées par des nanotubes de carbone ont pu être réalisées grâce à l'apport de M. Jean-Paul Salvetat. Tu es une personne très agréable qui m'a également formé au MET. M. Assan Saadaoui pour ta grande patience en AFM. Et Gilles Sigaud pour m'avoir offert la possibilité de goûter aux joies de l'enseignement. Ce fût très plaisant d'avoir partager cette expérience avec toi. J'ai eu également la chance de pouvoir encadrer plusieurs stagiaires. Je tiens à remercier plus particulièrement Mlle Emeline Nunes et M. Kevin Roos avec lesquels il fût fort sympathique de travailler. J'ai pris énormément de plaisir à vous superviser.

J'ai eu une chance extraordinaire d'avoir partagé mon bureau avec deux acolytes : Mélanie Ferrié et Damien Habouzit.

Mélanie, nous nous sommes connue dès le début de notre stage et nous avons tout de suite accroché. Même si nos chemins se sont parfois écartés, ta convivialité, ta bonne humeur et ton amitié ne t'ont jamais fait défaut. J'ai passé des moments très agréables en ta compagnie.

Damien, tu es arrivé pour mon plus grand bonheur un peu plus tard et ta présence a égayé mes journées. Tu as supporté avec tact de nombreuses discussions de filles. Tu as de grandes valeurs morales et tu es une personne rare et admirable. Tu es devenu rapidement plus qu'un collègue et je sais que tes choix de vie te combleront puisqu'«on est les meilleurs ».

Vous êtes deux amis dont l'aventure ne s'arrêtera pas de sitôt, j'en suis persuadée. Je vous souhaite à tous les deux une belle vie.

Je tiens à remercier du fond du cœur M. Ahmed Bentaïed, une personne qui, si vous avez le bonheur de croiser son chemin ne vous laissera pas indifférent. Ton grand cœur, ta gentillesse et surtout ton courage à me titiller méritent bien une jolie révérence. Je ne pourrais écrire ces remerciements en oubliant Manu, Marie P., Emilie P., Andie, les collègues du midi et d'anciens comme Mat, Doudou, Le Viêt, Jeff, Séb et Olivier C. pour leur bonne humeur, les discussions non-scientifiques et les moments partagés en dehors du laboratoire. Je n'oublie pas non plus Philippe Barbotteau, sans ses talents, je n'aurais plus de talons (quoique, la chaussure n'a pas tenu très longtemps) et le personnel administratif grâce auquel l'environnement de travail fût convivial. D'une manière générale, toutes les personnes du CRPP ayant contribué de près ou de loin à la bonne ambiance générale qui régnait au laboratoire.

D'après Hervé Lauwick, « *Un ami, c'est quelqu'un qui vous connaît bien et qui vous aime quand même* », j'ai la chance de compter parmi eux, Flavie Sarrazin, une personne exceptionnelle, certains que je cite précédemment et d'autres dont je tairais les noms parce qu'il y a peu de chance qu'ils lisent ce manuscrit.

Je ne peux que conclure en remerciant ma famille que j'aime tant. Mes deux sœurs adorées, Maïté, Floflo et Michel (qui n'est pas ma sœur), mes parents chéris pour avoir fait ce que je suis devenue, de m'en avoir donné les moyens, pour leurs encouragements, leur présence, leur dévouement et leur Amour. A ma famille Ceglia d'une manière générale. En écrivant ces remerciements, je ne peux m'empêcher d'avoir une forte pensée pour les personnes de ma famille parties trop tôt : A mon tonton Giovanni et à mon grand-père Matteo.

Je choisis cet instant et saisi l'opportunité pour honorer plus particulièrement ma maman. Je terminerais donc par deux citations de Joseph Alphonse (1814) : « *Le bonheur d'une famille dépend toujours de la bonne éducation des enfants [qui est] la plus noble et la plus honorable de toute les fonctions* ».

Merci Maman, je suis heureuse.

---

---

# Table des matières

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 : CONTEXTE – ETAT DE L’ART.....</b>	<b>7</b>
<b>I- Concepts généraux sur les émulsions.....</b>	<b>9</b>
<b>1- Définition d’une émulsion .....</b>	<b>9</b>
<b>2- La tension interfaciale <math>\gamma_{int}</math>.....</b>	<b>11</b>
<b>3- Film liquide et pression de disjonction.....</b>	<b>12</b>
<b>4- Adsorption de tensio-actifs aux interfaces et les règles empiriques de formulation .....</b>	<b>13</b>
4.1- Évolution de la tension interfaciale aux interfaces avec la concentration de tensio-actif .....	13
4.2- Notion de courbure spontanée.....	14
4.3- Règle empirique de formulation : relation avec la courbure spontanée du tensio-actif et notion de balance hydrophile-lipophile .....	15
<b>5- Propriétés mécaniques des interfaces.....</b>	<b>19</b>
<b>6- L’effet Marangoni et son influence sur la stabilité des films.....</b>	<b>20</b>
<b>7- Fabrication d’émulsions stabilisées par des petites molécules .....</b>	<b>21</b>
<b>8- Etat de l’art sur les PolyHIPES .....</b>	<b>26</b>
8.1- Formation d’un HIPE à cellules ouvertes .....	27
8.2- Contrôle de la morphologie.....	28
8.3- Contrôle des propriétés mécaniques et thermiques .....	29
<b>II- Mécanique des mousses solides.....</b>	<b>30</b>
<b>1- Rappels généraux de mécanique.....</b>	<b>30</b>
1.2- Déformations particulières .....	32
1.3- Flambage.....	35
<b>2- Quelques comportements typiques de mousses sous compression .....</b>	<b>36</b>
2.1- Comportement de type élastique .....	36
2.2- Comportement de type élastique-plastique .....	38
2.3- Comportement de type élastique-fragile .....	38
<b>3- Propriétés mécaniques de mousses en compression : modèle de Gibson et d’Ashby.....</b>	<b>39</b>
3.1- Cellule de base du modèle.....	39
3.2- Densité relative .....	40
3.4- Réponse non-linéaire et densification .....	46
3.5- Dissipation d’énergie dans une mousse .....	52
<b>4- Confrontation des résultats expérimentaux et du modèle de Gibson et d’Ashby : effet de la taille des cellules sur les propriétés mécaniques .....</b>	<b>54</b>
<b>Références : .....</b>	<b>57</b>

<b>CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES</b> .....	<b>60</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>62</b>
<b>I- Fabrication des matériaux poreux modèles</b> .....	<b>62</b>
<b>1- Elaboration des émulsions calibrées</b> .....	<b>62</b>
1.1- Emulsification.....	62
1.2- Composés chimiques principaux de la réaction .....	63
1.3- Systèmes étudiés .....	65
- Emulsions Inverses .....	65
- Emulsions Directes .....	66
<b>2- Polymérisation</b> .....	<b>68</b>
2.1- Mécanismes généraux de la réaction de polymérisation radicalaire .....	68
2.2- Réticulation .....	70
<b>3- Lavages</b> .....	<b>71</b>
<b>II- Techniques d'observations et de caractérisations structurales</b> .....	<b>73</b>
<b>1- Caractérisation des émulsions</b> .....	<b>73</b>
1.1- Microscopie optique.....	73
1.2- Détermination de la distribution de taille par diffusion statique de la lumière : granulométrie laser....	73
<b>2- Caractérisations des matériaux</b> .....	<b>76</b>
2.1- Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	76
2.2- Microscopie Electronique à Transmission (MET) .....	77
2.3- Porosimétrie à intrusion de mercure.....	77
2.4- Adsorption-désorption d'azote.....	79
2.5- Rayons X et tomographie.....	79
<b>III- Caractérisation mécanique</b> .....	<b>81</b>
<b>Références :</b> .....	<b>83</b>

**CHAPITRE 3 : STRUCTURES ET ELASTICITE DE MOUSSES CALIBREES A BASE DE POLYSTYRENE**..... **84**

<b>Introduction</b> .....	<b>86</b>
<b>I- De l'émulsion initiale au monolithe</b> .....	<b>86</b>
<b>II- Analyses structurales des monolithes : comparaison émulsions-matériaux poreux</b> .....	<b>88</b>
<b>1- Corrélacion taille des gouttes d'émulsions - taille des cellules du matériau final</b> .....	<b>88</b>
<b>2- Corrélacions taille des interconnexions - porosité - taille des cellules</b> .....	<b>92</b>
<b>3- Conclusion sur les caractérisations structurales</b> .....	<b>101</b>
<b>III- Propriétés mécaniques linéaires des matériaux en compression</b> .....	<b>102</b>
<b>1- Influence de la taille des cellules des matériaux sur le module de compression</b> .....	<b>104</b>
<b>2- Influence de la porosité sur le module de compression</b> .....	<b>105</b>
<b>3- Généralisation des phénomènes de dépendance observés</b> .....	<b>107</b>

<b>IV- Origine de la divergence entre expérience et modèle de Gibson et d'Ashby .....</b>	<b>108</b>
<b>1- Hypothèse : les parois des mousses solides sont hétérogènes .....</b>	<b>109</b>
<b>2- Analyses d'images des clichés de MET .....</b>	<b>110</b>
<b>V- Construction d'un modèle pour décrire le comportement mécanique .....</b>	<b>113</b>
<b>1-Modèle macroscopique .....</b>	<b>113</b>
1.1- Présentation du modèle .....	113
1.2- Détermination de la loi de mélange.....	115
1.3- Comparaison avec les données expérimentales.....	117
1.4- Discussion .....	119
<b>2- Modèle analytique.....</b>	<b>127</b>
<b>VI- Conclusion .....</b>	<b>132</b>
<b>Références.....</b>	<b>133</b>

**CHAPITRE 4 : COMPORTEMENT MECANIQUE NON LINEAIRE DES MOUSSES DE POLYSTYRENE..... 134**

**Introduction .....** 136

**I- Analyse de la partie linéaire : contrainte et déformation seuil..... 136**

**1- Principe .....** 136

**2- Influence de divers paramètres..... 138**

    2.1- Effet de la taille des cellules  $\langle D_{cell} \rangle$  .....

    2.2- Influence de la matrice  $R$ .....

    2.3- Effet de la fraction volumique de solide  $(1-\Phi)_{mousse}$ .....

**3- Détermination du type de matériaux..... 140**

**4- Modèles macroscopique et analytique proposés..... 143**

    4.1- Modèle macroscopique .....

    4.2- Modèle analytique .....

    4.3- Comparaison avec les résultats expérimentaux.....

**5- Généralisation .....** 145

    5.1- Déformation seuil.....

    5.2- Contrainte seuil .....

**II- Comportement mécanique des matériaux hors du domaine élastique .....** 149

**1- Rupture des matériaux .....** 149

    1.1- Principe .....

    1.2- Influence de la taille des cellules .....

    1.3- Influence de la matrice .....

    1.4- Effet de la fraction volumique.....

    1.5- Généralisation .....

**2- Energie absorbée..... 155**

    2.1- Principe .....

    2.2- Influence de la taille des cellules .....



---

2.3- Influence de la matrice .....	157
2.4- Effet de la fraction volumique.....	159
2.5- Modèles proposés.....	160
<b>III- Conclusion.....</b>	<b>163</b>
<b>CHAPITRE 5 : FORMULATION ET CARACTERISATION DES MOUSSES CONTENANT UN PLASTIFIANT.....</b>	<b>164</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>166</b>
<b>I- Formulation des émulsions et des matériaux.....</b>	<b>166</b>
<b>II- Comportement mécanique sous compression .....</b>	<b>167</b>
<b>1- Comportement linéaire.....</b>	<b>168</b>
<b>2- Etude de la structure.....</b>	<b>171</b>
<b>3- L'énergie absorbée.....</b>	<b>173</b>
<b>III- Conclusion.....</b>	<b>174</b>
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>175</b>

# Introduction générale

Un matériau cellulaire, aussi appelé mousse solide, est un solide poreux dont les pores, ou cellules, sont remplies d'une phase fluide (un gaz dans le cas qui nous intéresse dans ce travail) et sont séparées les unes des autres par des parois solides. La porosité est dite « hiérarchisée » si la matière est poreuse à au moins deux différentes échelles de taille parmi les trois communément admises :

- Echelle macroporeuse (Diamètre des cellules  $D_{cell} > 50$  nm)
- Echelle mésoporeuse ( $2 \text{ nm} < D_{cell} < 50$  nm)
- Echelle microporeuse ( $D_{cell} < 2$  nm)

Deux grandes familles de matériaux cellulaires peuvent être distinguées :

*i)* les matériaux dits « à cellules ouvertes » lorsque les pores sont connectés entre eux, participant ainsi au transport de matière en permettant au fluide de passer librement d'une cellule à une autre ;

*ii)* les matériaux dits « à cellules fermées » lorsque ces parois ne sont pas percées et qu'il n'existe pas de chemin continu entre les cellules.

Les matériaux sont caractérisés par leur porosité, notée  $\Phi_{mousse}$  et définie comme le volume de vide (ou de gaz) rapporté au volume total.

Les matériaux cellulaires peuvent être soit d'origine naturelle comme les os, le liège ou encore des petits organismes appelés diatomées ; le réseau poreux permet alors les échanges avec le milieu extérieur, soit ils sont synthétisés. Ces derniers sont extrêmement répandus dans de nombreux secteurs industriels comme l'automobile (sièges...), la sécurité passive (absorbeurs de chocs dans les casques et les emballages), les revêtements (insonorisation et isolation thermique), la filtration ... La complexité des structures et des textures rencontrées dans la nature (feuille de lotus ou nids d'abeilles par exemple) est devenue une source d'inspiration pour la réalisation de nouveaux matériaux. L'organisation des réseaux poreux peut être particulièrement élaborée, notamment dans les systèmes naturels dans lesquels la porosité est très souvent hiérarchisée. Cette hiérarchie permet par exemple une distribution optimale du sang (vaisseaux sanguins), des nutriments (nervure d'une feuille) ou encore de l'oxygène (capillaires sanguins) à travers tout l'organisme considéré en optimisant le volume total des pores, leurs surfaces et l'énergie nécessaire pour une irrigation abondante. Ainsi la structure géométrique du réseau poreux induit l'existence de différents

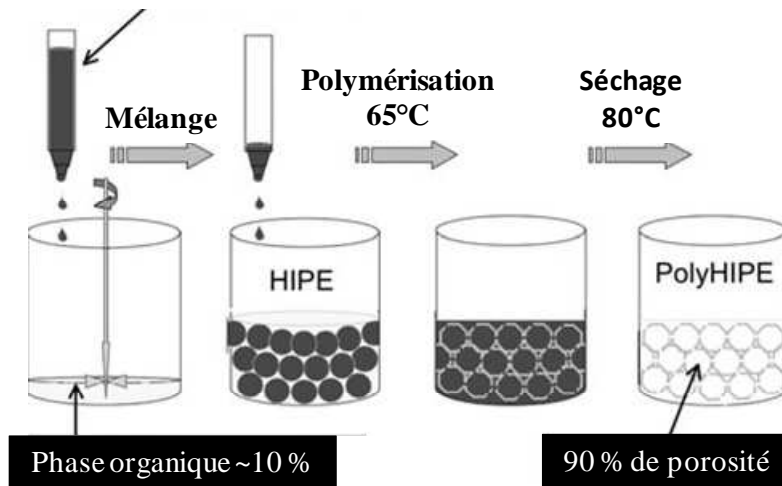
modes de transport (diffusion, convection...) dépendant de la taille des cellules et des interconnexions. Le contrôle de la taille des pores est donc primordial.

Il existe différentes techniques pour fabriquer des solides cellulaires tridimensionnels à base de polymères, de métaux, de céramiques et même de verre :

- a) La compression de poudres (Compression de poudres par voie haute température <sup>1</sup>, et séchage par micro-ondes <sup>2</sup>).
- b) La solidification d'une mousse (obtenue par injection d'air, par CO<sub>2</sub> supercritique ou à l'aide d'un procédé bulleur <sup>3</sup>).
- c) Les assemblages de billes (cas des opales inverses <sup>4,5</sup> par exemple).
- d) La solidification d'une émulsion <sup>6-12</sup>.

C'est cette dernière voie que nous avons choisi de privilégier. Les mousses solides sont obtenues par polymérisation d'une émulsion très concentrée (Figure 1) appelée HIPE (High Internal Phase Emulsion) pour laquelle la fraction de phase dispersée  $\Phi_{émulsion}$  est supérieure à 70 %. Le matériau solide est alors appelé polyHIPE pour polymerized HIPE et est caractérisé par sa porosité  $\Phi_{mousse}$  <sup>13</sup>. Nous avons donc utilisé ce procédé, largement décrit dans la littérature, que nous avons pu perfectionner grâce à un savoir-faire particulier. Cette approche nous permet de contrôler de façon précise et indépendante les différents paramètres caractérisant les émulsions initiales tels que la taille des gouttes, la fraction volumique de la phase dispersée ou encore la composition de la phase continue. Ceci nous a permis de fabriquer des matériaux poreux modèles et de déterminer l'impact de chacun des paramètres sur la structure et les propriétés mécaniques du matériau final.

Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans le cadre d'un projet financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) et appelé LISTRAC (« LIght STructures And Composites »). Ce projet, qui implique différents laboratoires (l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, le Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques et l'Institut de Mécanique), porte sur la conception et la caractérisation de matériaux poreux obtenus selon différents procédés (CO<sub>2</sub> supercritique, assemblage de billes creuses...).



**Figure 1 :**  
Schématisation de la préparation d'un polyHIPE. Adaptée de <sup>14</sup>.

Une fois les matériaux obtenus, nous chercherons à les caractériser mécaniquement. En effet, en raison de leur structure légère, les mousses sont utilisées pour absorber l'énergie d'impact (en emballage ou pour la protection des individus en cas d'accidents). Leur optimisation exige une compréhension détaillée de leur comportement mécanique. Même quand l'utilisation principale n'est pas mécanique (quand la mousse solide est utilisée par exemples pour l'isolation thermique, comme agent de flottement ou comme un filtre), la résistance à la compression et le comportement à la fracture sont toujours des paramètres critiques. De même le comportement mécanique des mousses naturelles, comme le bois ou les os, est important

Les propriétés mécaniques des matériaux cellulaires dépendent principalement de trois facteurs qui sont :

- les propriétés du solide formant les parois des cellules ;
- la topologie (taille des cellules, connectivité et structure) ;
- la porosité de la mousse,  $\Phi_{mousse}$ .

Nous nous intéresserons plus particulièrement aux comportements mécaniques des mousses à cellules ouvertes en compression.

Même si les mousses polymères ont déjà été étudiées, il reste à mieux comprendre le lien qui existe entre leur structure et leur propriétés mécaniques. Afin d'apporter un caractère

prédictif, des modèles mécaniques ont été développés. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement au modèle de Gibson et d'Ashby<sup>15</sup>.

L'objectif de cette thèse est donc d'établir les liens qui existent entre les propriétés mécaniques et les structures des matériaux cellulaires et de comparer les données expérimentales obtenues au modèle le plus classique et communément admis pour décrire le comportement mécanique des mousses qui est le modèle de Gibson et d'Ashby.

Ce mémoire est divisé en cinq chapitres.

Le **chapitre 1** décrit les notions générales sur l'élaboration des émulsions qui seront utiles dans la suite de l'exposé. Sont développées en particulier les questions relatives à l'adsorption de tensio-actif aux interfaces, à la fabrication d'émulsions stabilisées par des petites molécules et aux propriétés mécaniques des matériaux. Nous rappellerons en particulier les concepts de Gibson et d'Ashby sur la mécanique des mousses solides. Un état de l'art (non exhaustif) sur les polyHIPEs de polystyrène/divinylbenzène est proposé.

Dans le **chapitre 2** sont présentées les différentes techniques expérimentales mises en œuvre : les techniques d'émulsification et de caractérisation des émulsions initiales, le procédé de fabrication des matériaux finaux et leur caractérisation structurale et mécanique.

Le **chapitre 3** est dédié à l'étude des polyHIPEs poly(STY/DVB) dans le domaine linéaire élastique. Nous montrons que le modèle de Gibson et d'Ashby n'expliquent pas les résultats expérimentaux et nous proposerons deux modèles prenant en compte tous les paramètres influençant les propriétés mécaniques (taille des cellules, fraction volumique de solide, composition du solide).

L'objectif du **chapitre 4** est de décrire le comportement mécanique de ces matériaux au-delà de l'élasticité. Nous analyserons l'influence des caractéristiques des matériaux poreux sur les contraintes et les déformations seuils, à la rupture et sur l'énergie que peut stocker chaque type de matériaux fabriqués.

Dans le **Chapitre 5**, nous proposerons d'étudier la formulation et la caractérisation des matériaux poreux modèles contenant un plastifiant. Nous verrons que l'ajout d'acrylate dans les mousses de polystyrène réticulées peut changer le type de comportement mécanique.

Dans la **conclusion**, nous dressons un bilan des principaux résultats obtenus, et nous proposons des perspectives d'étude qui permettraient d'approfondir à la fois la compréhension

des relations entre les structures et les comportements mécaniques des mousses et de conduire à d'autres matériaux.

## Références

1. Russias, J.; Saiz, E.; Nalla, R.; Tomsia, A., *Journal of Materials Science* **2006**, 41, (16), 5127-5133.
2. Jamuna-Thevi, K.; Zakaria, F. A.; Othman, R.; Muhamad, S., *Materials Science and Engineering: C* **2009**, 29, (5), 1732-1740.
3. Alves Rosa, M. A.; Santos, E. P.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H., *Journal of Non-Crystalline Solids* **2008**, 354, (42-44), 4786-4789.
4. Braun, P. V.; Wiltzius, P., *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2002**, 7, (1-2), 116-123.
5. Gu, Z. Z.; Kubo, S.; Fujishima, A.; Sato, O., *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **2002**, 74, (1), 127-129.
6. Bohner, M. V. L., G.H., Müller, R., *Biomaterials* **2005**, 29, 3400-3407.
7. Carn, F.; Colin, A.; Achard, M.-F.; Deleuze, H.; Sellier, E.; Birot, M.; Backov, R., *Journal of Materials Chemistry* **2004**, 14, (9), 1370-1376.
8. Li, Z.; Ming, T.; Wang, J.; Ngai, T., *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, 48, (45), 8490-8493.
9. Ungureanu, S.; Birot, M.; Laurent, G.; Deleuze, H.; Babot, O.; Julián-López, B.; Achard, M.-F.; Popa, M. I.; Sanchez, C. m.; Backov, R. n., *Chemistry of Materials* **2007**, 19, (23), 5786-5796.
10. Bohner, M., *Key Engineering Materials* **2001**, 192-195, 765-768.
11. Galea, L. t. G.; Bohner, M.; Lemaître, J.; Kohler, T.; Müller, R., *Biomaterials* 29, (24-25), 3400-3407.
12. Kovacic, S.; Atefanec, D.; Krajnc, P., *Macromolecules* **2007**, 40, (22), 8056-8060.
13. Barby, D., Haq, Z., *Patent 0 060 138* **1982**.
14. Silverstein, M. S., *site personnel : materials.technion.ac.il/Silverstein/HIPE.html* En cache.
15. Gibson, L. J., Ashby, M.F., **1997**.

# **Chapitre 1 :**

## **Contexte – Etat de l’art**



## Sommaire

Introduction .....	9
I- Concepts généraux sur les émulsions .....	9
1- Définition d’une émulsion .....	9
2- La tension interfaciale $\gamma_{int}$ .....	11
3- Film liquide et pression de disjonction .....	12
4- Adsorption de tensio-actifs aux interfaces et les règles empiriques de formulation.....	13
4.1- Évolution de la tension interfaciale aux interfaces avec la concentration de tensio-actif.....	13
4.2- Notion de courbure spontanée .....	14
4.3- Règle empirique de formulation : relation avec la courbure spontanée du tensio-actif et notion de balance hydrophile-lipophile.....	15
5- Propriétés mécaniques des interfaces.....	19
6- L’effet Marangoni et son influence sur la stabilité des films.....	20
7- Fabrication d’émulsions stabilisées par des petites molécules .....	21
8- Etat de l’art sur les PolyHIPEs.....	26
8.1- Formation d’un HIPE à cellules ouvertes .....	27
8.2- Contrôle de la morphologie .....	28
8.3- Contrôle des propriétés mécaniques et thermiques.....	29
II- Mécanique des mousses solides .....	30
1- Rappels généraux de mécanique .....	30
1.1- Grandeurs fondamentales.....	30
1.2- Déformations particulières.....	32
1.3- Flambage.....	35
2- Quelques comportements typiques de mousses sous compression.....	36
2.1- Comportement de type élastique.....	36
2.2- Comportement de type élastique-plastique .....	38
2.3- Comportement de type élastique-fragile .....	38
3- Propriétés mécaniques de mousses en compression : modèle de Gibson et d’Ashby .....	39
3.1- Cellule de base du modèle .....	39
3.2- Densité relative .....	40
3.3- Domaine linéaire : comportement élastique .....	41
3.4- Réponse non-linéaire et densification .....	46
3.5- Dissipation d’énergie dans une mousse .....	52
4- Confrontation des résultats expérimentaux et du modèle de Gibson et d’Ashby : effet de la taille des cellules sur les propriétés mécaniques .....	54
Références .....	57

## Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons tout d’abord quelques concepts généraux relatifs à la physico-chimie et aux propriétés viscoélastiques des émulsions. Nous exposerons ensuite l’état de l’art sur les matériaux élaborés à partir d’émulsions concentrées. Enfin, les comportements mécaniques des matériaux cellulaires sont présentés en développant plus particulièrement le modèle de Gibson et d’Ashby. Dans cette partie bibliographique, seuls les concepts très généraux nécessaires à la compréhension globale du manuscrit seront abordés. Lorsque cela sera nécessaire, des notions plus spécifiques seront présentées en début des chapitres expérimentaux.

## I- Concepts généraux sur les émulsions

Les émulsions sont produites en grandes quantités et sont extrêmement utilisées dans l’industrie. Nous les rencontrons dans des domaines très variés tels que la cosmétique (crèmes, laits, gels ...), l’agroalimentaire (mayonnaises, sauces, crèmes glacées ...), l’industrie galénique (pommades, crèmes) ou encore les industries du revêtement (peinture, mastics, vernis etc...). Nous les retrouvons également dans l’industrie routière (bitume), dans la détergence (adoucisseurs textiles), dans la sidérurgie (lubrifiants), dans le traitement phytosanitaire (pesticides) et dans la formation de dépôts divers (imprimerie, adhésifs, glaçage du papier).

### 1- Définition d’une émulsion

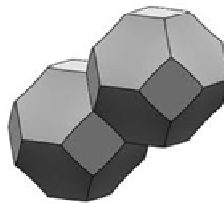
Les émulsions sont des systèmes colloïdaux composés de deux liquides non miscibles comme l’eau et l’huile. Le premier liquide, appelé la phase dispersée, est fragmenté sous forme de gouttelettes dans un autre liquide, avec lequel il n’est pas miscible, qui est appelé la phase continue. Il existe deux types d’émulsions :

- les émulsions dites directes qui sont des dispersions d’ « huile » (ou de façon plus générale de liquides apolaires) dans une phase aqueuse (ou fortement polaire) que l’on nomme émulsions huile-dans-eau (elles sont notées H/E) ;

- les émulsions inverses dont la phase dispersée est constituée de phase aqueuse (ou d’un liquide fortement polaire) dispersée dans une phase « huileuse » ; ce type d’émulsion est appelé émulsions eau-dans-huile et est noté E/H.

La fraction volumique de la phase dispersée,  $\Phi_{émulsion}$ , est définie par le rapport du volume de phase dispersée au volume total. Les émulsions sont dites très concentrées ou appelées « High Internal Phase Emulsion » (HIPE), lorsque la fraction volumique de phase dispersée excède 64%, ce qui correspond à l’empilement compact aléatoire de sphères. À cette fraction, toutes les gouttes sont au contact et l’accroissement de la fraction volumique  $\Phi_{émulsion}$  au-delà de cette valeur s’accompagne d’une déformation des gouttes par augmentation de la quantité d’interface.

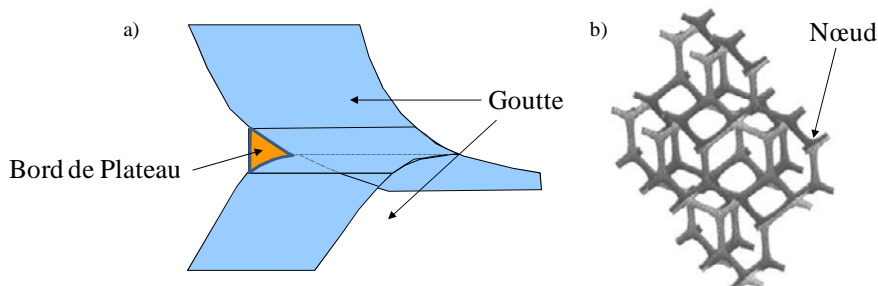
Trois éléments de structure géométrique sont présents dans les émulsions très concentrées ou les mousses liquides: les films, les bords de Plateau et les nœuds. Dans son modèle historique, Kelvin assimile une mousse à une assemblée de cellules, dite de Kelvin <sup>1</sup>, qui comprennent 14 faces chacune (8 faces de forme hexagonale et 6 de forme carrée (Figure 1-I.1)).



**Figure 1-I.1:**

*Cellule de Kelvin s’inscrivant dans une sphère de rayon  $R = (2l)^{1/2}$  avec  $l$  la longueur d’une arête.*

Un bord de Plateau est schématisé sur la figure 1-I.2a. Si la pression est identique dans les trois gouttes qui entourent le bord de Plateau, sa section sera délimitée par trois arcs de cercle de même rayon de courbure  $r$ , imposé par la loi de Laplace. La jonction entre quatre bords de Plateau, appelée nœud est représentée sur la figure 1-I.2b.



**Figure 1-I.2:**

*a) Schématisation d’un bord de plateau ; b) Géométrie d’un nœud, jonction entre quatre bords de Plateau.*

Les matériaux finement divisés tels que les émulsions, les mousses, les suspensions, etc, sont caractérisés par la très grande quantité d’interfaces qui sépare les deux milieux non miscibles. Ces systèmes sont thermodynamiquement instables car l’énergie de surface du système dispersé (existence d’une tension interfaciale non nulle entre les deux fluides non miscibles) domine le gain entropique lié à la dispersion. À cause de cette instabilité thermodynamique, les émulsions évoluent irrémédiablement vers l’état thermodynamiquement stable qui est atteint lorsqu’il y a séparation totale entre les deux liquides. Les émulsions peuvent néanmoins être « stabilisées cinétiquement » sur des durées variant de quelques minutes à plusieurs années, par des espèces dites tensio-actives (molécules, particules) adsorbées à l’interface.

L’interface jouant un rôle prépondérant dans la fabrication des émulsions dans leur stabilité et leurs propriétés physico-chimiques (structure, comportement mécanique), nous rappellerons ici quelques concepts généraux de physico-chimie des interfaces et plus précisément sur les interfaces entre deux milieux liquides comme dans le cas des émulsions. Puis nous détaillerons les concepts relatifs à la fabrication d’émulsions de distributions de taille étroites et de tailles moyennes contrôlées. Pour un exposé plus détaillé, le lecteur est invité à consulter les ouvrages suivants : « Principles of colloids and surfaces chemistry »<sup>2</sup>, « The colloidal domain :where physics, chemistry and biology meet »<sup>3</sup>, « Physical chemistry of surfaces »<sup>4</sup> et « Emulsion science: basic principles»<sup>5</sup>.

## 2- La tension interfaciale $\gamma_{int}$

Dans un système à un seul composant, deux phases coexistent à l’équilibre, seulement si elles sont séparées par une « frontière » stable. Cette « frontière » est caractérisée (selon Gibbs<sup>6</sup>) par son énergie libre,  $F_s$ , associée à la formation d’une surface de contact,  $A$ , entre les deux phases :

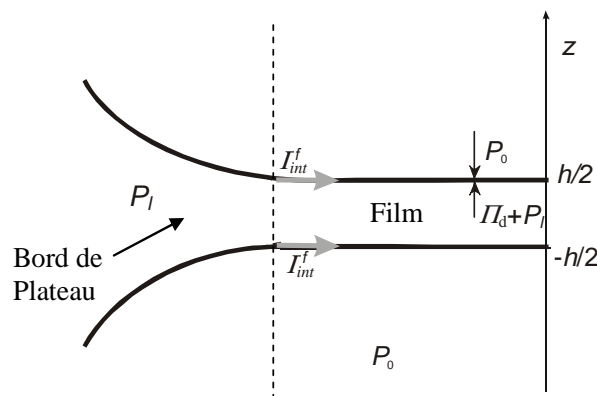
$$F_s = \frac{\partial F}{\partial A} A = \Gamma_{int} A \quad (\text{éq. 1-I.1})$$

La quantité notée  $\Gamma_{int}$ , appelée tension interfaciale, caractérise la variation d’énergie libre,  $dF_s$ , associée à une variation  $dA$  de la surface entre les deux milieux.

### 3- Film liquide et pression de disjonction

Lorsque deux gouttes se rapprochent, elles subissent des interactions de deux sortes : hydrodynamiques et thermodynamiques <sup>7</sup>. Les interactions hydrodynamiques résultent du mouvement des interfaces. Elles deviennent significatives lorsque la distance entre les surfaces est du même ordre de grandeur que la taille des gouttes. Les interactions thermodynamiques sont dues aux forces de van der Waals, aux forces électrostatiques, stériques .... Elles ne dépendent que de la distance qui sépare les gouttes et persistent même lorsque les gouttes sont au repos. La notion d’interaction entre interfaces a été initialement introduite par Derjaguin <sup>8</sup> avec le concept de « pression de disjonction ». Généralement, les interactions thermodynamiques deviennent importantes lorsque le film qui sépare les gouttes est très mince, d’épaisseur inférieure à 100 nm.

Un film mince est une couche de liquide homogène d’épaisseur  $h$  et de tension de surface  $\Gamma_{int}^f$  (Figure 1.I.3).



**Figure 1-I.3 :**

*Représentation d’un film liquide.*

Pour qu’il y ait équilibre mécanique, la différence de pression entre l’intérieur et l’extérieur du film doit être égale à la pression capillaire dans les bords de Plateau entourant le film. Dans cette description, la pression  $P_0$  à l’extérieur du film est plus grande que la pression dans le film. Il faut donc introduire une pression supplémentaire, la pression de disjonction  $\Pi_d$ , qui rend compte des interactions entre les deux interfaces :

$$\Pi_d(h) = P_0 - P_1 \quad (\text{éq. 1-I.2})$$

$\Pi_d$  est définie comme positive si l’interaction est répulsive (Figure 1-I.1). Cette expression est valable à condition que le système soit à l’équilibre.

## 4- Adsorption de tensio-actifs aux interfaces et les règles empiriques de formulation

Les tensio-actifs sont des molécules constituées d’une partie hydrophile (dite « tête polaire ») et d’une partie lipophile (ou hydrophobe dite « queue aliphatique ») juxtaposées. Du fait de leur structure amphiphile, les tensio-actifs ont tendance à s’adsorber aux interfaces eau/huile pour former des monocouches. L’énergie d’adsorption est de l’ordre de l’énergie thermique  $k_B T$  (où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température absolue) de sorte qu’il existe un équilibre d’adsorption – désorption. La présence de ces molécules tensio-actives modifie considérablement les propriétés de l’interface et a des conséquences majeures sur la stabilité des films.

### 4.1- Évolution de la tension interfaciale aux interfaces avec la concentration de tensio-actif

La concentration surfacique du tensio-actif  $\Gamma_{TA}$  est un paramètre important puisqu’elle détermine la tension interfaciale de la monocouche de tensio-actifs. L’évolution de  $\gamma_{int}$  avec  $\Gamma_{TA}$  est décrite par l’équation d’adsorption de Gibbs :

$$d\Gamma_{int} = -\Gamma_{TA} d_{TA} \quad (\text{éq 1-I.3})$$

où  $d_{TA}$  est le potentiel chimique du tensio-actif :

$$d_{TA} = d_{TA}^0 + R_{gp} T \ln a_{TA} \quad (\text{éq 1-I.4})$$

où  $a_{TA}$  est l’activité du tensio-actif et  $R_{gp}$  est la constante des gaz parfaits. En solution diluée, l’activité est égale à la concentration volumique  $C_{TA}$ , ce qui permet d’écrire à température constante :

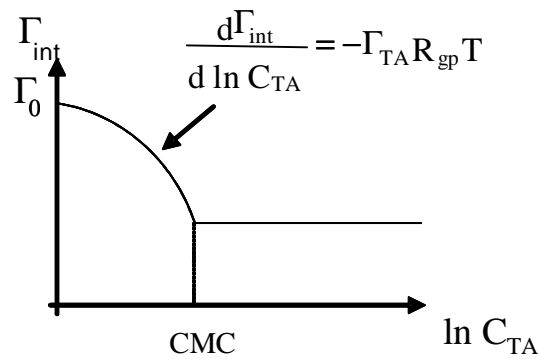
$$d_{TA} = R_{gp} T d \ln c_{TA} \quad (\text{éq. 1-I.5})$$

En combinant les équations (1-I.3) et (1-I.5), nous obtenons :

$$\frac{d\Gamma_{int}}{d \ln c_{TA}} = -\Gamma_{TA} R_{gp} T \quad (\text{éq. 1-I.6})$$

L’équation (1-I.6) décrit la variation de la tension interfaciale  $\Gamma_{int}$  entre deux milieux non miscibles avec la concentration surfacique du tensio-actif, en régime dilué. La Figure 1-I.4 représente l’évolution expérimentale « classique » de  $\Gamma_{int}$  en fonction de la concentration en tensio-actif (dans la phase où il est solubilisé). Il apparaît qu’au delà d’une concentration seuil, la tension interfaciale reste quasi-constante. Les molécules tensioactives ont la propriété

de s’auto-associer dans le volume à partir d’une concentration critique appelée concentration micellaire critique et notée CMC, pour former des agrégats supramoléculaires de quelques nanomètres de diamètre : les micelles. Au delà de la CMC, le potentiel chimique du tensio-actif reste quasiment constant car tout tensio-actif au-delà de la CMC est consommé pour former des micelles. De ce fait, la tension de surface à la CMC est la plus petite possible.

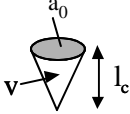


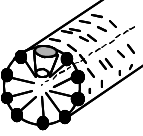

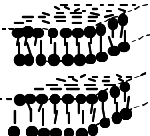




**Figure 1-I.4 :**

*Variation schématique de la tension interfaciale en fonction de la concentration volumique du tensio-actif.*

#### 4.2- Notion de courbure spontanée

Les micelles ne sont pas les seules structures auto-organisées accessibles aux tensio-actifs. Parmi les forces qui gouvernent l’auto-association de molécules tensio-actives en solution, la compétition entre l’attraction hydrophobe des chaînes aliphatiques et les répulsions ioniques et stériques des têtes polaires tend à fixer une surface optimale  $a_0$  par tête polaire des molécules amphiphiles. Selon Tanford<sup>9</sup> et Israelachvili<sup>10</sup>, la géométrie ou l’association des molécules en solution, peut être établie en fonction de paramètres géométriques simples qui sont la surface optimale par tête polaire  $a_0$ , la longueur de la chaîne aliphatique,  $l_c$ , et le volume  $v$  de la molécule. Israelachvili a déterminé un « paramètre de forme »  $P_f$  égal à  $\frac{v}{a_0 l_c} \frac{v}{a_0 l_c}$ . Selon la forme des ces briques élémentaires, c’est-à-dire selon la valeur de  $P_f$ , les agrégats micellaires adopteront différents types de formes caractérisées par une courbure  $C_o$  appelée courbure spontanée du tensio-actif (dans l’environnement considéré). Les structures formées, le signe de la courbure (courbure positive ou négative) sont reportées dans le tableau 1-I.1 en fonction des valeurs de  $P_f$ .

$P_f$	$C_0$	Forme de la molécule de tensioactif	Structures formées
$P_f < 1/3$	$\gg 0$		 Micelles sphériques
$1/3 < P_f < 1/2$	$> 0$	 Cône tronqué	 Micelles cylindriques
$P_f \sim 1$	$\sim 0$	 Cylindre	 Bicouche plane
$P_f > 1$	$< 0$	 Cône tronqué inversé	 Micelles inverses

**Tableau 1.I.1 :**

*Relation entre le paramètre de forme, la courbure spontanée  $C_0$ , la forme de la molécule de tensio-actif et les structures formées en solution.*

### 4.3- Règle empirique de formulation : relation avec la courbure spontanée du tensio-actif et notion de balance hydrophile-lipophile

Dans tous les secteurs qui utilisent des émulsions, il importe de savoir anticiper le type de l’émulsion, eau-dans-huile (émulsion inverse) ou bien huile-dans-eau (émulsion directe), avant que le mélange eau/huile/tensio-actif soit soumis à l’agitation. Bancroft <sup>11</sup> a été le premier à proposer un guide empirique de formulation permettant de prévoir la nature de l’émulsion en fonction du tensio-actif utilisé. Cette règle peut être énoncée de la façon suivante : « la phase continue de l’émulsion sera celle qui solubilise préférentiellement le tensio-actif ». En 1949, Griffin <sup>12</sup> a introduit le concept de balance hydrophile-lipophile (HLB). La HLB est un nombre fondé sur la structure chimique du tensio-actif qui caractérise sa solubilité préférentielle dans l’eau ou dans l’huile.



La balance hydrophile-lipophile peut être estimée en utilisant la formule empirique et les valeurs typiques associées à chaque groupe chimique (Tableau 1-I.2) proposées par Davies et Rideal <sup>13</sup> en 1961 :

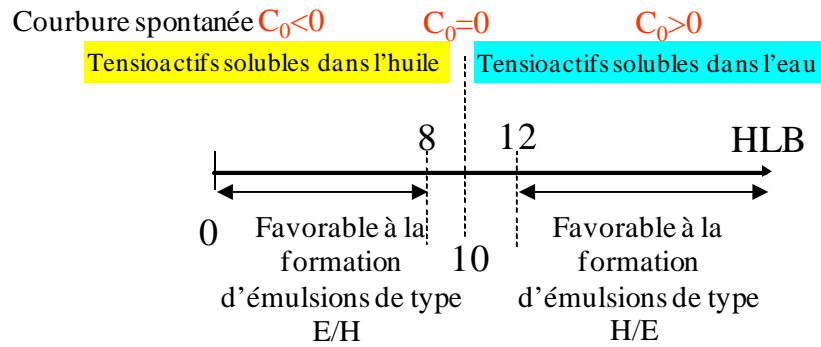
$$HLB=7+\sum \text{valeurs associées aux groupes hydrophiles} + \sum \text{valeurs associées aux groupes hydrophobes}$$

GROUPES	VALEURS
-SO <sub>4</sub> Na	38,7
-COONa (K)	19,1 (21,1)
=N-	9,4
-COOR	2,4
-COOR (Sorbitanne)	6,8
-COOH	2,1
-OH	1,9
-OH (Sorbitanne)	0,5
-O-	1,3
=CH-	-0,475
-CH <sub>2</sub> -	
-CH <sub>3</sub>	
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-	0,33
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-	-0,15

**Tableau 1-I.2 :**

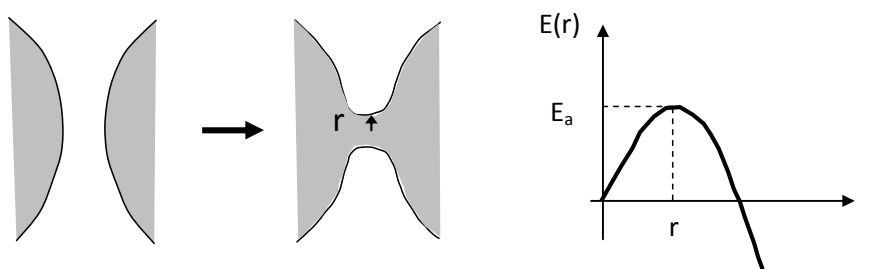
*Valeurs associées aux différents groupes chimiques pour le calcul de la HLB d’une molécule de tensio-actif. Une valeur est attribuée selon les atomes et groupes d’atomes qui constituent le tensio-actif.*

Le concept de HLB est une traduction très empirique et macroscopique de la courbure spontanée. Un tensio-actif très hydrophile est en général caractérisé par une courbure spontanée très positive et une HLB très élevée. Au contraire, un tensio-actif lipophile est en général caractérisé par une courbure spontanée négative et une HLB faible. Les corrélations entre l’échelle HLB, définie par Davies et Rideal, la solubilité du tensio-actif, sa courbure spontanée et le type d’émulsion préférentiellement obtenu sont schématisées sur la figure 1-I.5.



**Figure 1.I.5:**  
*Propriétés du tensio-actif en fonction de sa HLB.*

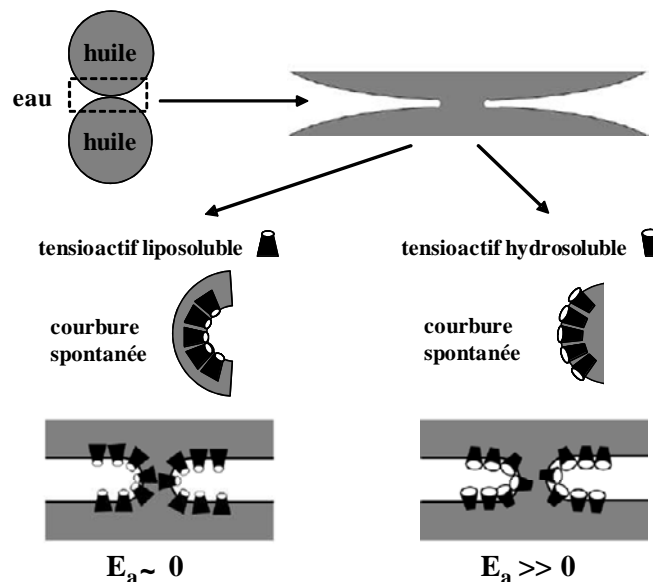
Bien que cette notion ne tienne pas compte de l’environnement du tensio-actif (nature de l’huile, force ionique, température, pression...), le concept est très pratique et répandu dans le milieu industriel (la HLB est indiquée par les fournisseurs). Il fait également l’objet de nombreuses recherches qui tentent de l’améliorer en tenant compte de l’environnement du tensio-actif <sup>14</sup>. Depuis le travail pionnier de Bancroft, plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer cette règle phénoménologique. Le modèle de De Vries <sup>15</sup> est fondé sur l’idée que l’émulsion qui se forme préférentiellement et perdure est celle qui offre la meilleure résistance vis-à-vis du phénomène de coalescence (fusion des gouttes). La coalescence est un phénomène thermiquement activé qui consiste en la nucléation d’un canal dans le film liquide qui sépare les gouttes. Si le canal atteint une taille critique  $r^*$ , il devient instable et croît jusqu’à la fusion complète des gouttes <sup>15</sup>. L’énergie  $E(r)$  nécessaire pour former un canal de rayon  $r$  est une fonction qui passe par un maximum  $E(r^*) = E_a$  pour un rayon critique  $r^*$  (Figure 1-I.6) ; l’énergie  $E_a$  associée à  $r^*$  est appelée énergie d’activation de coalescence.



**Figure 1-I.6 :**  
*Processus de nucléation d’un canal ; évolution de l’énergie du canal en fonction de son rayon  $r$  <sup>16</sup>.*

Plusieurs approches ont été proposées pour expliquer l’origine de l’énergie d’activation. Wennerström et Kabalnov <sup>17</sup> proposent un modèle où l’énergie d’activation est

déterminée par l’énergie élastique de courbure de la monocouche de tensio-actif au voisinage de la courbure nulle (par exemple au voisinage de la température d’inversion de phase pour les tensio-actifs non ioniques, température à laquelle la courbure spontanée du tensio-actif change de signe et devient négative à cause de la déshydratation de la tête polaire lorsque la température augmente). En effet, lorsque l’énergie interfaciale est faible, le bord du canal est une zone très fortement courbée ( $C = 1 / R \sim 10^9 \text{ m}^{-1}$ ) pour laquelle l’énergie de courbure joue un rôle prépondérant <sup>18</sup>. Soit un film d’huile séparant deux gouttes d’eau (Figure 1-I.7). Supposons que le tensio-actif adsorbé à la surface des gouttes soit préférentiellement soluble dans l’huile. Il possède alors une queue aliphatique plus volumineuse que la tête polaire, et la courbure spontanée de la monocouche est négative ( $C_0 < 0$ ). Si un canal est nucléé dans le film, la monocouche qui le recouvre est courbée dans le sens opposé à la courbure spontanée ( $C > 0$ ). De ce fait, l’énergie élastique associée à la formation du canal est élevée et la probabilité de nucléation est faible. En revanche, si le tensio-actif est préférentiellement soluble dans l’eau, la courbure spontanée  $C_0$  est positive. La barrière énergétique à franchir sera alors faible voire nulle, et la probabilité de nucléer un canal de rayon critique sera élevée. Il apparaît donc qu’une émulsion de type eau-dans-huile sera stable si le tensio-actif utilisé est soluble dans l’huile, et instable si le tensio-actif est soluble dans l’eau, conformément à la règle empirique de Bancroft.



**Figure 1.I.7 :**

*Influence de la courbure spontanée sur l’énergie d’activation pour un événement de coalescence dans une émulsion de type eau-dans-huile. Adaptée de <sup>16</sup>.*

Bien que proposé initialement lorsque le système expérimental est dans une situation proche de la courbure spontanée nulle, V. Schmitt *et al.*<sup>19</sup> ont généralisé l’utilisation de cet argument à des domaines loin de  $C_o \approx 0$  lors de leurs travaux expérimentaux sur la métastabilité d’émulsions concentrées.

## 5- Propriétés mécaniques des interfaces

Les interfaces sont des systèmes bidimensionnels qui possèdent des propriétés mécaniques propres (élasticité et viscosité), permettant de décrire leur réponse à différentes perturbations (cisaillement, compression ...). Nous allons brièvement rappeler les propriétés mécaniques des monocouches de tensio-actifs.

La rhéologie de surface<sup>18,20,21</sup>, tout comme son analogue tridimensionnel, étudie les relations entre la contrainte, la déformation et/ou la vitesse de déformation des interfaces. Les interfaces couvertes de molécules tensio-actives se comportent comme des liquides bidimensionnels. Cependant, Gibbs<sup>6</sup> a été le premier à définir ce que l’on appelle une élasticité de surface, pour un film liquide stabilisé par des tensio-actifs. Lorsque les échanges diffusionnels entre le volume et l’interface sont très lents, la quantité de matière adsorbée reste constante lors d’une augmentation de surface. Il en résulte une augmentation de la tension interfaciale  $\Gamma_{int}$  qui peut s’écrire :

$$\varepsilon = \frac{d\Gamma_{int}}{d \ln A} \quad (\text{éq.1-I.6})$$

$\varepsilon$  est appelée « élasticité de Gibbs » ou « élasticité de surface ». Le module est une mesure de la résistance de l’interface à la création de gradients de tension interfaciale.

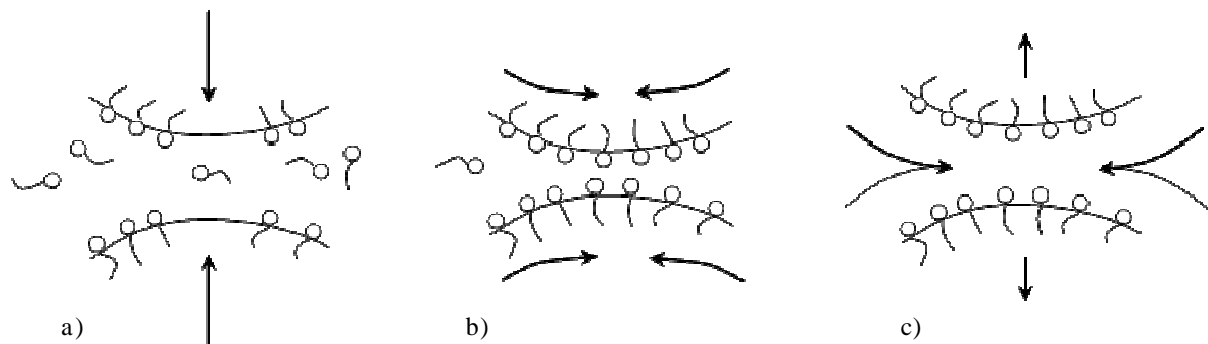
Comme la quantité de matière à l’interface est constante, l’élasticité de Gibbs peut se réécrire :

$$\varepsilon = \left( -\frac{d\gamma_{int}}{d \ln \Gamma} \right)_{eq} = A \frac{d\gamma_{int}}{dA} \quad (\text{éq.1-I.7})$$

où  $\Gamma$  est le nombre de moles de tensio-actifs adsorbées à l’interface par unité de surface. La relation (1-I.4) permet de relier l’élasticité aux propriétés d’équilibre de la monocouche ( $\Gamma_{int}$  et  $\Gamma$ ).

## 6- L’effet Marangoni et son influence sur la stabilité des films

L’élasticité de Gibbs est importante pour comprendre la stabilité d’un film nouvellement créé lors de la fabrication d’une émulsion. À l’issue du processus de fragmentation, les surfaces qui séparent deux gouttelettes nouvellement formées ne sont pas encore bien couvertes par le tensio-actif (Figure 1-I.8a). De plus, la quantité de tensio-actif disponible pour être adsorbée sera plus faible dans la zone confinée qui sépare les gouttes. Ceci entraîne l’apparition d’un gradient de tension interfaciale qui sera d’autant plus rapidement compensé que l’élasticité de surface sera grande. Aux temps courts, le tensio-actif adsorbé aux interfaces migre des régions riches de l’interface vers les régions pauvres. Dans un second temps, le tensio-actif présent dans la phase continue migre également en entraînant avec lui du liquide de la phase continue. Cet entraînement hydrodynamique est connu sous le nom d’effet Gibbs-Marangoni et a pour conséquence de séparer les deux gouttes et donc de prévenir la coalescence (Figure 1-I.8c). Ce processus lié à la mobilité tangentielle des molécules se manifeste dès lors que les surfaces sont étirées, où chaque fois que des surfaces faiblement protégées se trouvent en vis à vis. Il faut noter que ce mécanisme de stabilisation n’est efficace que si le tensio-actif se trouve dans la phase continue.



**Figure 1-I.8 :**

*Schématization de l’effet Gibbs-Marangoni.*

- a) Les interfaces nouvellement créées sont vierges de tensio-actifs ;*
- b) Aux temps courts, par un mouvement tangentiel, les tensio-actifs situées aux interfaces migrent des zones riches vers les zones pauvres en tensio-actifs ;*
- c) Aux temps plus longs, les molécules de tensio-actifs présentes dans la phase continue migrent également vers le film d’eau situé entre les interfaces nouvellement créées en entraînant du solvant avec elle, ce qui conduit à une répulsion de nature hydrodynamique entre ces interfaces.*

C’est donc grâce à cet effet que deux gouttes nouvellement formées ne se recombinent pas immédiatement et qu’il est possible de fabriquer les émulsions.

## 7- Fabrication d’émulsions stabilisées par des petites molécules

Les émulsions sont caractérisées par leur diamètre moyen  $d$  et par leur polydispersité  $P$  définis de la manière suivante :

$$d = \frac{\sum_i N_i d_i^4}{\sum_i N_i d_i^3} \text{ et } P = \frac{1}{\bar{d}} \frac{\sum_i N_i d_i^3 |\bar{d} - d_i|}{\sum_i N_i d_i^3} \quad (\text{éq. 1-I.8})$$

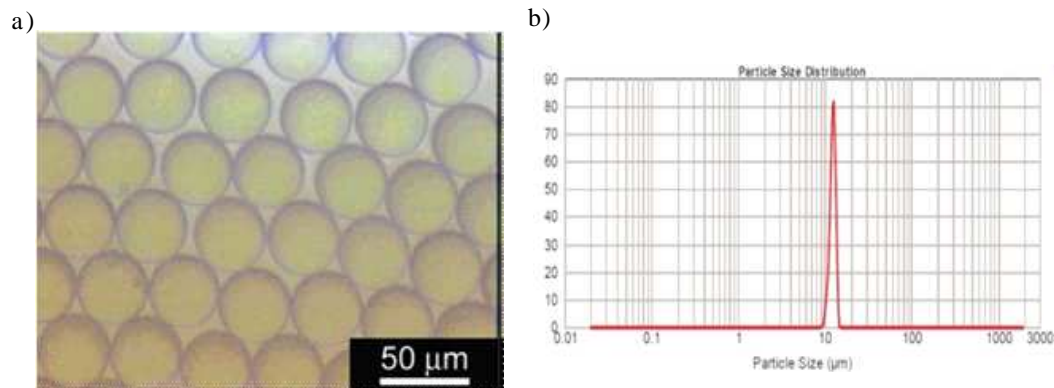
où  $N_i$  est le nombre des gouttes de diamètre  $d_i$  et  $\bar{d}$  est le diamètre médian, c'est-à-dire le diamètre pour lequel le volume cumulé est égal à 0,5.

Dans la suite, des émulsions ayant des polydispersités inférieures à 25% seront considérées comme « monodisperses ». Le choix de cette valeur est arbitraire, elle correspond cependant à une émulsion possédant des domaines cristallins lorsque les gouttes sont concentrées.

Il existe des exemples d’émulsions ou de mousses naturelles ne nécessitant pas l’intervention de l’homme (lait, latex de l’Hévéa, écume...), cependant dans la majorité des cas, les émulsions sont manufacturées et leur fabrication résulte de procédés industriels très répandus. Dans le contexte de ce travail, nous cherchons à obtenir des émulsions dont la taille des gouttes est distribuée de façon resserrée autour d’une taille moyenne déterminée et choisie (émulsions dites « monodisperses »). En 1991, Bibette <sup>22</sup> a proposé une méthode permettant de « trier » les émulsions polydisperses en tirant partie de l’interaction de déplétion pour obtenir plusieurs fractions monodisperses.

L’interaction de déplétion étant sensible à la fois à la taille des gouttes et à la quantité de tensio-actif, il est possible de moduler cette dernière pour faire s’agréger et crêmer des gouttes de tailles supérieures à une taille voulue en maintenant les gouttes plus petites en suspension. Cette séparation de phase macroscopique permet de prélever la crème (contenant les gouttes de plus grande taille) et de séparer ainsi une fraction des gouttes. En augmentant la quantité de tensio-actif, l’opération peut être répétée et une fraction de gouttes plus petites peut être prélevée. Par des itérations successives, il est ainsi possible d’obtenir des émulsions ayant des distributions de taille très resserrées.

Ce procédé astucieux ne permet cependant pas d’obtenir facilement des quantités importantes d’émulsions. De même, les techniques d’émulsification membranaire et de microfluidique permettent d’obtenir des émulsions de tailles extrêmement bien contrôlées, mais en quantité relativement faible (Figure 1-I.9).



**Figure 1-I.9 :**

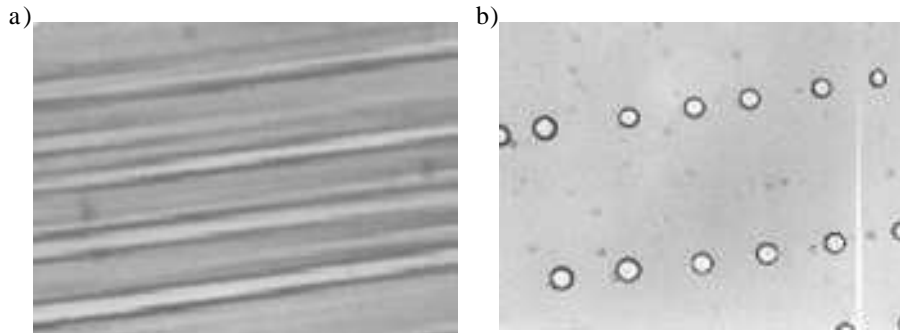
- a) Cliché d’une émulsion monodisperse obtenue par microscopie optique ;  
 b) Distribution de tailles des gouttes de l’émulsion monodisperse<sup>23</sup>.

Enfin, l’utilisation d’un homogénéiseur haute pression conduit également à des distributions de tailles resserrées. Cependant les émulsions ont des tailles moyennes très petites (quelques centaines de nm) et la fraction volumique en phase dispersée ne peut pas excéder 40 %.

Afin d’obtenir des quantités importantes d’émulsions monodisperses, nous avons choisi d’utiliser la technique mise au point par Mason et Bibette<sup>24,25</sup> et qui consiste à appliquer un cisaillement contrôlé à une émulsion initialement polydisperse, ce qui mène à l’obtention de systèmes très bien calibrés en taille. Cette stratégie a été également suivie par Imhof *et al.*<sup>26</sup> qui ont ensuite utilisé les émulsions produites à l’aide de cette technique pour produire des matériaux poreux par un procédé de moulage (« templating ») des systèmes ainsi produits. C’est cette stratégie que nous allons également suivre dans ce travail.

Ce mode de préparation a été étudié dans le détail par Mabile *et al.*<sup>27</sup> qui ont déterminé les mécanismes à l’origine de l’apparition d’une taille caractéristique lors du cisaillement d’une émulsion initialement très polydisperse. En observant l’influence du cisaillement sur des gouttes isolées, les auteurs ont montré que lors de leur fragmentation celles-ci se déforment en longs cylindres (Figure 1-I.10a) qui cassent ensuite en gouttelettes alignées de taille identique et régulièrement espacées (Figure 1-I.10b). Ces images sont caractéristiques d’une instabilité de Rayleigh qui se développe à la surface des cylindres. Il

s'agit d'une ondulation de surface de longueur d'onde dont l'amplitude augmente jusqu'à la rupture.



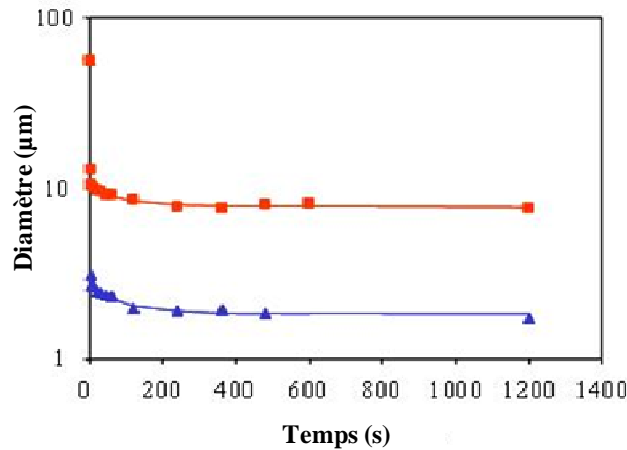
**Figure 1-I.10 :**

*Sous cisaillement, a) les gouttes s'allongent en longs cylindres b) puis cassent en gouttelettes identiques alignées et régulièrement espacées.*

Par la suite, ces auteurs ont montré que la fragmentation se produit en deux étapes : sur des temps très courts (inférieurs à une seconde) la goutte se déforme en un long cylindre qui se casse par une instabilité de Rayleigh sous écoulement. La taille à l'issue de l'instabilité de Rayleigh est indépendante de la taille initiale. Après cette première étape, les gouttelettes peuvent à leur tour se casser avec un temps caractéristique beaucoup plus long (de l'ordre de la centaine de secondes). Cette seconde étape est beaucoup moins efficace vis-à-vis de la réduction de taille.

Ces observations faites sur des émulsions modèles peuvent être généralisées à des émulsions polydisperses. Il n'y a pas de différence fondamentale entre la fragmentation d'une émulsion initialement monodisperse ou polydisperses. Ce résultat découle du fait que la taille obtenue à l'issue de l'instabilité de Rayleigh est indépendante de la taille initiale. Une émulsion polydisperses est une assemblée de gouttes de tailles différentes qui subissent toutes la même instabilité de Rayleigh sous cisaillement. Les gouttes se déforment en cylindres de longueurs différentes et la fragmentation a lieu pour le même diamètre critique et avec la même longueur d'onde. Les gouttelettes issues de la fragmentation des différentes gouttes ont donc finalement la même taille.





**Figure 1-I.11 :**

*Cinétique de fragmentation d'une émulsion contenant 75 % d'huile et cisailée à (■) 500 s<sup>-1</sup> ou à (▲) 3000 s<sup>-1</sup>.*

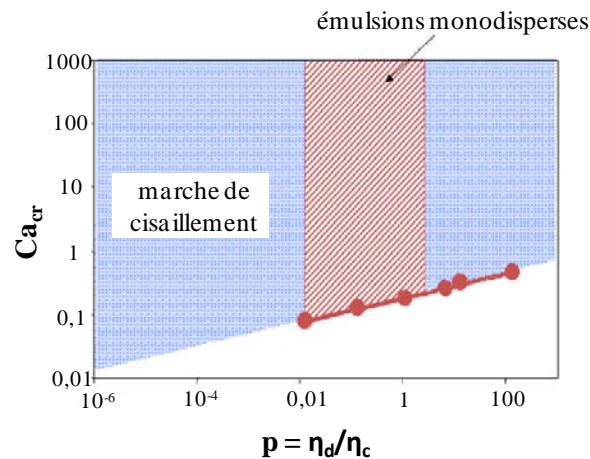
Les résultats obtenus sur une émulsion concentrée (fraction massique de phase dispersée de 75 %) cisailées à 500 s<sup>-1</sup> et 3000 s<sup>-1</sup> et initialement polydisperses ont reportés sur la figure 1-I.11. Les deux régimes décrits précédemment sont présents. Après une seconde, l'émulsion cisailée devient monodisperse. Le premier régime de fragmentation est particulièrement efficace puisqu'en moyenne une goutte se rompt en 160 gouttelettes pour un cisaillement appliqué de 500 s<sup>-1</sup> et en 6000 gouttelettes pour un cisaillement appliqué de 3000 s<sup>-1</sup>. Le deuxième régime est nettement moins efficace puisqu'en moyenne une goutte se casse respectivement en 3 et 6 gouttelettes.

Les expériences menées sur les émulsions modèles diluées ont permis de déterminer l'influence de divers paramètres sur le diamètre à l'issue de l'instabilité de Rayleigh et sur la largeur de distribution. Les auteurs ont montré que le diamètre caractéristique des gouttelettes obtenues est déterminé par la contrainte appliquée et dépend peu du rapport de viscosité entre la phase dispersée et la phase continue  $p = \mu_d / \mu_c$ . En revanche ce paramètre est déterminant pour la largeur de distribution des diamètres de gouttelettes.

Les auteurs analysent leurs résultats en terme de nombre capillaire  $Ca$  défini comme le rapport de la contrainte appliquée à la demi pression de Laplace ( $Ca = \tau / F_{int}$  où  $F_{int}$  est la tension interfaciale,  $\tau$  est la contrainte visqueuse et  $R$  est le rayon de la goutte initiale). Ce nombre capillaire représente la compétition entre la contrainte visqueuse qui tend à déformer la goutte et la pression de Laplace qui tend à maintenir la surface minimale, c'est-à-dire la forme sphérique de la goutte. Comme la contrainte appliquée et la pression de Laplace des

gouttes définie par  $P_L = 4\Gamma_{int}/d_R$ , sont proportionnelles, le nombre capillaire est constant lors de la rupture par instabilité de Rayleigh. Cela signifie qu’il existe un nombre capillaire critique noté  $Ca_{cr}$  au dessus duquel les gouttes cassent. Pour le protocole appliqué (marche de cisaillement) :  $Ca_{cr} = 0,2$  pour  $p = 1$ .

Une étude de l’évolution de la polydispersité des émulsions en fonction de  $p$  permet aux auteurs de conclure que lorsque  $p$  appartient au domaine  $[0,01-2]$ , les émulsions sont monodisperses. Lorsque  $p$  est inférieur à 0,01 ou supérieur à 2, la polydispersité augmente révélant la perte de la sélectivité de la longueur d’onde lors du développement de l’instabilité de Rayleigh. Il est finalement possible de tracer un diagramme résumant les critères à remplir pour obtenir une émulsion monodisperse (Figure 1-I.12).

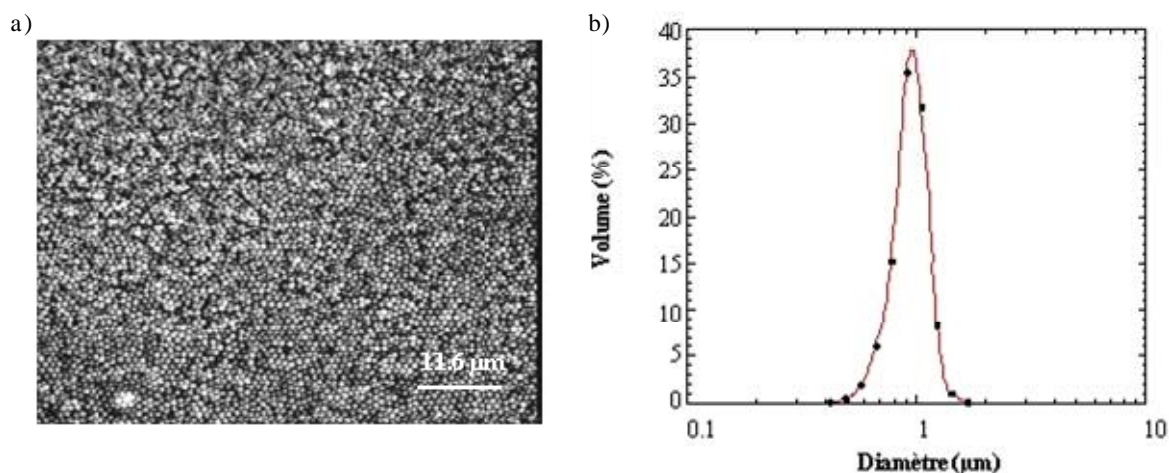


**Figure 1-I.12 :**

*Diagramme d’état du système final en fonction du nombre capillaire et du rapport des viscosités*

En résumé, il est possible d’obtenir des émulsions monodisperses si deux conditions sont remplies :

- (i) le taux de cisaillement et la contrainte sont suffisamment élevées pour induire une instabilité de Rayleigh ( $Ca > Ca_{crit}$ ) ;
- (ii) le rapport de viscosité appartient à l'intervalle  $[0,01-2]$ .



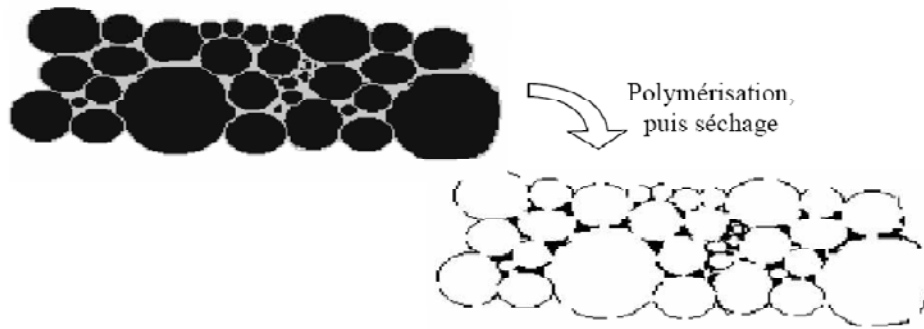
**Figure 1-I.13 :**

- a) Cliché d'une émulsion monodisperse obtenue par microscopie optique ;  
 b) Distribution de tailles des gouttes de l'émulsion monodisperse<sup>28</sup>.

Les conditions citées précédemment peuvent être remplies soit en variant les paramètres physico-chimiques (nature de l'huile utilisé, concentration et nature des tensio-actifs utilisés, concentration en ions dans la phase aqueuse, tension interfaciale, fraction volumique) c'est-à-dire en jouant sur la formulation des émulsions ou en variant des paramètres de procédés (contrainte appliquée).

## 8- Etat de l'art sur les PolyHIPES

Un polyHIPE est un matériau obtenu par la polymérisation d'une émulsion à fraction élevée en phase interne (High Internal Phase Emulsion ou HIPE). Il s'agit donc d'un « template » de l'émulsion, c'est-à-dire d'une réplique de la structure de l'émulsion. La phase continue de l'émulsion est figée et la phase interne est évacuée, ce qui produit des pores de la forme des gouttes d'émulsion. On obtient ainsi un matériau poreux monolithique. Dans ce cas, la réplique n'est pas parfaite et, à cause de la contraction du polymère pendant la polymérisation, il peut se créer des connexions entre les cellules qui rendent le matériau perméable (Figure 1-I.14).



**Figure 1-I.14 :**

*Schéma de principe de la préparation d'un polyHIPE.*

Le pré-requis pour former le support est bien entendu d'obtenir auparavant une émulsion stable, et c'est également ce qui limite le type de monomères utilisables. Bien entendu, les caractéristiques du matériau final sont déterminées par la structure de l'émulsion et les conditions de la polymérisation. Dans ce travail bibliographique, nous nous sommes concentrés sur des polyHIPEs obtenus par la polymérisation d'une émulsion inverse d'eau dans un mélange à base de styrène (STY) et de divinylbenzène (DVB), stabilisé dans le plus grand nombre de cas par un tensio-actif non ionique de bas HLB, le monooléate de sorbitan (Span<sup>TM</sup>80).

### **8.1- Formation d'un HIPE à cellules ouvertes**

Dans le cas des polyHIPEs à cellules ouvertes, plusieurs hypothèses sont émises par différents groupes afin d'expliquer cette formation d'interconnexions :

- Le drainage de la phase continue entre les gouttes et la contraction du polymère pendant la polymérisation donnent lieu à des films fins qui se percent entre les gouttes voisines : il y a alors création de passages entre les cellules (une nouvelle classe de pores) <sup>29,30</sup>.

- Barby <sup>31</sup> et l'équipe de Williams <sup>32</sup> attribuent la formation de connexions au tensio-actif qui est exclu des deux phases lors de la polymérisation. Au cours de la phase d'extraction, il est alors éliminé, laissant derrière lui des ouvertures entre les gouttes adjacentes.

- Menner et Bismarck <sup>33</sup> affirment que la formation de ces connexions est due à la rupture mécanique du film polymère se trouvant à l'interface entre deux gouttes.

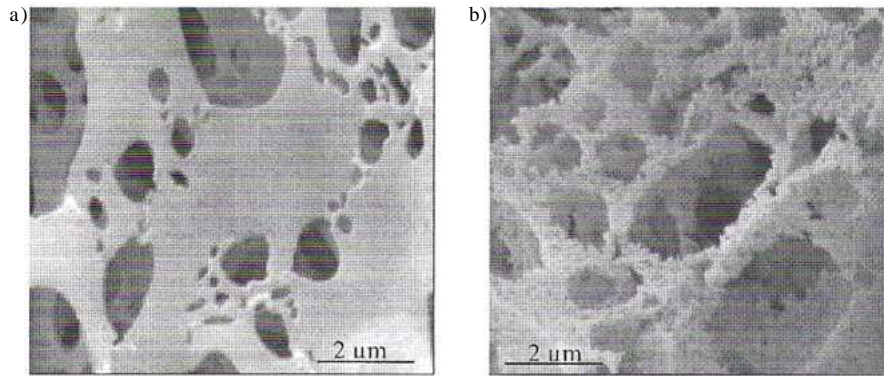
## 8.2- Contrôle de la morphologie

Williams et Wroblewski<sup>32</sup> ont étudié l’influence du taux de tensio-actif (le Span<sup>TM</sup>80) dans le mélange de STY/DVB sur l’aspect macroscopique des monolithes de polyHIPE. Pour cela, ils ont fait varier le pourcentage massique de tensio-actif par rapport à la masse de monomères et observé la cohésion du bloc de polyHIPE formé. Ils ont constaté qu’à faible taux de tensio-actif, c’est-à-dire pour 4 % massique de Span<sup>TM</sup>80, la surface du polyHIPE est criblée de larges cratères, dus aux larges gouttes d’eau présentes dans l’émulsion (émulsions très polydisperses). Les trous deviennent moins larges avec l’augmentation du taux de tensio-actif, jusqu’à 8 % pour lequel la surface devient granuleuse. Puis à 30 %, la surface devient lisse, sans défaut apparent. Pour des taux de tensio-actif supérieurs à 80 %, la structure s’effondre au séchage et le matériau s’apparente à une poudre.

Il apparaît donc clairement que le taux de tensio-actif joue un rôle important dans la cohésion de la structure polyHIPE. Ils ont conclu que la structure, d’un point de vue macroscopique, est optimale pour un taux de tensio-actif compris entre 20 et 50 % de la masse totale de monomères.

Par ailleurs, les travaux de Williams<sup>32</sup> ont également montré qu’il est possible de moduler la taille moyenne des cellules d’un polyHIPE en agissant sur le taux d’agent réticulant. Effectivement, dans un système STY/DVB à 20 % de tensio-actif, Williams *et al.* ont fait varier le taux de DVB de 0 à 100 %. Ils ont constaté qu’à 0 %, la taille moyenne des cellules est élevée (de 15  $\mu\text{m}$  jusqu’à 3 mm de diamètre), puis diminue jusqu’à 6  $\mu\text{m}$  pour un taux de 100 % de DVB ( $\langle D_{cell} \rangle = 6\text{-}15 \mu\text{m}$ ).

Pour finir, la surface spécifique d’un polyHIPE peut être modifiée grâce à l’ajout d’un porogène (Figure 1-I.15), qui sert à créer une porosité secondaire à l’intérieur des parois. En effet, l’équipe de Sherrington<sup>34</sup> a constaté que l’inclusion d’un solvant non polymérisable (tel que le chlorobenzène) dans la phase continue conduit à une augmentation considérable de la surface spécifique du matériau. En revanche, la cohésion de la structure s’en trouve diminuée et les propriétés mécaniques affaiblies.



**Figure 1-I.15 :**

*Photographies de microscopie électronique à balayage d’un polyHIPE préparé<sup>35</sup>  
a) sans porogène ; b) avec un porogène (le chlorobenzène).*

### 8.3- Contrôle des propriétés mécaniques et thermiques

Williams *et al.*<sup>32</sup> ont étudié le comportement contrainte / déformation des polyHIPES (Styrène/DVB) en faisant varier leur fraction volumique  $\Phi_{émulsion}$  et la concentration du tensio-actif Span<sup>TM</sup>80. Ils ont constaté que, d’une manière générale, la contrainte seuil augmente lorsque  $\Phi_{émulsion}$  diminue et qu’elle est maximale pour 10 % de tensio-actif, à  $\Phi_{émulsion}$  fixe. Pour des taux de tensio-actif supérieur à 10 %, ils observent une chute brutale de cette contrainte car le monooléate de sorbitan (Span<sup>TM</sup>80) joue le rôle de plastifiant.

Dans une autre étude, Williams *et al.*<sup>36</sup> ont montré l’influence de l’amorceur radicalaire utilisé (le persulfate de potassium, KPS ou l’azo-bisisobutyronitrile, AIBN) sur le module d’Young. Les polyHIPES obtenus à partir de KPS, soluble dans la phase aqueuse, présentent un module d’Young 50 % plus élevé que ceux fabriqués à partir d’AIBN (amorceur hydrophobe). Ils affirment que ceci est dû au fait que le persulfate de potassium est un sel qui tend à diminuer la taille moyenne des cellules par l’inhibition du processus de mûrissement d’Ostwald dans l’émulsion concentrée<sup>32</sup> ; cela induit l’obtention d’un matériau plus compact, donc plus solide. En réalité, deux paramètres varient : la taille des gouttes et le type d’amorceur. Il est donc difficile de découpler les effets.

Les supports polymères organiques et plus spécifiquement les polyHIPES (STY/DVB) possèdent une faible stabilité thermique à haute température. Afin de remédier à ce problème, certaines études ont été réalisées en jouant sur la composition de la phase continue.

En 1997, Cameron *et al.*<sup>29</sup> ont incorporé dans le polyHIPE (Styrène/DVB) du poly(aryléthersulfone) à terminaison maléimide qui a des propriétés thermiques remarquables. En effet, l’analyse thermogravimétrique montre qu’un polyHIPE (STY/DVB) classique a perdu 75 % de son poids à 400 °C alors que celui contenant le poly(aryléthersulfone) en a perdu moins de 40 % à 550 °C. La solubilité de ce composé nécessite néanmoins une méthodologie complexe.

En outre, Hoisington *et al.*<sup>37</sup> ont également préparé des polyHIPEs à haute stabilité thermique en co-polymérisant le styrène, le *N*-éthylmaléimide et un bismaléimide comme agent réticulant. Ils ont montré qu’il est possible d’augmenter les performances thermiques des polyHIPEs en agissant sur les concentrations en *N*-éthylmaléimide et en bismaléimide. Le matériau obtenu a une température de transition vitreuse supérieure à 200 °C, alors que celle d’un polyHIPE (STY/DVB) conventionnel est d’environ 100 °C.

## II- Mécanique des mousses solides

Dans cette partie, nous présentons brièvement les concepts et résultats principaux concernant la mécanique des mousses. Cette partie est très fortement inspirée de l’ouvrage de Gibson et d’Ashby<sup>38</sup> et beaucoup de figures en proviennent. Le lecteur intéressé pourra se reporter à cet ouvrage de référence.

### 1- Rappels généraux de mécanique

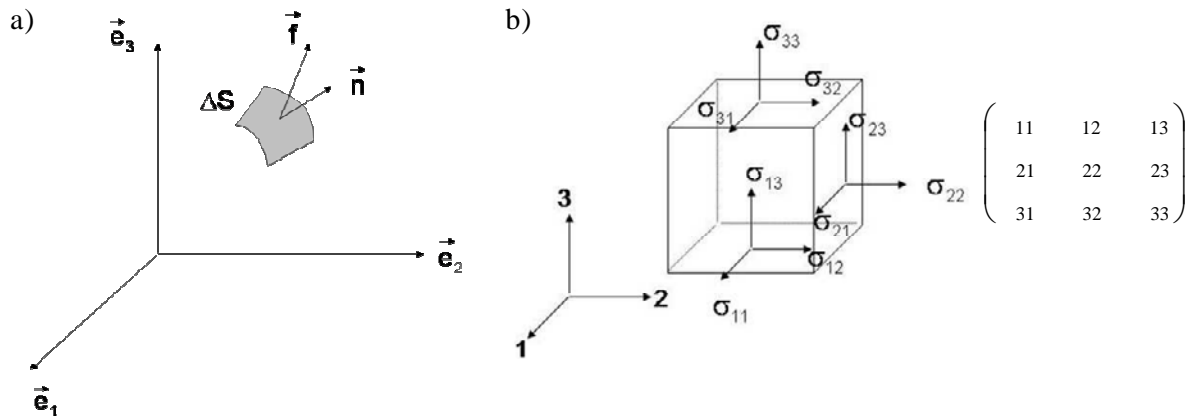
Nous donnons ici les définitions des grandeurs fondamentales qui seront utilisées par la suite.

#### 1.1- Grandeurs fondamentales

##### - Tenseur des contraintes

Soit un élément de surface, dont l’aire est égale à  $\Delta S$  et perpendiculaire au vecteur unitaire  $\vec{n}$ , si une force  $F$  est exercée sur cet élément de surface, la contrainte correspond au flux de force à travers cet élément de surface, c’est-à-dire que la contrainte est la force par unité de surface et s’exprime en  $\text{N.m}^{-2}$  ou aussi en Pascals (Pa). La force et la surface étant toutes les deux des vecteurs, la contrainte est un tenseur noté  $\tilde{\sigma}$  dont les composantes sont notées  $\sigma_{ij}$ . Le premier indice se rapporte à l’orientation de la surface sur laquelle s’exerce la force et le deuxième indice se rapporte à l’orientation de la force. Dans un repère orthonormé

$e_1, e_2, e_3$ , les composantes du tenseur des contraintes peuvent être schématisées selon la figure 1-II.1b.



**Figure 1-II.1 :**

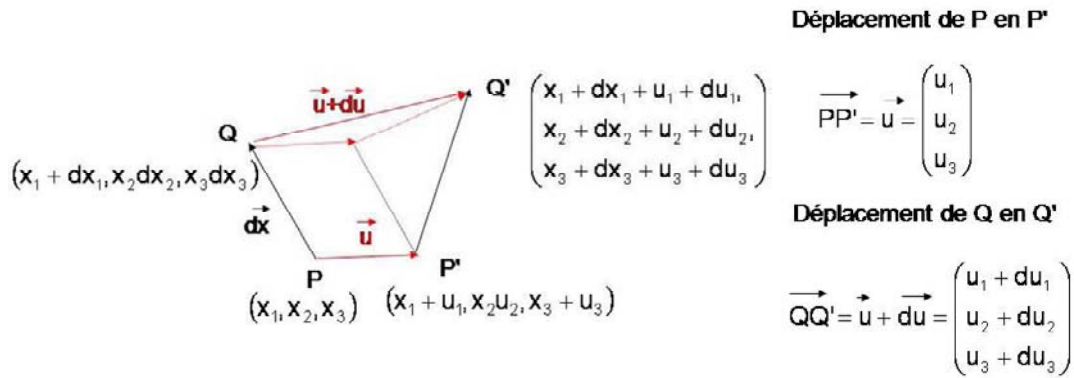
a) Tenseur des contraintes ; b) Composantes du tenseur des contraintes.

Dans l’espace à 3 dimensions, le tenseur des contraintes  $\sigma_{ij}$  est constitué de 9 composantes  $i=1$  à 3 et  $j = 1$  à 3. Lorsque  $i = j$  les composantes sont appelées contraintes normales et elles sont dites tangentielles lorsque  $i \neq j$ . Pour respecter l’équation fondamentale de la dynamique et pour que l’accélération reste finie, il faut que le tenseur des contraintes soit symétrique c’est-à-dire  $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ .

**- Tenseur des déformations**

Soient deux points quelconques P et Q appartenant à un objet, le point P est déplacé en P’ et Q en Q’. Le vecteur  $\overrightarrow{PP'}$  noté  $\vec{u}$  correspond au déplacement de P à P’ et  $\overrightarrow{QQ'}$  correspond au déplacement de Q à Q’. Si  $\overrightarrow{PP'} = \overrightarrow{QQ'}$  alors l’objet est déplacé dans son ensemble sans être déformé. En revanche si  $\overrightarrow{QQ'}$  peut s’écrire comme  $\vec{u} + \overrightarrow{du}$  alors l’objet sera déformé. Nous définissons donc la déformation comme un déplacement relativement à la position. La déformation est un gradient de déplacement et est sans unité. De façon plus formelle,  $\overrightarrow{du} = \vec{E}d\vec{x}$  où  $\vec{E}$  est le tenseur des déformations. Ce tenseur peut être symétrisé et est alors constitué de 6 composantes différentes.





**Figure 1-II.2 :**  
*Tenseur des déformations.*

**- Théorie de l'élasticité**

Selon Hooke, pour des déformations suffisamment petites, quel que soit l'objet considéré, la déformation est proportionnelle à la contrainte, c'est-à-dire que les composantes du tenseur des contraintes sont des fonctions linéaires des composantes des déformations. Nous pouvons donc écrire:

$$\tilde{\sigma} = \tilde{B} \tilde{E} \tag{éq. 1-II.1}$$

ou aussi

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} B_{ijkl} E_{kl} \tag{éq. 1-II.2}$$

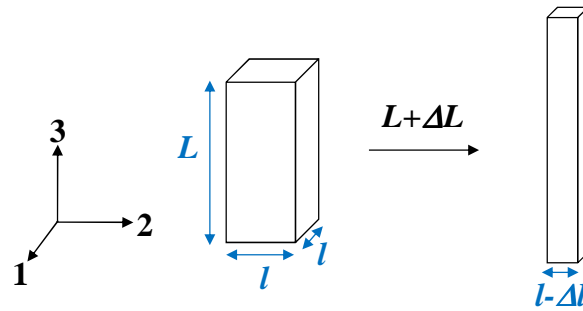
où  $B_{ijkl}$  sont appelés modules. Les deux tenseurs des contraintes et des déformations étant symétriques, les  $B_{ijkl}$  sont au nombre de 36 mais les modules étant eux-mêmes symétriques leur nombre se réduit à 21. Dans le cas des matériaux isotropes, il reste 3 valeurs différentes de  $B$  notées  $B_1$  ( $i = j = k = l$ ),  $B_2$  ( $i = j \neq k = l$ ) et  $B_3$  ( $i = k \neq j = l$ ).

Cette description est valable quel que soit le type de déformation considérée. Nous allons maintenant décrire trois déformations particulières : l'extension (compression) uniaxiale, la compression isotrope et le cisaillement.

**1.2- Déformations particulières**

**- Extension uniaxiale/traction**

Dans le cas d'une extension uniaxiale schématisée sur la figure 1-II.3, un matériau de longueur initiale  $L$  est étiré verticalement et son allongement est  $\Delta L$ , il en résulte également une contraction perpendiculaire  $-\Delta l$ .



**Figure 1-II.3 :**

*Schématisme de la traction d'un matériau cubique.*

Le coefficient de Poisson est défini comme le rapport de la déformation verticale à la déformation horizontale :

$$\nu = \frac{l \Delta L}{\Delta l L} \quad (\text{éq. 1-II.3})$$

La théorie de l'élasticité se réduit alors à :

$$\sigma_{11} = \sigma_{22} = [B_2(1 - \nu) - B_1\nu] \frac{\Delta L}{L} \quad (\text{éq. 1-II.4})$$

et

$$\sigma_{33} = [-2B_2\nu + B_1] \frac{\Delta L}{L} \quad (\text{éq. 1-II.5})$$

Dans cette dernière relation, le coefficient de proportionnalité entre la contrainte et la déformation est le module d'Young  $E$  du matériau :

$$\sigma_{33} = E \frac{\Delta L}{L} \quad (\text{éq. 1-II.6})$$

Lorsque que le volume est conservé lors de la déformation le coefficient de Poisson est égal à 0,5. C'est le cas de peu de matériaux. Pour les mousses il est proche de 1/3.

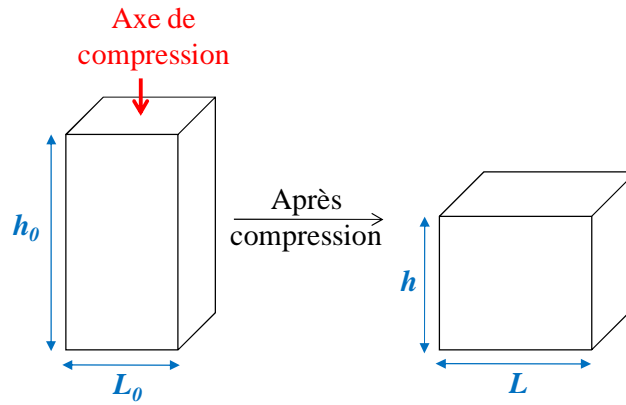
### **- Compression uniaxiale**

Lorsqu'un matériau est comprimé de façon uniaxiale, comme ce sera le cas des expériences menées dans ce travail, la contrainte  $\sigma_{33}$  et la déformation définie par  $E_{33} =$

$\varepsilon_{\text{compression uniaxiale}} = \frac{h_0 - h}{h_0}$  sont liées par le même module  $E$  :

$$\sigma_{33} = E \varepsilon_{\text{compression uniaxiale}} \quad (\text{éq. 1-II.7})$$

où  $h_0$  est la hauteur initiale et  $h$  la hauteur déformée.



**Figure 1-II.4 :**  
*Représentation de la compression uniaxiale d’un matériau.*

**- Compression isotrope**

Lors d’une compression isotrope chaque paroi d’un cube d’arête  $a$  subit la même compression (Figure 1-II.5) :

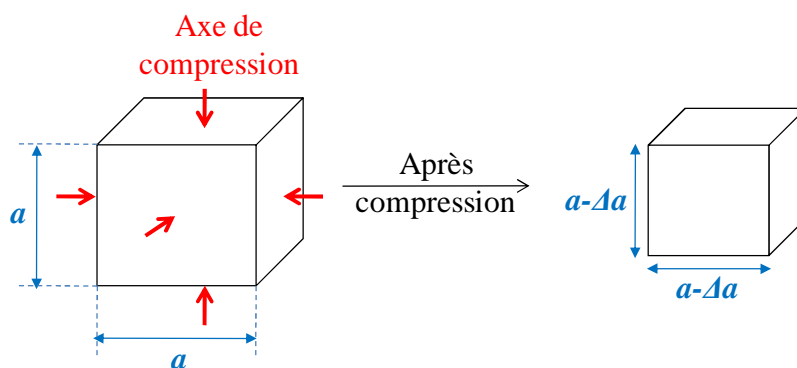
$$\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} = P = [B_1 + 2B_2] \frac{-\Delta a}{a} \quad (\text{éq. 1-II.8})$$

En introduisant le module de compression isotrope  $K$  et en remarquant que la variation de volume s’écrit :

$$\frac{\Delta V}{V} = 3 \frac{\Delta a}{a} \quad (\text{éq. 1-II.9})$$

Il vient

$$P = -K \frac{\Delta V}{V} \quad (\text{éq. 1-II.10})$$



**Figure 1-II.5 :**  
*Compression isotrope d’un matériau.*

**- Déformation de cisaillement**

Lors d’un cisaillement le matériau subit un gradient constant de déformation perpendiculairement à la surface (Figure 1-II.6)  $E_{13} = \varepsilon_{cis} = \tan(\beta)$ , les autres composantes

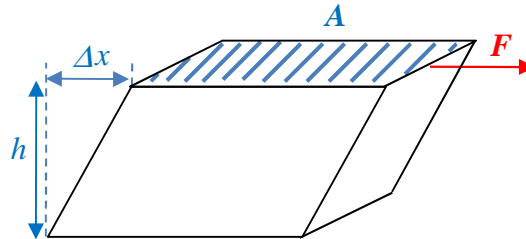
du tenseur des déformations étant nulles. Après symétrisation du tenseur des déformations, la théorie de l’élasticité conduit à :

$$\sigma_{12} = \frac{1}{2}[B_1 - B_2]\varepsilon_{cis} \quad (\text{éq. 1-II.11})$$

ou aussi à :

$$\sigma_{12} = G\varepsilon_{cis} \quad (\text{éq. 1-II.12})$$

où  $G$  est le module de cisaillement.



**Figure 1-II.6 :**

*Matériau soumis à une contrainte de cisaillement.*

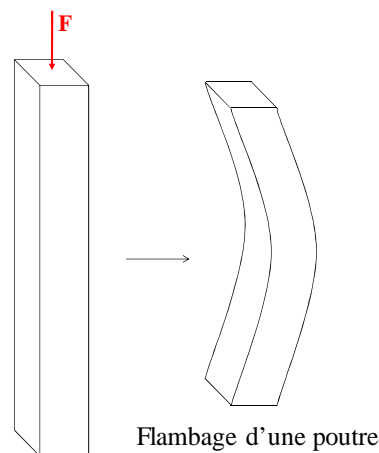
Les modules  $E$ ,  $K$  et  $G$  étant tous issus des mêmes grandeurs microscopiques, ils ne sont pas indépendants mais sont reliés par :

$$E = 2G(1 + \nu) \quad (\text{éq. 1-II.13})$$

$$G = \frac{3K(1-2\nu)}{2(1+\nu)} \quad (\text{éq. 1-II.14})$$

### 1.3- Flambage

Lorsque la contrainte ou la déformation de compression appliquée dépasse le seuil d’élasticité, une instabilité appelée flambage se produit. La déformation ne reste pas axiale mais une composante perpendiculaire apparaît (flexion).



**Figure 1-II.7 :**

*Flambage de l’arête d’une poutre.*

Dans la suite de ce manuscrit, nous nous limiterons à des déformations de compression uniaxiale et comme il n’y aura aucune ambiguïté, la déformation sera notée plus simplement (l’indice compression uniaxiale sera omis) et la contrainte (l’indice 33 sera omis).

La théorie de l’élasticité s’applique à tous les matériaux aussi longtemps que la déformation et la contrainte sont suffisamment petites (inférieures à un seuil). Les limites de linéarité sont notées  $\sigma_{seuil}^*$  et  $\epsilon_{seuil}^*$  pour respectivement la contrainte et la déformation.

## 2- Quelques comportements typiques de mousses sous compression

Dans la suite du manuscrit, les grandeurs relatives aux mousses seront notées avec un astérisque tandis que les grandeurs relatives au matériau solide constituant les parois de la mousse seront indicées par la lettre *s*.

Gibson et Ashby décrivent plusieurs types de comportements mécaniques des mousses et les relie aux déformations microscopiques.

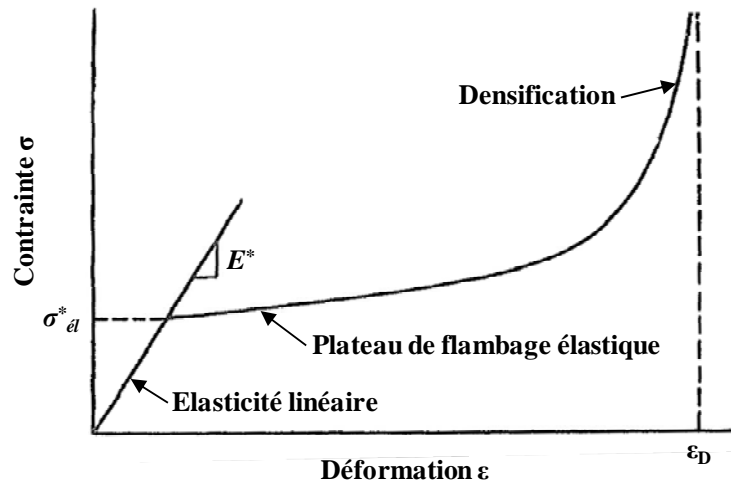
### 2.1- Comportement de type élastique

La figure 1-II.8 montre la courbe schématique contrainte-déformation lors de la compression d’une mousse constituée d’un élastomère, c’est-à-dire d’un polymère réticulé. Trois régimes peuvent être distingués :

- le régime élastique à faible déformation dans lequel la déformation est récupérable et  $\sigma$  varie linéairement avec  $\epsilon$ . La contrainte élastique  $\sigma_{el}^*$  marque la fin du régime élastique linéaire ;

- un long plateau pour lequel la contrainte varie peu en fonction de la déformation. Des observations effectuées par microscopie électronique à balayage<sup>39</sup> suggèrent fortement que le mécanisme de déformation observé dans des mousses présentant ce type de comportement implique un phénomène de flambage. Par la suite, ce plateau sera appelé plateau de flambage élastique ;

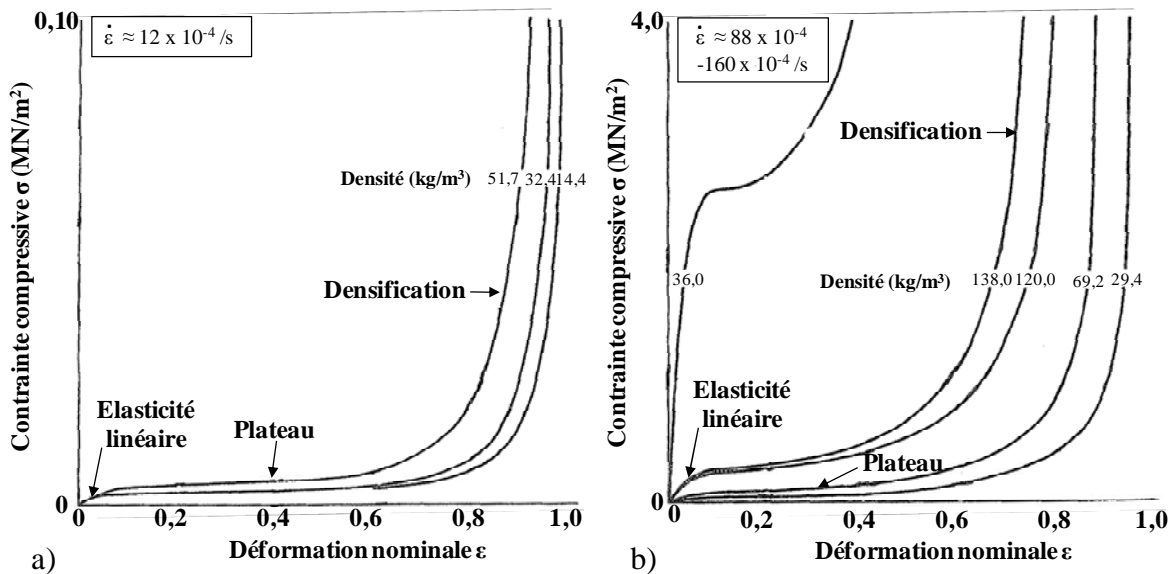
- un régime dans lequel la contrainte augmente rapidement avec la déformation, il s’agit d’un phénomène de densification. Sous l’effet de la compression, la structure de la mousse évolue conduisant à une perte de la porosité et comme son nom l’indique à une augmentation de la masse volumique. Le matériau devient ainsi plus difficile à déformer (augmentation de la contrainte).



**Figure 1-II.8:**

*Courbes schématiques contrainte-déformation en compression, montrant les trois régimes d'élasticité linéaire, de plateau de flambage élastique et de densification d'une mousse élastomère.*

À titre d'exemple, nous présentons les courbes expérimentales obtenues pour deux mousses de ce type : le polyuréthane et le polyéthylène (Figure 1-II.9) <sup>40</sup>.



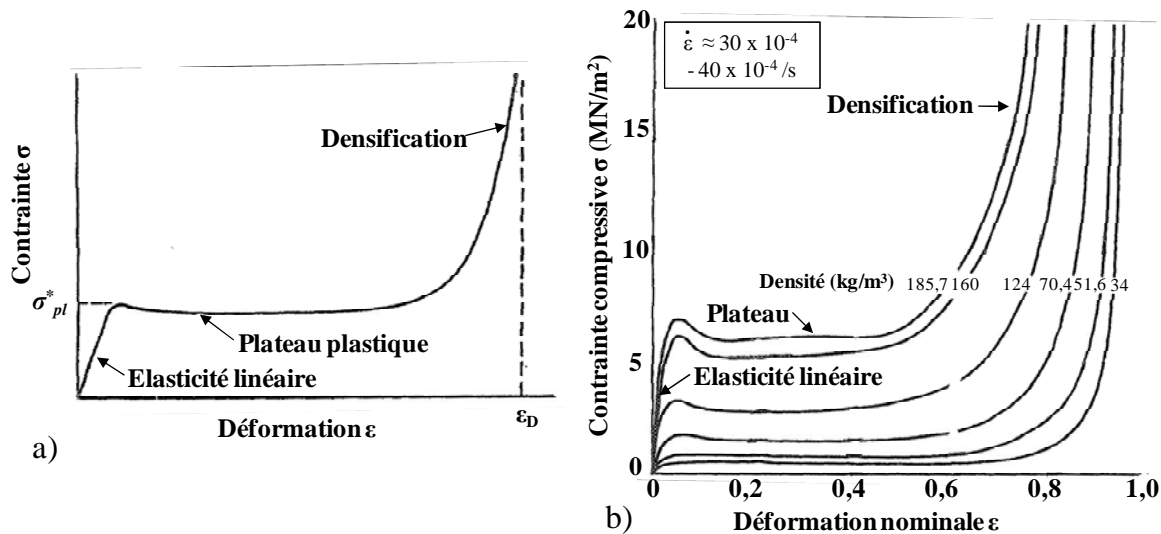
**Figure 1-II.9 :**

*Courbes contrainte-déformation en compression pour des mousses de type élastomère <sup>40</sup> : (a) polyuréthane flexible, (b) polyéthylène.*

*Les expériences ont été réalisées aux vitesses de déformation indiquées dans le cadre situé en haut à gauche de chacun des graphiques.*

## 2.2- Comportement de type élastique-plastique

Au-delà du régime élastique, d’autres mousses peuvent présenter un plateau plastique (Figure 1-II.10) pendant lequel la structure interne du matériau varie par des déformations plastiques, des apparitions de microfissures...La déformation dans ce régime n’est pas récupérable. Le matériau est aussi dit ductile ou malléable dans ce régime. Ce plateau peut être suivi d’une densification comme dans le cas précédent.



**Figure 1-II.10:**

(a) Courbe schématique contrainte-déformation en compression, montrant les trois régimes d'élasticité linéaire, de plateau plastique et de densification d'une mousse élastique-plastique. La contrainte plastique  $\sigma_{pl}^*$  marque la fin du régime élastique linéaire ;

(b) Courbe expérimentale obtenue pour une mousse de polyméthacrylamide<sup>40</sup>.

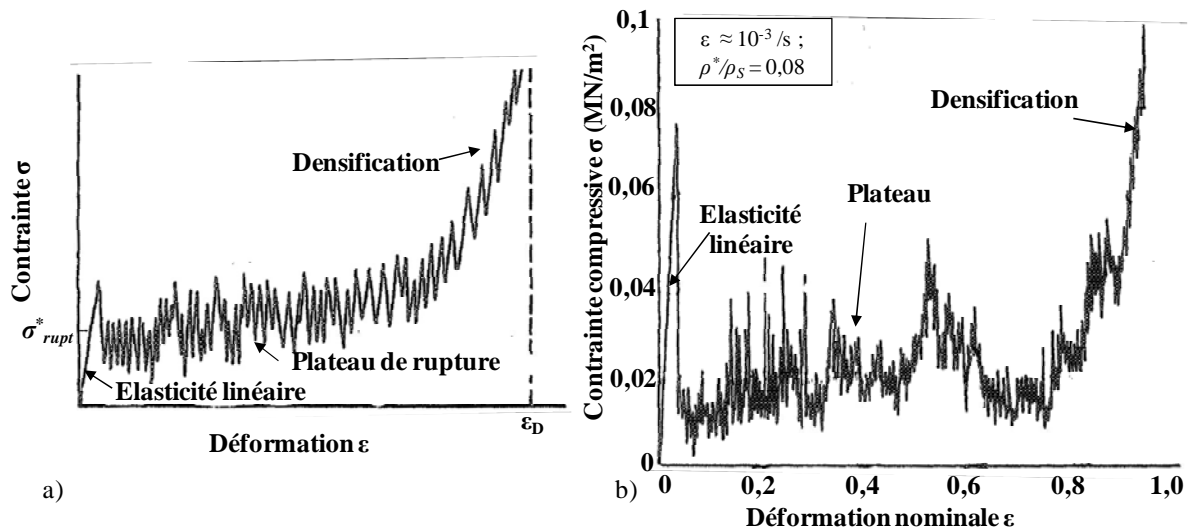
Les expériences ont été réalisées aux vitesses de déformation indiquées dans le cadre situé en haut à gauche du graphique.

## 2.3- Comportement de type élastique-fragile

Lorsque les matériaux sont fragiles, le régime élastique linéaire est suivi par une rupture du matériau (Figure 1-II.11).

Pour ces trois types de comportements présentés, la contrainte  $\sigma_{seuil}^*$  marquant la fin du domaine élastique est appelée, respectivement contrainte de flambage élastique  $\sigma_{el}^*$  (comportement 1), contrainte plastique  $\sigma_{pl}^*$  (comportement 2) et contrainte à la rupture  $\sigma_{rupt}^*$  (comportement 3).

Le comportement mécanique d’une mousse dépend de sa porosité et du matériau qui la constitue. D’une façon générale et quel que soit le type de comportement, une diminution de la porosité a pour conséquences une augmentation du module d’Young, une diminution de la déformation seuil et une densification se produisant pour une déformation plus faible.



**Figure 1-II.11:**

- a) Courbe schématique de contrainte-déformation en compression, montrant les trois régimes d’élasticité linéaire, d’effondrement et de densification d’une mousse élastique fragile. La contrainte d’effondrement par rupture  $\sigma_{rupt}^*$  marque la fin du régime élastique linéaire.
- (b) Courbe expérimentale obtenue pour une mousse d’aluminosilicate (mullite)<sup>40</sup>. L’expérience a été réalisée à la vitesse de déformation indiquée dans le cadre situé en haut à gauche du graphe.

Afin de décrire plus précisément comment le comportement mécanique des mousses dépend de ces grandeurs, nous détaillons le modèle proposé par Gibson et Ashby.

### 3- Propriétés mécaniques de mousses en compression : modèle de Gibson et d’Ashby

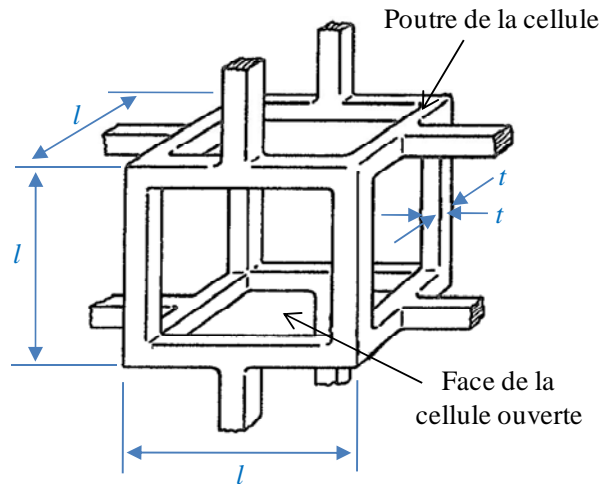
La première étape consiste à simplifier la structure complexe d’une mousse à l’aide d’un modèle géométrique.

#### 3.1- Cellule de base du modèle

Au niveau le plus simple, une mousse à cellules ouvertes peut être schématisée comme un réseau cubique de poutres (ou arêtes) de longueur  $l$  et d’épaisseur  $t$ . Les poutres ont une



section carrée (Figure 1-II.12). Les cellules adjacentes sont positionnées de façon à ce que leurs poutres soient connectées en leur milieu. Les formes cellulaires dans des mousses réelles sont, bien sûr, plus complexes que celle de la figure 1-II.12 mais leurs propriétés peuvent être comprises en utilisant les arguments dimensionnels qui omettent toutes les constantes résultant de la géométrie cellulaire spécifique.



**Figure 1-II.12 :**  
*Cellule modèle utilisée pour décrire une mousse à cellules ouvertes.  
 Les arêtes ont toutes une longueur  $l$  et une épaisseur  $t$ .*

### 3.2- Densité relative

La masse volumique relative d’une cellule, définie comme le rapport de la masse volumique de la mousse  $\rho^*$  à celle du solide la constituant  $\rho_s$  ( $\rho^*/\rho_s$ ) peut être calculée à partir du modèle de la figure 1-II.12.

Nous avons :

$$\rho^* = \frac{m_S}{V_S + V_G} \quad (\text{éq. 1-II.15})$$

et

$$\rho_S = \frac{m_S}{V_S} \quad (\text{éq. 1-II.16})$$

où  $m_S$  est la masse de solide,  $V_S$  le volume de solide et  $V_G$  le volume de gaz dans la mousse.

Avec les équations (1-II.15) et (1-II.16) :

$$\frac{\rho^*}{\rho_S} = \frac{V_S}{V_S + V_G} = \frac{12(t^2l)}{l^3} \quad (\text{éq. 1-II.17})$$

Ce qui mène à :

$$\frac{\rho^*}{\rho_S} \propto \left(\frac{t}{l}\right)^2 \quad (\text{éq. 1-II.18})$$

Remarquons que pour une cellule de même géométrie à faces pleines (matériaux cellulaires à cellules fermées), l’équation (1-III.4) est modifiée selon :

$$\frac{\rho^*}{\rho_S} \propto \left(\frac{t}{l}\right) \quad (\text{éq. 1-II.19})$$

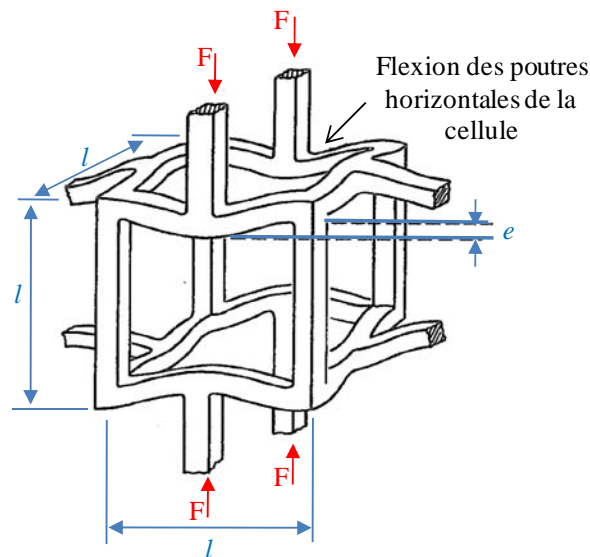
La masse volumique relative de la mousse peut également s’exprimer en fonction de la porosité  $\phi_{mousse}$  de la mousse (fraction volumique d’air dans la mousse).

$$\frac{\rho^*}{\rho_S} \propto (1 - \phi_{mousse}) \quad (\text{éq. 1-II.20})$$

Notons que le choix d’une géométrie de cellule plus complexe aurait modifié le coefficient 12 de l’équation 1-II.17 mais pas les lois de puissance dans les relations (1-II.18), (1-II.19) et (1-II.20).

### 3.3- Domaine linéaire : comportement élastique

Gibson et Ashby considèrent que dans le régime décrit par la théorie de l’élasticité, la mousse comprimée se déforme par flexion élastique des poutres horizontales (sans flambage des poutres verticales) (Figure 1-II.13).

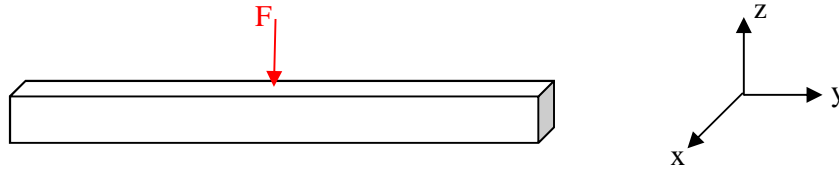


**Figure 1-II.13 :**

*Fléchissement de parois cellulaires pendant la déformation linéaire-élastique.*

#### **- Déformation d’une poutre isolée**

Soit une poutre de longueur \$l\$, d’épaisseur \$t\$, de section carrée et subissant une force \$F\$ appliquée en son milieu (Figure 1-II.14).



**Figure 1-II.14 :**

*Poutre de longueur l et d’épaisseur t.*

Le moment d’inertie de la poutre (aussi appelé moment quadratique) soumise à la flexion est défini par :

$$I_x = \iint_{surf} y^2 dx dy = \int_{-\frac{t}{2}}^{\frac{t}{2}} dx \int_{-\frac{t}{2}}^{\frac{t}{2}} y^2 dy = \frac{t^4}{12} \quad (\text{éq. 1-II.21})$$

Les directions x et y étant équivalentes,  $I_x = I_y = I$ .

$$I = \frac{t^4}{12} \quad (\text{éq. 1-II.22})$$

La déviation de la poutre sous l’effet de force exercée sur la poutre est  $\Delta_{défl}$ :

$$\delta_{défl} \approx \frac{Fl^3}{E_S I} \quad (\text{éq. 1-II.23})$$

où  $E_S$  est le module d’Young du solide constituant la poutre.

### **- Module d’Young de la mousse**

Considérons une cellule de la mousse, la contrainte est reliée à la force F par :

$$F \propto \sigma l^2 \quad (\text{éq. 1-II.24})$$

et la déformation est le déplacement relatif :

$$\varepsilon \propto \frac{\delta_{défl}}{l} \quad (\text{éq. 1-II.25})$$

Il s’en suit immédiatement l’expression du module d’Young pour une mousse :

$$E^* = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{C_1 E_S l}{l^4} \quad (\text{éq. 1-II.26})$$

Et, à partir des équations (1-II.19), (1-II.22) et (1-II.26) :

$$\frac{E^*}{E_S} = C_1 \left( \frac{\rho^*}{\rho_S} \right)^2 \quad (\text{éq. 1-II.27})$$

où  $C_1$  inclut toutes les constantes géométriques de proportionnalité.

N’importe quelle forme cellulaire équiaxiale mène à ce résultat ; la seule différence se trouve dans la valeur de la constante  $C_1$ . Maiti *et al.*<sup>40</sup> ont comparé l’ensemble des données expérimentales disponibles à l’époque dans la littérature avec cette équation (1-II.27) pour les

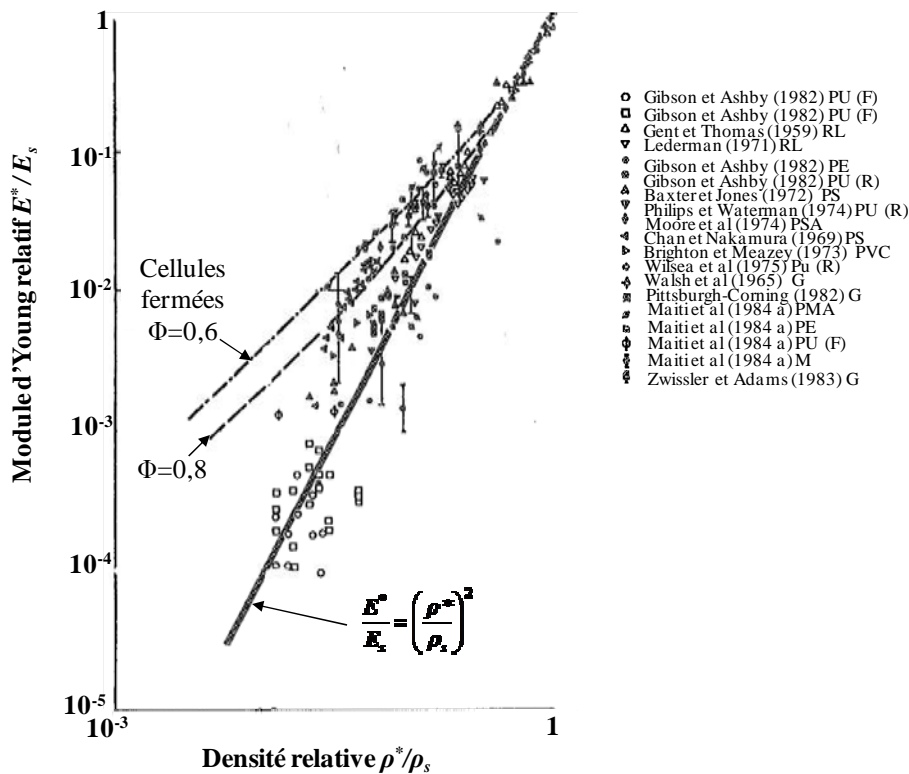
matériaux à cellules ouvertes. Les données, expérimentales (Figure 1-II.15) montrent que  $C_1 \approx 1$ . Pour des cellules fermées, une contribution liée à la déformation du solide compris dans les faces doit en principe être ajoutée :

$$\frac{E^*}{E_S} = C_1' \phi_A \left( \frac{\rho^*}{\rho_S} \right)^2 + C_1'' (1 - \phi_A) \left( \frac{\rho^*}{\rho_S} \right) \quad (\text{éq. 1-II.28})$$

où  $\phi_A$  est la fraction de solide comprise dans les arêtes des cellules.

Toujours pour des cellules fermées, il faut en principe ajouter un terme de compression :

$$E_G^* = \frac{P_0(1-2\nu^*)}{1 - \frac{\rho^*}{\rho_S}} \quad (\text{éq. 1-II.29})$$



**Figure 1-II.15 :**

Évolution du module d’Young relatif des mousses,  $E^*/E_s$ , en fonction de la densité relative,  $\rho^*/\rho_s$  pour différents matériaux<sup>40</sup>. La ligne continue représente la théorie pour des mousses à cellules ouvertes (éq. (1-II.27) avec  $C_1 \approx 1$ ).

Les lignes discontinues correspondent à l’expression théorique pour des mousses à cellules fermées (éq.1-II.28).

Signalons également que Gibson et Ashby ont aussi supposé que le matériau cellulaire peut être traité comme un continuum ; c'est-à-dire que la taille cellulaire est très petite par rapport à la taille de l’échantillon testé. Lakes<sup>41</sup> montre que l’élasticité classique, avec son hypothèse de continuum, échoue à décrire le comportement élastique des échantillons de

mousses lorsque le rapport du diamètre de l’échantillon sur la taille des cellules est inférieur à 20. Les expériences de Brezny et Green <sup>42</sup> le confirment : ils annoncent que le module élastique et la résistance de mousses de carbone vitreux réticulé diminuent quand le rapport du diamètre de l’échantillon sur la taille des cellules est plus petit que 20.

**- Module de cisaillement et coefficient de Poisson**

En remplaçant la force de compression par une force tangente à la cellule et en utilisant le même raisonnement que précédemment, il est possible d’exprimer le module de cisaillement d’une mousse  $G^*$ .

$$G^* = \frac{\sigma_{cis}}{\epsilon} = \frac{C_2 E_s I}{l^4} \tag{éq. 1-II.30}$$

où  $\sigma_{cis}$  est la contrainte de cisaillement  $\sigma_{cis}$  décrite dans le paragraphe (II-1.2.b).

L’hypothèse a été faite que le matériau se déforme de la même façon c’est-à-dire par la flexion des poutres. Ceci conduit à :

$$\frac{G^*}{E_s} = C_2 \left( \frac{\sigma_{cis}}{\sigma} \right)^2 \tag{éq. 1-II.31}$$

Par ailleurs, pour un matériau isotrope, les modules de compression et de cisaillement sont liés par la relation (1-II.13), nous avons :

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \tag{éq. 1-II.32}$$

Ce qui donne :

$$\frac{G^*}{E_s} = \frac{C_1}{2C_2} - 1 = C_3 \tag{éq. 1-II.33}$$

Compte tenu des modules déterminés expérimentalement pour des systèmes très variés (Figure 1-II.16), nous obtenons :

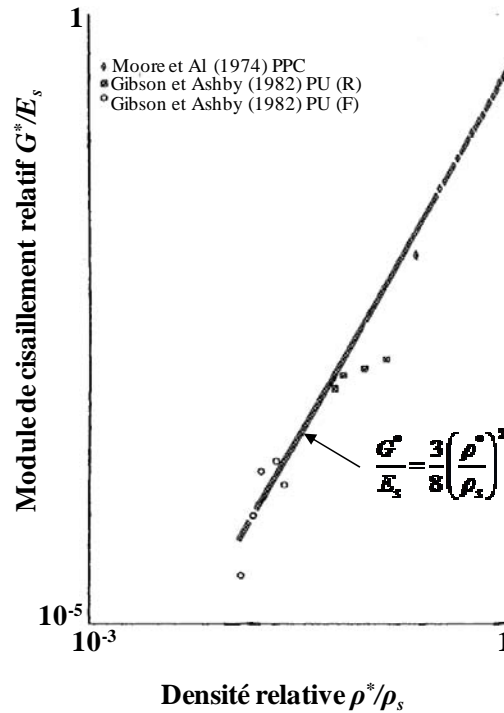
$$\frac{G^*}{E_s} \approx \frac{3}{8} \left( \frac{\sigma_{cis}}{\sigma} \right)^2 \tag{éq. 1-II.34}$$

et :

$$\nu \approx \frac{1}{3} \tag{éq. 1-II.35}$$

Ces prévisions sont comparées aux données expérimentales <sup>39,43-45</sup> sur les figures 1-II.16 et 1-II.17. Les figures incluent des données pour des polymères rigides, des élastomères,

des métaux et des verres. Dans ces figures, les mousses à cellules ouvertes sont représentées par des symboles ouverts et les mousses à cellules fermées sont tracées avec des symboles pleins. La droite sur chaque figure montre l’équation pour des mousses à cellules ouvertes.

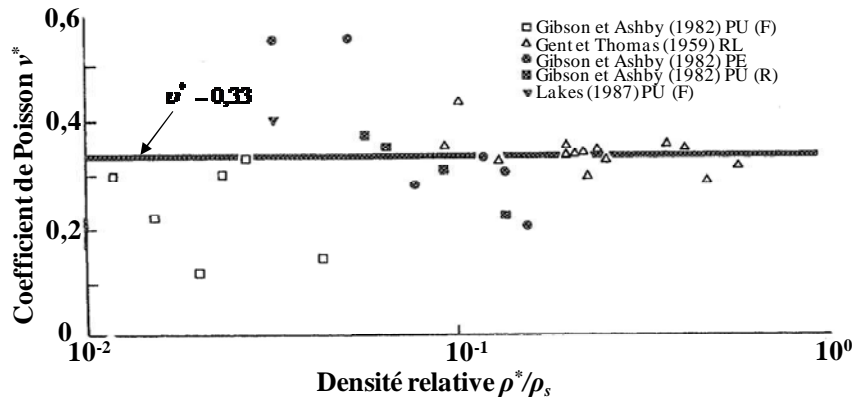


**Figure 1-II.16 :**

*Courbe représentant le module de cisaillement relatif des mousses,  $G^*/E_s$ , en fonction de la densité relative,  $\rho^*/\rho_s$ .*

*La ligne continue correspond à l’expression théorique pour des mousses à cellules ouvertes*  
 38,43,44

La grande dispersion des données obtenues pour le coefficient de Poisson (Figure 1-II.17) reflète, d’une part, la variabilité de  $\nu^*$  dans les mousses de géométries cellulaires différentes et, d’autre part, la difficulté expérimentale de mesurer cette propriété.



**Figure 1-II.17:**

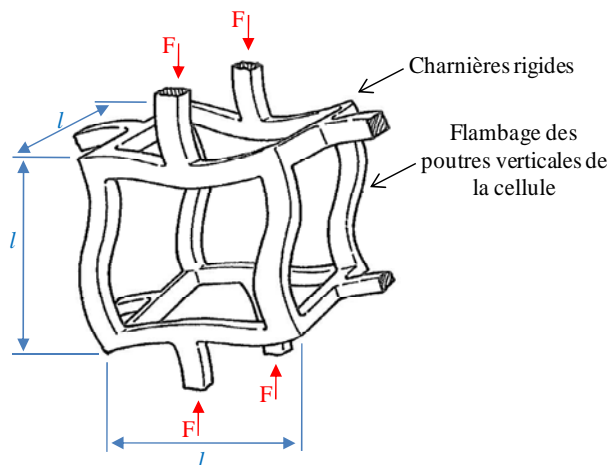
Données expérimentales obtenues pour le coefficient de Poisson  $\nu^*$  de différentes mousses en fonction de leur densité relative,  $\rho^*/\rho_s$ . La valeur moyenne des points expérimentaux est environ de  $1/3$ <sup>39,43-45</sup>.

### 3.4- Réponse non-linéaire et densification

La théorie de l'élasticité est limitée à de faibles déformations : typiquement de l'ordre de 5 % de déformation au plus. Pour des contraintes ou des déformations appliquées supérieures, la courbe contrainte-déformation dévie de la linéarité. Gibson et Ashby envisagent deux types de mécanismes conduisant à la sortie du domaine linéaire.

#### - Contrainte de flambage élastique<sup>\*el</sup>

La sortie du domaine linéaire est causée par une instabilité élastique : le flambage des parois verticales se produisant à  $\sigma_{el}^*$  (Figure 1-II.18). L'effondrement de mousses de polyuréthanes à cellules ouvertes a lieu à contrainte quasiment constante se traduisant par un long plateau dans la courbe contrainte-déformation.



**Figure 1-II.18 :**

Flambage élastique des poutres verticales constituant les parois cellulaires d'une mousse élastomère à cellules ouvertes.

La force critique au-delà de laquelle un bord cellulaire de longueur  $l$ , de module d'Young  $E_s$  et de moment,  $I$ , flambe est donnée par la formule d'Euler :

$$F_{crit} = \frac{n^2 I^2 E_s I}{l^2} \quad (\text{éq. 1-II.36})$$

Le facteur  $n^2$  décrit le degré de contrainte aux extrémités de la colonne. Si cette force est atteinte dans une couche de cellules, elles se déformeront, amorçant le flambage élastique de la mousse. La contrainte au-delà de laquelle ce phénomène se produit est donnée par :

$$\frac{\sigma^*}{E_s} \propto \frac{F_{crit}}{l^2} \propto \frac{E_s I}{l^4} \quad (\text{éq. 1-II.37})$$

L'utilisation des relations  $\sigma^* / E_s \propto (t/l)^2$  (éq. 1-II.19) et  $I \propto t^4$  (éq. 1-II.22) appropriées à des mousses à cellules ouvertes, donne :

$$\frac{\sigma^*}{E_s} = C_4 \left( \frac{t}{l} \right)^2 \quad (\text{éq. 1-II.38})$$

où  $C_4$  contient toutes les constantes de proportionnalité.

Des affinements sont possibles. Gibson et Ashby considèrent des complications supplémentaires de géométrie qui interviennent quand la densité n'est pas faible (quand le solide représente une partie significative du volume) et arrivent à une expression légèrement différente :

$$\frac{\sigma^*}{E_s} = C_4' \left( \frac{t}{l} \right)^2 \left( 1 + \left( \frac{t}{l} \right)^{1/2} \right)^2 \quad (\text{éq. 1-II.39})$$

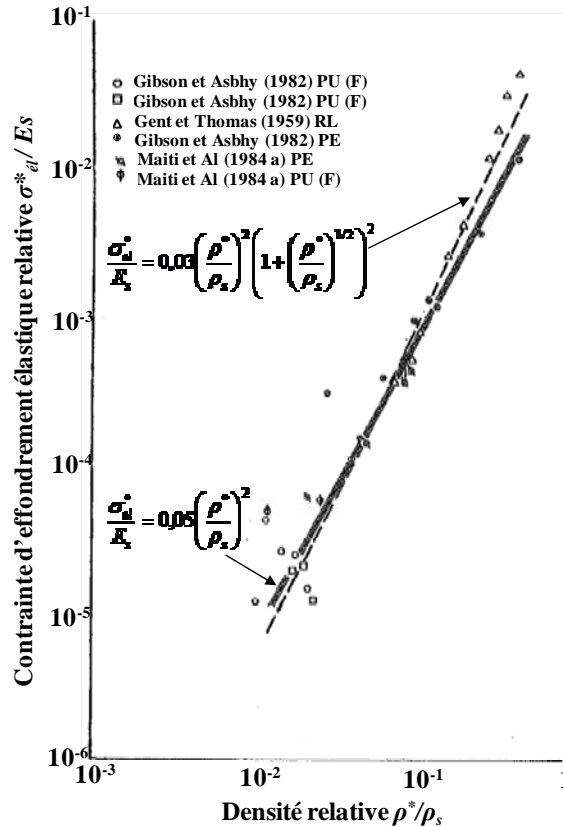
La correction est non significative quand  $\rho^* / \rho_s < 0,3$  (ce qui sera notre cas).

Les données obtenues<sup>40</sup> pour la contrainte de flambage élastique pour des mousses élastomères et sur une vaste gamme de densités, sont tracées sur la figure 1-II.19. Les symboles vides correspondent aux données obtenues pour les mousses à cellules ouvertes, les symboles pleins pour les mousses à cellules fermées. Les données sont assez bien décrites par l'équation simple (1-II.38) avec  $C_4 = 0,05$  (la ligne en trait continu) ; la tendance est plutôt meilleure avec l'équation plus affinée (1-II.39) et  $C_4' = 0,03$  (la ligne discontinue).

La déformation à laquelle le flambage élastique apparaît est donnée par la contrainte de flambage élastique divisée par le module d'Young et découle des équations (1-II.27 et 1-II.38). En prenant  $C_I = 1$  et  $C_4 = 0,05$ , il vient que la déformation de flambage élastique est de 0,05, en bon accord avec les courbes expérimentales de la figure 1-II.9. Dans le domaine post-



élasticité linéaire, les mousses à cellules ouvertes montrent un plateau presque horizontal, tronqué par la densification.



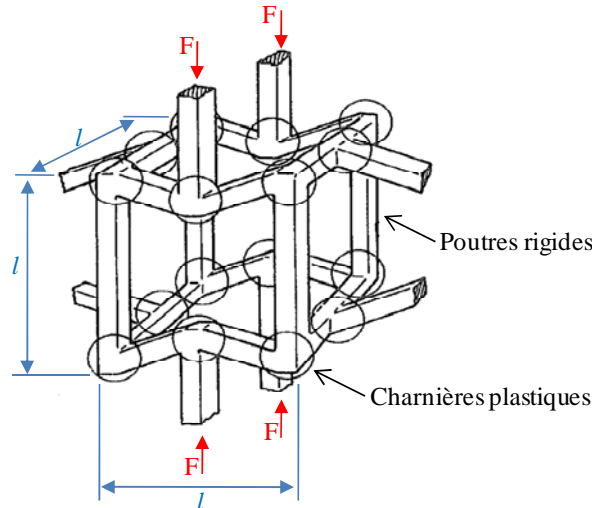
**Figure 1-II.19 :**

*Courbe représentant la contrainte de flambage élastique des mousses normalisée par le module solide,  $E_s$ .*

*La ligne continue représente la théorie des mousses à cellules ouvertes<sup>40</sup> sans correction de densité (ég. 1-II.38) et la ligne discontinue inclut la correction de densité (ég. 1-II.39).*

**- Contrainte d’effondrement plastique  $\sigma_{pl}^*$**

Les mousses, élaborées à partir de matériaux qui ont un comportement de type élastique-plastique (des polymères rigides, ou des métaux, par exemple), s’effondrent plastiquement au-delà du régime linéaire-élastique, délimitée par la contrainte d’effondrement plastique, notée  $\sigma_{pl}^*$ . Ce phénomène, comme le flambage élastique, donne un plateau horizontal à la courbe contrainte-déformation. Les poutres verticales ne flambent pas mais ce sont les charnières qui se déforment de façon plastique (Figure 1-II.20).



**Figure 1-II.20 :**

*Vision schématique de la formation de charnières plastiques dans une mousse à cellules ouvertes soumise à une contrainte supérieure à sa contrainte d’effondrement plastique  $\sigma_{pl}^*$ .*

Pour une poutre avec une section carrée de côté  $t$ , le moment s’écrit :

$$M_{pl} \approx \sigma_{ys} t^3 \quad (\text{éq. 1-II.40})$$

Où  $\sigma_{ys}$  est la contrainte de limite d’élasticité du matériau solide constituant les arêtes des cellules. La force  $F$  s’applique normalement à l’arête de longueur  $l$  et exerce donc un moment de flexion maximum proportionnel à  $Fl$ . Nous avons donc également

$$M_{pl} \approx Fl \quad (\text{éq. 1-II.41})$$

Et donc :

$$p_{pl} \approx F / l^2 \approx M_{pl} / l^3 \approx \sigma_{ys} t^3 / l^3 \quad (\text{éq. 1-II.42})$$

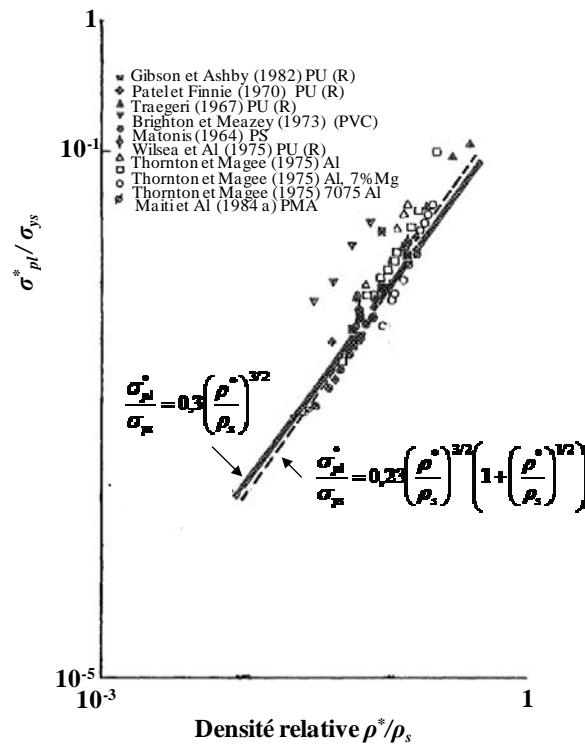
En utilisant l’équation (1-II.18) pour des mousses à cellules ouvertes, nous obtenons :

$$\frac{p_{pl}^*}{\sigma_{ys}} = C_5 \left( \frac{t^*}{s} \right)^{3/2} \quad (\text{éq. 1-II.43})$$

où, comme toujours, la constante  $C_5$  contient toutes les constantes de proportionnalité. Les affinements sont de nouveau possibles, mais ont très peu d’effet sur le résultat. À densités plus élevées, les dimensions des charnières des cellules doivent être soustraites de la longueur de la poutre et des corrections doivent être faites à l’équation pour la densité. La dernière équation devient alors :

$$\frac{p_{pl}^*}{\sigma_{ys}} = C_5' \left( \frac{t^*}{s} \right)^{3/2} \left( 1 + \left( \frac{t^*}{s} \right)^{1/2} \right) \quad (\text{éq. 1-II.43})$$

Mais comme la figure 1-II.21<sup>40</sup> le montre, la correction est expérimentalement non significative.



**Figure 1-II.21:**

Évolution du rapport entre la contrainte plastique de la mousse et la contrainte de limite d’élasticité du matériau qui en constitue les parois, en fonction de la densité relative. La ligne continue représente l’équation (1-II.43) ; la ligne discontinue inclue la correction de densité (éq. 1-II.44).

**- Contrainte d’effondrement par rupture<sup>\*</sup><sub>rupt</sub>**

Les mousses fragiles (par exemples, les céramiques, les verres et quelques polymères fragiles) s’effondrent par un autre mécanisme : au-delà d’une certaine contrainte appliquée à la mousse notée <sup>\*</sup><sub>rupt</sub>, les arêtes des cellules se cassent (Figure 1-II.22).

Le module de rupture du matériau constituant les arêtes des cellules est noté  $\sigma_{fs}$ . Une arête cellulaire se brise lorsque le moment excède la valeur  $M_f$  suivante :

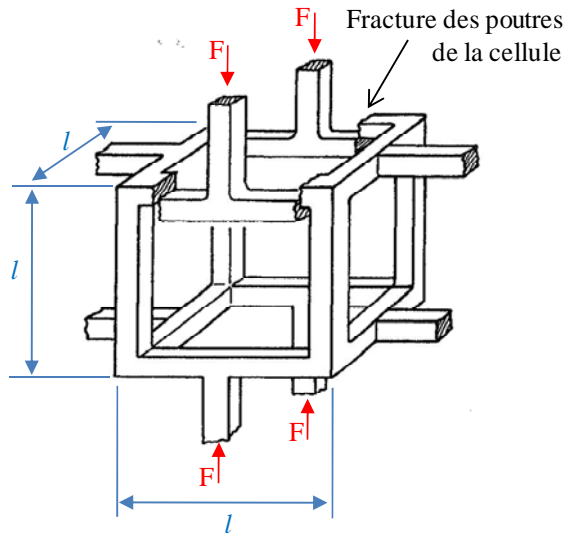
$$M_f \approx \sigma_{fs} t^3 \tag{éq. 1-II.45}$$

Comme auparavant, une force  $F$  agissant avec une composante normale à l’arête de longueur  $l$ , exerce un moment qui est proportionnel à  $Fl$ . La contrainte sur la mousse, comme précédemment, est proportionnel à  $F/l^2$ . La contrainte à la rupture <sup>\*</sup><sub>rupt</sub> s’écrit donc :

$$\sigma_{rupt}^* \propto \frac{M_f}{l^3} \tag{éq. 1-II.46}$$

En utilisant l’équation (1-II.18), nous obtenons :

$$\frac{r_{rupt}^*}{f_s} = C_6 \left( \frac{r_{rupt}^*}{s} \right)^{3/2} \quad (\text{éq. 1-II.47})$$



**Figure 1-II.22:**

*Représentation de la fissuration des parois cellulaires d’une mousse fragile à cellules ouvertes.*

**- Densification  $D^*$**

La densification est le processus qui se déroule lorsque les pores commencent à se remplir sous l’effet de la compression.

Soit la densité relative initiale du matériau avant compression. Nous cherchons à exprimer  $D$  qui est le taux de déformation du matériau à partir duquel tous les pores du matériau ont été remplis. La situation est écrite sur le schéma de la figure 1-II.23.

Le volume initial du matériau s’écrit :  $V_0 = h_0 L_0^2$ . Dans ce volume, le volume de solide est :

$$V_S = (1 - \phi)V_0 = (1 - \phi)h_0 L_0^2 \quad (\text{éq. 1-II.48})$$

La densification du matériau sera totale lorsque le volume global du matériau après compression sera égal au volume de solide :

$$V_F = h_D L_D^2 = V_S = (1 - \phi)h_0 L_0^2 \quad (\text{éq. 1-II.49})$$

Soit:

$$h_D = (1 - \phi)h_0 \left(\frac{L_0}{L_D}\right)^2 \quad (\text{éq. 1-II.50})$$

Et

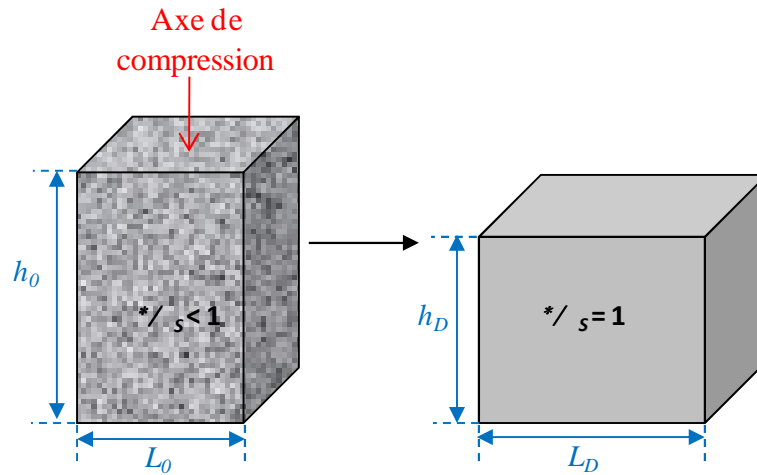
$$\varepsilon_D^* = \frac{h_0 - h_D}{h_0} = 1 - (1 - \phi) \left(\frac{L_0}{L_D}\right)^2 \quad (\text{éq. 1-II.51})$$

Donc:

$$\varepsilon_D^* = 1 - \frac{\rho^*}{\rho_S} \left(\frac{L_0}{L_D}\right)^2 \quad (\text{éq. 1-II.52})$$

Les résultats expérimentaux exposés dans la littérature<sup>40</sup> mènent à :

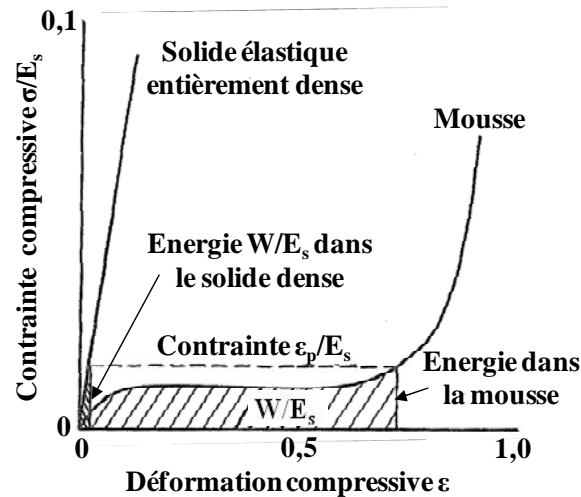
$$\varepsilon_D^* = 1 - 1,4 \frac{\rho^*}{\rho_S} \quad (\text{éq. 1-II.53})$$



**Figure 1-II.23 :**  
*Compression d’une mousse jusqu’à densification.*

### 3.5- Dissipation d’énergie dans une mousse

Dans de nombreuses applications (et plus particulièrement dans les dispositifs visant à protéger des biens ou des personnes de dommages mécaniques), nous cherchons à dissiper de l’énergie mécanique. Les mousses sont de très bons candidats pour ce type d’applications. À titre illustratif, nous pouvons comparer l’énergie mécanique dissipée lors d’un processus de compression par une mousse d’une part, et par le solide qui la compose d’autre part (Figure 1-II.24).



**Figure 1-II.24 :**

*Courbes contrainte-déformation pour un solide élastique et une mousse élaborée à partir du même solide. L'énergie dissipée est représentée par les zones hachurées.*

Le travail par unité de volume pour déformer la mousse à une déformation  $\varepsilon$  est simplement l'aire sous la courbe contrainte-déformation à un couple contrainte-déformation donné (Figure 1-II.23). Très peu d'énergie est absorbée au cours du régime linéaire-élastique. Comme la figure le montre, c'est le long plateau de la courbe contrainte-déformation, émanant de l'effondrement des cellules par flambage (mousses élastomères) ou par effondrement plastique (mousse plastique) qui permet une grande dissipation d'énergie à contrainte quasi-constante.

L'énergie absorbée par unité de volume, jusqu'à une déformation  $\varepsilon$ , est donnée par :

$$W = \int_0^{\varepsilon} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon \quad (\text{éq. 1-II.54})$$

Quand le plateau est plat, la contrainte plateau  $\sigma^*$  est quasi-constante et  $W^*$  est donnée approximativement par :

$$W^* \approx \sigma^* \varepsilon \quad (\text{éq. 1-II.55})$$

#### 4- Confrontation des résultats expérimentaux et du modèle de Gibson et d’Ashby : effet de la taille des cellules sur les propriétés mécaniques

Comme nous venons de le voir, le modèle de Gibson et d’Ashby ne prévoit aucune dépendance du module d’Young avec la taille des cellules. De manière générale, il y a assez peu d’études reportant le comportement mécanique de mousses en fonction de la taille des cellules. Une des raisons principales à cette rareté des données est que la réalisation de systèmes dans lesquels la taille des cellules peut être modifiée sans variation simultanée de la densité de la mousse est expérimentalement difficile à réaliser. Il est donc délicat de déterminer l’influence de ce paramètre indépendamment de la porosité.

Citons néanmoins les quelques travaux qui font état de tels résultats.

Brezny et Green <sup>42</sup> ont étudié le module d’Young, la résistance mécanique et la ténacité à la rupture d’une mousse fragile de carbone vitreux réticulée fabriquée à partir de la carbonisation d’un polymère à cellules ouvertes et de taille des cellules variant de 0,4 à 4,5 mm à densité constante. Les auteurs trouvent que les résistances à la compression et à la flexion sont inversement proportionnelles à la taille des cellules. L’augmentation de la résistance à la flexion lorsque la taille diminue peut être liée à une réduction de la taille des poutres qui deviennent plus petites que la taille moyenne entre deux défauts. En revanche, la ténacité à la rupture et le module élastique sont indépendants de la dimension des cellules, comme le prédit le modèle de Gibson et Ashby. Yu *et al.* <sup>46</sup> ont examiné le comportement mécanique en compression quasi-statique et les mécanismes de déformation de mousses d’aluminium à cellules fermées. L’effet du diamètre des cellules de la mousse d’aluminium en compression et les propriétés d’absorption d’énergie ont aussi été discutés. Différentes tailles de cellules à densité relative constante de 0,16 ont été élaborées :  $\langle D_{cell} \rangle = 2,6 ; 3,2$  et 3,8 mm. Les résultats montrent que la compression de la mousse d’aluminium à cellules fermées est caractérisée par les 3 étapes classiques de déformation. L’effet du diamètre des cellules sur la propriété compressive est clair : la contrainte maximale et le module d’Young nominal augmentent avec le rayon des cellules. Cependant, ces données sont fortement affectées par des effets de taille, le rapport  $L/D_{cell}$  entre la taille des échantillons (L) et celles des cellules ( $D_{cell}$ ) est en effet extrêmement faible et il est donc difficile de conclure sur des effets intrinsèquement liés à la taille des cellules.

Il en est de même pour les travaux menés par Liu *et al.* <sup>47</sup> qui ont étudié des mousses à cellules fermées à base de poly( $\epsilon$ -caprolactone) PCL. Les auteurs mentionnent en effet des matériaux à taille de cellules variables comprises entre 80 et 170  $\mu\text{m}$  environ. Cependant, cette variation de la taille des cellules s’accompagne également d’une variation de la densité. En regroupant leurs données sur les systèmes de densité comparable et de taille variable, aucune dépendance significative du module d’Young avec la taille des cellules n’est observée. De même, Doroudiani et Kortschot <sup>48</sup> ont étudié des mousses de polystyrène expansé de densités et de tailles de cellules (fermées) variables. Les résultats obtenus montrent une très faible variation du module d’Young en fonction de la taille des cellules (à densité constante).

Dam *et al.* <sup>49</sup> présentent des données obtenues dans des mousses commerciales à cellules ouvertes, de densités relatives constantes (maintenues à respectivement 12 et 16 %) et à tailles de pores variables comprises entre environ 1 et 4,3 mm. Ces mousses sont composées principalement d’aluminium et d’une faible proportion (environ 8% molaire) de mullite (un aluminosilicate cristallin mixte  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{30\text{u}2}/(\text{SiO}_2)_{20\text{u}1}$ ). De façon inattendue, les auteurs observent une dépendance de la contrainte à la rupture <sup>\*</sup><sub>rupt</sub> et du module d’Young avec la taille moyenne des cellules constituant la mousse, en contradiction évidente avec les prévisions de Gibson et d’Ashby pour qui seule la densité relative du matériau est un paramètre pertinent (équations (1-II.27) et (1-II.47)). Les auteurs interprètent cette dépendance comme étant due à une variation de la structure du matériau solide constituant les parois de la mousse d’un échantillon à l’autre. Cette supposition n’est cependant étayée par aucune donnée expérimentale.

Un effet similaire d’augmentation du module d’Young avec la taille des cellules (à densité relative constante) a été également observé, quoique non réellement exposé en tant que tel, par Jiang *et al.* <sup>50</sup> dans des mousses d’aluminium à cellules ouvertes. De même, Yang *et al.* <sup>51</sup> ont étudié le comportement en compression de mousses composites Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ils ont ainsi pu produire des mousses de densités relatives assez peu variables pour des diamètres de cellules variant de 112 à 400  $\mu\text{m}$ . Les courbes contrainte-déformation montrent une légère augmentation du module d’Young avec la taille des pores mais les résultats ne sont pas exploités ni discutés et la dépendance observée semble faible.

En résumé, nous voyons qu’il y a donc deux types de résultats reportés dans la littérature : ceux en accord avec le modèle de Gibson et d’Ashby (qui ne présentent aucun



effet de la taille des cellules sur les propriétés mécaniques) et ceux qui présentent une dépendance des propriétés mécaniques avec la taille des cellules. Dans ces derniers cas, les auteurs cherchent à attribuer cette divergence à un changement de microstructure.

L’objectif de cette thèse est donc de varier indépendamment la taille moyenne des cellules et la densité des mousses afin de découpler leurs effets sur les propriétés mécaniques.

## Références

1. Kelvin, W., *Philosophical Magazine* **1887**, 24, (151), 503.
2. Hiemenz, P. C.; Rajagopalan, R., *Principles of Colloid and Surfaces Chemistry*. 3rd ed.; Marcel Dekker: N.Y., 1997.
3. Evans, D. F.; Wennerström, H., *The Colloidal Domain where Physics, Chemistry and Biology meet*. 2nd ed.; Wiley: 1999.
4. Adamson, A. W., *Physical Chemistry of Surfaces*. 5th ed.; Wiley Interscience: 1990.
5. Leal-Calderon F.; Schmitt V; J., B., *Emulsion Science. Basic Principles*. 2nd ed.; Springer: 2007; p 228.
6. Gibbs, J. W., *The collect works of J.W. Gibbs*. Longsmann, Green: N.Y., 1931.
7. Ivanov, I. B.; Dimitrov, D. S., *Thin Liquid Films*. M. Dekker: N.Y., 1988.
8. Derjaguin, B. V.; Churaev, N. V.; Muller, V. M., *Surface Forces*. Consultant Bureau: New York, 1987.
9. Tanford, C., *The Hydrophobic Effect*. Wiley: N.Y., 1976.
10. Israelachvili, J. N., *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press: New York, 1992.
11. Bancroft, W. D., *The Journal of Physical Chemistry* **1912**, 17, (6), 501-519.
12. Griffin, W. C., *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1949**, 1, 311-326.
13. Davies, J. T.; Rideal, E. K., Diffusion through Interfaces. In *Interfacial Phenomena*, 1st ed.; Willmer, Ed. Academic Press Inc.: New York, 1961; pp 301-342.
14. Salager, J. L., Phase transformation and emulsion inversion on the basis of catastrophe theory. In *Encyclopedia of emulsion technology. Vol. 3. Basic theory. Measurement. Applications.*, Becher, P., Ed. Dekker, Marcel: New York, 1988.
15. de Vries, A. J., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas Belgique* **1958**, 77, 383-99.
16. Schmitt, V.; Arditty, S.; Leal-Calderon, F., Chapter 15 Stability of concentrated emulsions. In *Interface Science and Technology*, 2004; Vol. 4, pp 607-639.
17. Kabalnov, A. S.; Wennerström, H., *Langmuir* **1996**, 12, (2), 276-292.
18. van den Tempel, M., *J. Non-Newt. Fluid Mech.* **1977**, 2, 205.
19. Schmitt, V.; Cattelet, C.; Leal-Calderon, F., *Langmuir* **2004**, 20, 46-52.

20. Scriven, L. E., *Chemical Engineering Science* **1960**, 12, (2), 98-108.
21. Stuke, B., *Chem.-Ing.-Tech.* **1961**, 33, 173.
22. Bibette, J., *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, **147**, 474-478.
23. Kobayashi, I.; Mukataka, S.; Nakajima, M., *Langmuir* **2005**, 21, (17), 7629-7632.
24. Mason, T. G.; Bibette, J., *Phys. Rev. Lett* **1996**, 77, 3481.
25. Mason, T. G.; Bibette, J., *Langmuir* **1997**, 13, 4600.
26. Imhoff, A., Pine, D.J., *Nature* **1997**, 389, 948-951.
27. Mabilille, C.; Leal-Calderon, F.; Bibette, J.; Schmitt, V., *Europhys. Lett* **2003**, 61, (5), 708-714.
28. Mabilille, C.; Schmitt, V.; Gorria, P.; Leal-Calderon, F.; Faye, V.; Deminière, B., *Langmuir* **2000**, 16, (2), 422-429.
29. Cameron, N. R.; Sherrington, D. C., *Macromolecules* **1997**, 30, (19), 5860-5869.
30. Lépine, O.; Birot, M.; Deleuze, H., *Colloid & Polymer Science* **2008**, 286, (11), 1273-1280.
31. Barby, D., Haq, Z., **1982**.
32. Williams, J. M.; Wroblewski, D. A., *Langmuir* **1988**, 4, (3), 656-662.
33. Menner, A.; Bismarck, A., *Macromolecular Symposia* **2006**, 242, (1), 19-24.
34. Sherrington, D. C., Hodge, P., *chap I* **1988**.
35. Desforges, A., **2006**.
36. Williams, J. M.; Gray, A. J.; Wilkerson, M. H., *Langmuir* **1990**, 6, (2), 437-444.
37. Hoisington, M. A.; Duke, J. R.; Apen, P. G., *Polymer* **1997**, 38, (13), 3347-3357.
38. Gibson, L. J., Ashby, M.F., **1997**.
39. Lakes, R., *Science* **1987**, 238, (4826), 551.
40. Maiti, S. K., Gibson, L.J., Ashby, M.F., *Acta Metallurgica* **1984**, 32, (1963).
41. Lakes, R. S., *Journal of Materials Science* **1983**, 18, (9), 2572-2580.
42. Brezny, R.; Green, D. J., *Acta Metallurgica et Materialia* **1990**, 38, (12), 2517-2526.

43. Gibson, L. J.; Ashby, M. F., *Proceedings of The Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical Sciences* **1982**, 382, (1782), 43-59.
44. Moore, D. R.; Couzens, K. H.; Iremonger, M. J., *Journal of Cellular Plastics* **1974**, 10, (3), 135-139.
45. Gent, A. N., Thomas, A.G., *Journal of Applied Polymer Science* **1959**, 1, (107).
46. Yu, H.; Guo, Z.; Li, B.; Yao, G.; Luo, H.; Liu, Y., *Materials Science and Engineering: A* **2007**, 454-455, (0), 542-546.
47. Liu, H.; Han, C.; Dong, L., *Polymer Engineering & Science* **2008**, 48, (12), 2432-2438.
48. Doroudiani, S.; Kortschot, M. T., *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, 90, (5), 1427-1434.
49. Dam, C. Q.; Brezny, R.; Green, D. J., *Journal of Materials Research* **1990**, 5, (1), 163-171.
50. Jiang, B.; Wang, Z.; Zhao, N., *Scripta Materialia* **2007**, 56, (2), 169-172.
51. Yang, Y. J.; Han, F. S.; Yang, D. K.; Zheng, K., *Materials Science and Technology* **2007**, 23, (4), 502-504.

## **Chapitre 2 :**

# **Matériels et méthodes**

## Sommaire

Introduction .....	62
I- Fabrication des matériaux poreux modèles .....	62
1- Elaboration des émulsions calibrées .....	62
1.1- Emulsification .....	62
1.2- Composés chimiques principaux de la réaction.....	63
1.3- Systèmes étudiés .....	65
2- Polymérisation .....	68
2.1- Mécanismes généraux de la réaction de polymérisation radicalaire.....	68
2.2- Réticulation .....	70
3- Lavages .....	71
II- Techniques d'observations et de caractérisations structurales .....	73
1- Caractérisation des émulsions.....	73
1.1- Microscopie optique.....	73
1.2- Détermination de la distribution de taille par diffusion statique de la lumière : granulométrie laser .....	73
2- Caractérisations des matériaux .....	76
2.1- Microscopie Electronique à Balayage (MEB) .....	76
2.2- Microscopie Electronique à Transmission (MET).....	77
2.3- Porosimétrie à intrusion de mercure .....	77
2.4- Adsorption-désorption d'azote.....	79
2.5- Rayons X et tomographie.....	79
III- Caractérisation mécanique .....	81
Références : .....	83

## Introduction

Dans ce chapitre seront présentées les différentes techniques utilisées lors de ce travail de thèse. Nous nous intéresserons dans un premier temps à la fabrication et à la caractérisation des émulsions. Puis nous aborderons les caractérisations structurales et mécaniques des matériaux poreux modèles obtenus.

## I- Fabrication des matériaux poreux modèles

### 1- Elaboration des émulsions calibrées

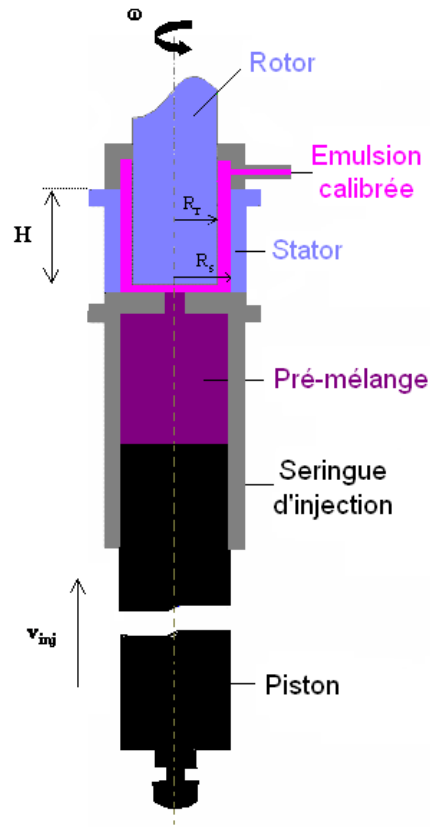
#### 1.1- Emulsification

Pour fabriquer ces matériaux modèles, nous devons tout d'abord préparer des émulsions calibrées, de distribution de tailles la plus étroite possible (que nous qualifierons par la suite de « monodisperse »). Cela implique deux étapes principales mises au point dans des études antérieurement réalisées au laboratoire<sup>1-5</sup> :

- Premièrement, une émulsion grossière, appelée « pré-mélange », est obtenue en incorporant progressivement la phase dispersée dans la phase continue sous faible agitation. C'est une émulsion polydisperse de distribution de tailles très large et dont la taille moyenne  $\langle D_g \rangle$  est généralement comprise entre 10 et 50  $\mu\text{m}$ . La composition des ces émulsions sera détaillée un peu plus loin.

- Ensuite, nous appliquons un cisaillement contrôlé en utilisant un émulsificateur de type Couette disponible au laboratoire (Figure 2-I.1). Il est constitué d'un rotor (cylindre plein) et d'un stator (cylindre creux) formant un entrefer de 200  $\mu\text{m}$  permettant d'imposer des gradients de vitesses compris entre 1000 et 7 000  $\text{s}^{-1}$ . Ce cisaillement permet de réduire à la fois la largeur de la distribution de tailles des gouttes et leur taille moyenne. Le pré-mélange est introduit au moyen d'une seringue d'injection et est récupéré après cisaillement dans un bécher. Typiquement, des échantillons de 100 g sont ainsi préparés. L'expérience et des études préliminaires<sup>6</sup> ont montré que l'émulsion recueillie après cette étape de cisaillement a une distribution de tailles beaucoup plus étroite avec un indice de polydispersité (que nous définissons un peu plus loin) de l'ordre de 20 à 30 %. L'émulsion obtenue est qualifiée de calibrée car des domaines cristallins caractéristiques de gouttes isométriques peuvent être

observés en microscopie optique. L'émulsion obtenue est appelée émulsion mère et pourra être diluée sans altération de la distribution de tailles de gouttes.



**Figure 2-I.1 :**

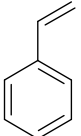
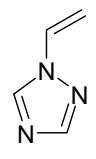
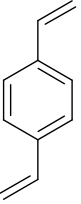
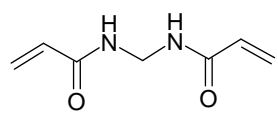
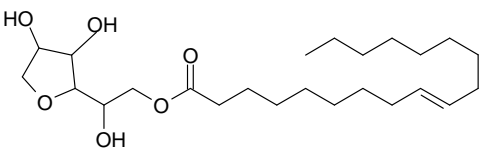
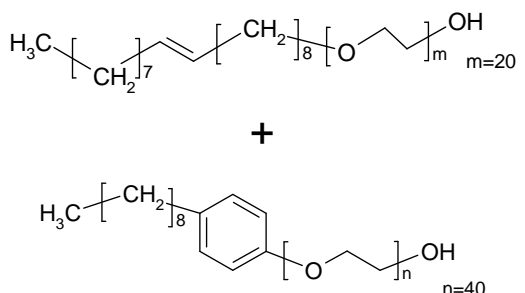
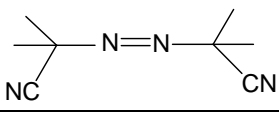
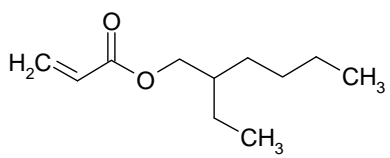
*Schéma d'un émulsificateur de type « Couette ».*

La phase continue de l'émulsion est choisie de telle sorte qu'elle puisse être rendue solide par polymérisation.

### 1.2- Composés chimiques principaux de la réaction

Selon le type de monomère utilisé (hydrosoluble ou liposoluble), nous avons formulé deux types d'émulsions, l'une de type directe (huile dans eau) lorsque le monomère est hydrosoluble et l'autre, dite inverse (eau dans huile), lorsque le monomère utilisé est liposoluble. Le tableau 2-I.1, ci-dessous, résume les principaux composés chimiques des émulsions utilisées pour fabriquer les matériaux.



	Emulsions Inverses	Emulsions Directes
<u>Monomère</u> CH <sub>2</sub> -CH-M	Styrène (STY) 	1-vinyl-1,2,4-triazole (VT) 
<u>Réticulant</u>	Divinylbenzène (DVB) 	<i>N,N'</i> -méthylène-bis-acrylamide (MBA) 
<u>Tensio-actif</u>	Monooléate de sorbitane (Span <sup>TM</sup> 80) 	Brij <sup>®</sup> 98 + Igépal <sup>®</sup> CO-890 
<u>Amorceur</u>	Persulfate de potassium (KPS) $K^+, ^-O_3S-O-O-SO_3^-, ^+K$ ou Azo-bisisobutyronitrile (AIBN) 	Persulfate de potassium (KPS) $K^+, ^-O_3S-O-O-SO_3^-, ^+K$
<u>Plastifiant</u>	2-éthylhexyl acrylate 	

**Tableau 2-I.1 :**

*Principaux composés chimiques utilisés dans les phases continues des deux types d'émulsions.*

### 1.3- Systèmes étudiés

Dans leur étude réalisée sur les émulsions directes, Mabile *et al.*<sup>2,7</sup> ont montré que la taille moyenne des émulsions et leurs largeurs de distributions de tailles résultaient à la fois de paramètres de formulation et de procédé. Dans certains cas, il était possible, en maintenant la composition fixée de l'émulsion, de varier la taille moyenne simplement en variant la vitesse de déformation appliqué. Dans le cas des émulsions inverses, nous avons noté que, soit le cisaillement déstabilisait l'émulsion, soit la taille des gouttes obtenues était très peu dépendante de la vitesse de déformation appliquée. Nous avons donc principalement adapté la formulation pour obtenir des émulsions inverses de tailles variables. En revanche, dans le cas des émulsions directes, nous avons peu modifié la formulation et avons varié le gradient de vitesse (paramètre plus facilement modulable que la formulation) afin d'obtenir des émulsions de tailles variables.

#### **- Emulsions Inverses**

Le tableau 2-I.2, ci-dessous, présente les compositions des émulsions mères. La phase continue est composée du monomère (hydrophobe), le styrène (STY), d'un agent réticulant, le divinylbenzène (DVB), et d'un agent tensioactif, le monooléate de sorbitan (Span<sup>TM</sup>80), un agent de surface hydrophobe non-ionique. Deux types d'amorceur ont été utilisés à différentes concentrations pour polymériser ces émulsions, l'un hydrosoluble, le persulfate de potassium de formule  $K_2S_2O_8$  (noté KPS), utilisé à une concentration de 5 mM dans la phase dispersée aqueuse, l'autre, liposoluble, l'azo-bisisobutyronitrile (AIBN), utilisé à une concentration de 8 mM. Dans certains cas, nous avons également utilisé les deux amorceurs simultanément. Nous avons choisi d'utiliser ce système qui est le plus couramment étudié afin de ne pas nous heurter à des problèmes majeurs liés notamment à la polymérisation et ainsi nous focaliser sur nos objectifs.

Tous les pré-mélanges ont été émulsifiés de manière contrôlée à un gradient de vitesse  $\dot{\gamma}$  de  $4200 \text{ s}^{-1}$ .

En jouant sur les concentrations des constituants de la phase organique, nous avons pu obtenir différentes tailles moyennes de gouttes  $\langle D_g \rangle$  comprises entre 0,5 et 14  $\mu\text{m}$ . L'utilisation de l'autre amorceur (AIBN) ou des deux amorceurs à la fois n'a pas d'influence sur la taille des gouttes.

$\langle D_g \rangle$ ( $\mu\text{m}$ )	$\Phi_{\text{phase aqueuse}}$ (% vol) Eau + NaCl 25 mM + KPS 5 mM	Phase organique (% vol)		
		DVB	STY	Span <sup>TM</sup> 80
0,5	90	0	0	100
1,8	82	32,5	17,5	50
5,0	90	80,0	0	20
7,0		28,0	52,0	20
7,8		55,3	29,7	15
14		58,5	31,5	10

**Tableau 2-I.2 :***Composition des émulsions mères inverses.*

Ces émulsions mères ont ensuite été diluées afin de varier la fraction volumique en phase dispersée de façon contrôlée. En contrôlant la concentration en réticulant et/ou en tensio-actif de la phase de dilution, nous avons été en mesure de varier également de façon contrôlée la composition de la phase continue. Dans le cas de l'émulsion ayant une taille moyenne de 0,5  $\mu\text{m}$  et préparée dans du Span<sup>TM</sup>80 seul, la composition de la phase continue finale est fixée non pas par dilution mais par des lavages successifs, c'est-à-dire des cycles de centrifugation, remplacement de la phase surnageante par la phase voulue, redispersion... La dernière étape est une centrifugation pour obtenir une émulsion très concentrée. La fraction volumique est déterminée par pesée de chacune des phases enlevées et introduites. Au moins trois cycles sont nécessaires pour échanger les phases continues et amener le monomère et le réticulant dans l'échantillon tout en maintenant une fraction volumique de gouttes élevée.

### **- Emulsions Directes**

Comme expliqué plus haut, l'obtention de différentes tailles de gouttes avec des émulsions directes est plus aisée que pour les émulsions inverses. En effet, la taille finale des gouttes diminue lorsque la vitesse de déformation augmente, pour une composition d'émulsion donnée. Ainsi comme le montre le tableau 2-I.3 pour une même composition nous avons pu varier la taille moyenne des gouttes de 5 à 100  $\mu\text{m}$ . Pour réduire davantage la taille moyenne, nous avons modifié la formulation en augmentant la fraction volumique de phase dispersée. Les proportions des produits chimiques utilisés, ainsi que la vitesse de cisaillement et les tailles moyennes des gouttes calibrées obtenues sont présentées dans le tableau ci-

dessous (Tableau 2.I.3). Tous les pré-mélanges ont été préparés avec 2 % volumique de KPS et 2 % volumique de méthylènebisacrylamide (MBA), le réticulant, et du 1-vinyl-1,2,4-triazole, solubles dans l'eau. Les émulsions ont été stabilisées par un mélange de tensio-actifs : le Brij<sup>®</sup>98, un éther de polyoxyéthylène et d'oléyle, et l'Igéal<sup>®</sup>CO-890, un éther de polyoxyéthylène et de nonyl-phénol. Cette formulation relativement complexe s'inspire des travaux précédemment réalisées par Audouin et *al.*<sup>8</sup>.

Plusieurs tests ont été effectués pour déterminer l'huile dispersée. Parmi les huiles de silicone (polydiméthylsiloxane DowCorning 200), seules celles ayant une viscosité supérieure à 350 mPa permettent d'élaborer des émulsions monodisperses. Les autres, ainsi que le dodécane, conduisent à des émulsions trop polydisperses (car les critères décrits dans le chapitre précédent ne sont plus respectés).

$\langle D_g \rangle$ ( $\mu\text{m}$ )	$\dot{\gamma}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\Phi_{\text{phase organique PDMS}}$ (% vol)	Phase aqueuse (% vol)	
			Brij <sup>®</sup> 98 + Igéal <sup>®</sup> CO-890	VT + Eau
100	525	75	15	81
31,4	1575			
12,6	3675			
6,8	7140			
5	3675		25	73
2	1575	90		

**Tableau 2-I.3 :**

*Composition de l'élaboration des émulsions mères directes.*

De la même façon que précédemment, les émulsions ainsi obtenues peuvent être diluées sans altération de leur distribution de tailles de gouttes.

## 2- Polymérisation

### 2.1- Mécanismes généraux de la réaction de polymérisation radicalaire

Dans cette étape, nous décrivons la polymérisation des phases continues des émulsions. Pour chaque type d'émulsions utilisé (émulsions directes et inverses) et quel que soit l'amorceur, la réaction de polymérisation du monomère est une polymérisation radicalaire (non contrôlée) en chaîne amorcée par un générateur de radicaux libres. Les systèmes sont chauffés à la température de 60 °C dans une étuve classique.

Ce système est constitué d'un monomère de formule générale  $\text{CH}_2\text{-CH-M}$  et d'un amorceur (noté A). La polymérisation se déroule selon les étapes suivantes :

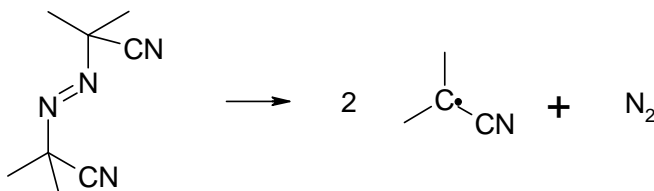
#### 1. Etape d'amorçage

C'est la réaction par laquelle sont formés les radicaux libres (centres actifs) à partir desquels les monomères vont se polymériser. Ces radicaux sont produits par l'action de la chaleur à partir du monomère lui-même ou d'un amorceur (Tableau 2-I.4). Ils sont produits par rupture homolytique de liaisons covalentes. Les radicaux libres, qui sont des espèces instables, ont une durée de vie très courte et sont susceptibles de réagir rapidement avant de se recombiner ou de se transformer.

L'étape d'amorçage suppose dans ce cas deux réactions :

- Une réaction de dissociation (décomposition) de l'amorceur

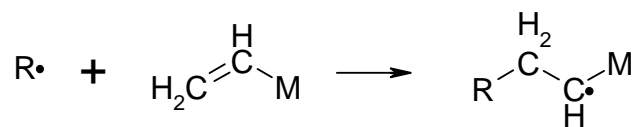


Amorceur (A)	Persulfate de potassium (KPS) $K^+ \text{ } ^- \text{O}_3\text{S-O-O-SO}_3^-, ^+ K \longrightarrow 2 \text{ } ^- \text{SO}_4, ^+ K$
	Azo-bisisobutyronitrile (AIBN) 

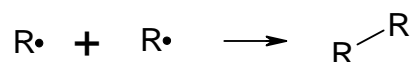
**Tableau 2-I.4 :**

*Dissociation des deux types d'amorceurs.*

- Et une réaction d'amorçage avec transfert du site actif sur une molécule de monomère :

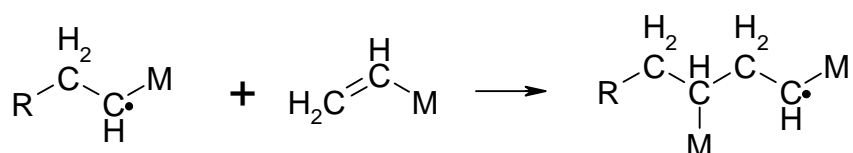


Une réaction secondaire de combinaison de deux radicaux peut avoir lieu :

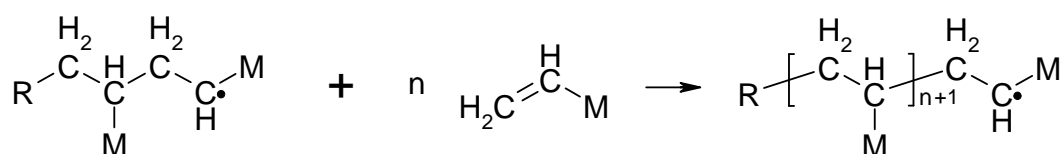


## 2. Etape de propagation

Lors de l'étape de propagation, le radical réagit avec une molécule de monomère pour former un autre radical et ainsi de suite jusqu'à obtenir le polymère. Il s'agit de la croissance des chaînes de polymère par additions successives.

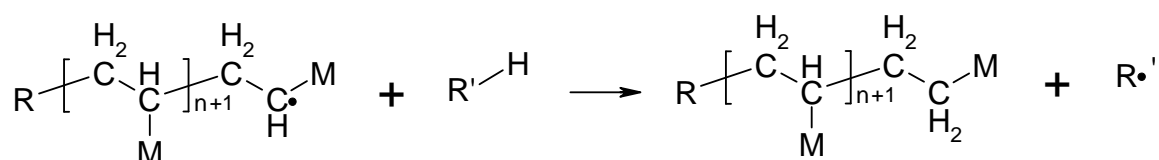


enchaînement tête à queue  
favorisé



## 3. Etape de transfert / terminaison

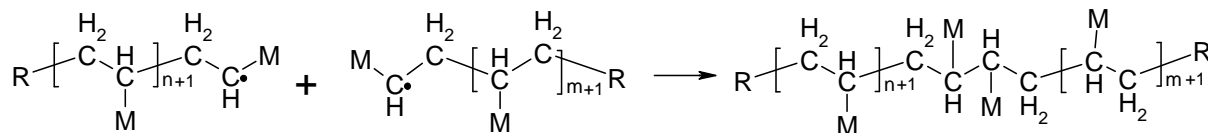
La croissance des chaînes peut être interrompue à chaque instant par des réactions de terminaison ou de transfert. La réaction de transfert au monomère se fait par capture d'un atome d'hydrogène par un radical ou un monomère :



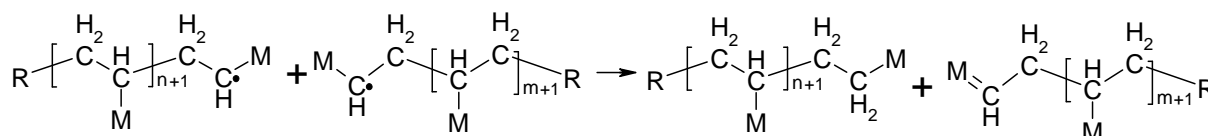
R'H peut être le monomère, l'amorceur, le solvant ou une autre molécule : ce sont des réactions de transfert intermoléculaire. Il y a aussi des réactions de transfert intramoléculaire lorsque l'atome d'hydrogène appartient à la macromolécule en cours de développement, entraînant ainsi la formation de macromolécules ramifiées.

$R\cdot$  peut devenir, à son tour, un agent de polymérisation dans le cas où il serait assez actif. Ainsi, le site réactif est détruit lors d'une réaction de terminaison au cours de laquelle deux radicaux polymères se neutralisent :

- soit par combinaison ou couplage :



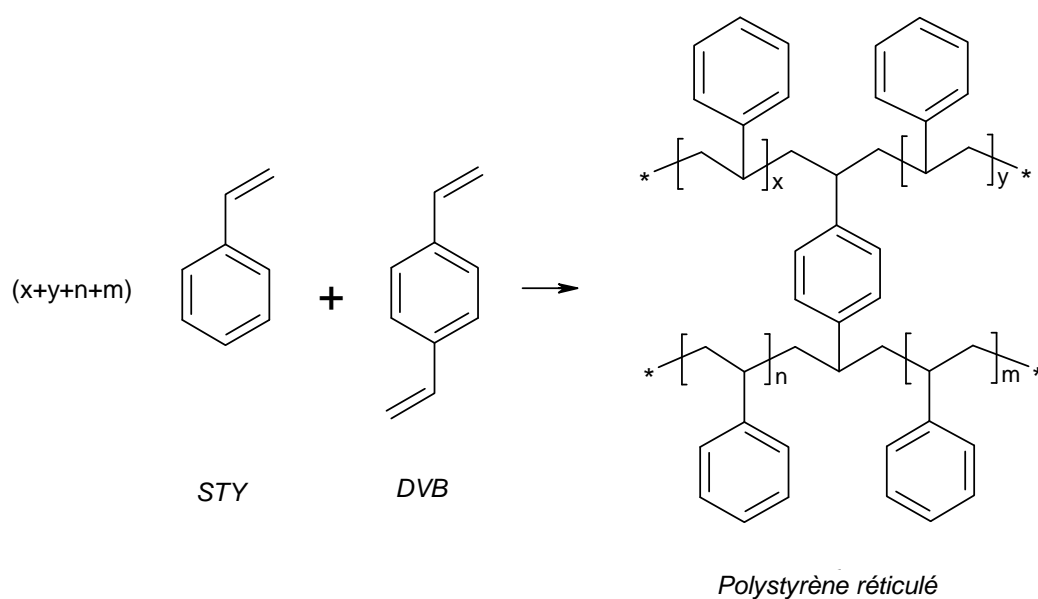
- soit par dismutation :



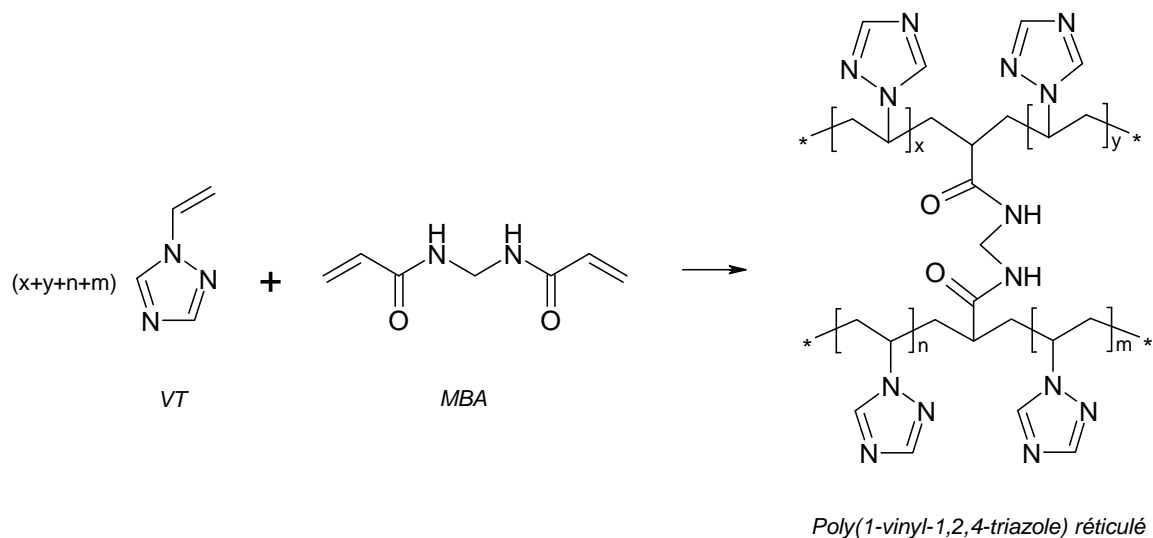
## 2.2- Réticulation

Par ailleurs, nous avons également ajouté une proportion variable de réticulant afin que les phases continues de nos émulsions forment un réseau comprenant une densité plus ou moins grande de nœuds covalents. En effet, la présence de deux liaisons vinyliques sur l'agent réticulant permet d'établir des liaisons covalentes entre chaînes polymères.

Pour les émulsions inverses à base de styrène, le réticulant est le divinylbenzène (DVB) qui est un noyau benzénique difonctionnalisé par deux liaisons vinyliques :



En ce qui concerne les émulsions directes, elles se composent du 1-vinyl-1,2,4-triazole (VT), le monomère, et de *N,N'*-méthylène-bis-acrylamide (MBA) qui joue le rôle de réticulant :



Lorsque ces réactions chimiques ont lieu dans la phase continue d'un HIPE, nous obtenons des polyHIPEs à cellules ouvertes. En effet, la rétraction du matériau, au cours de la polymérisation, provoque la formation de connexions entre gouttes adjacentes.

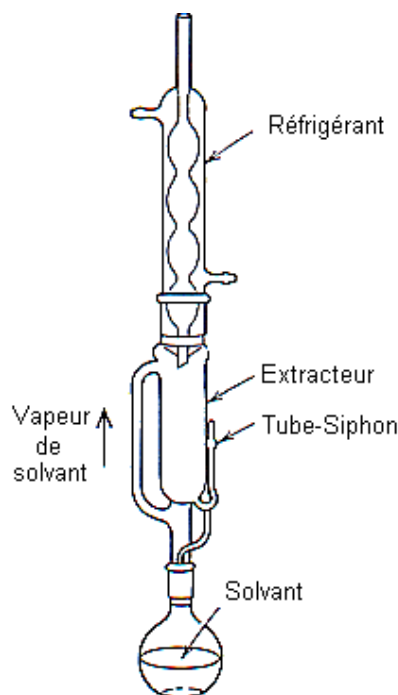
### 3- Lavages

Une fois polymérisés, les matériaux doivent subir des traitements avant d'être analysés. Il faut tout d'abord les extraire des Wheaton<sup>®</sup> en verre (moules). Ensuite, l'étape de lavage permet d'éliminer le monomère qui n'a pas réagi lors de la polymérisation ainsi que le tensio-actif et l'eau encore présents dans les cavités. Pour cela, les matériaux sont placés dans un extracteur de solvant de type Soxhlet (Appareils d'extraction en série Behrotest<sup>®</sup>). Un extracteur de Soxhlet (ou appareil de Soxhlet) est une pièce de verrerie qui permet de faire l'extraction continue, par solvant, d'une espèce chimique contenue dans un matériau poreux par exemple.

Quand le ballon contenant le solvant est chauffé, les vapeurs de solvant passent par le tube adducteur, se condensent dans le réfrigérant et retombent dans le corps de l'extracteur, faisant ainsi macérer le solide dans le solvant (chauffé par les vapeurs se trouvant en dessous). Le solvant condensé s'accumule dans l'extracteur jusqu'à atteindre le sommet du tube-siphon,



qui provoque alors le retour du liquide dans le ballon, accompagné des substances extraites (Figure 2-I.2).



**Figure 2-I.2 :**

*Schématisme d'un extracteur de type « Soxhlet ».*

Le solvant continue de s'évaporer, alors que les substances extraites restent dans le ballon (leur température d'ébullition doit être supérieure à celle du solvant extracteur). Le cycle se répète indéfiniment. Cette méthode présente donc un intérêt économique puisque son utilisation permet l'usage de petites quantités de solvants. En effet, le solvant est constamment distillé, de sorte qu'il ne se sature jamais, et c'est donc toujours du solvant pur qui retombe de l'évaporateur. La solubilisation de la substance à extraire est ainsi favorisée grâce à des meilleurs coefficients de partage. Il présente cependant un inconvénient majeur : les extractions sont assez longues (d'où l'existence de matériel multi-postes).

Les matériaux sont donc lavés avec cet appareil pendant 20 h tout d'abord dans l'éthanol ( $T_{g(\text{éthanol})} = 78 \text{ °C}$ ) puis, afin de faciliter le séchage, 6 h dans l'acétone ( $T_{g(\text{acétone})} = 56 \text{ °C}$ ). Ils sont ensuite séchés à l'air libre jusqu'à ce que la masse soit constante.

Pour les matériaux à base d'émulsions directes, une étape supplémentaire est indispensable. En effet, l'huile utilisée est du polydiméthylsiloxane (PDMS) de forte viscosité et est, par conséquent, assez difficile à extraire des cellules des matériaux. Ils subissent donc

un lavage dans l'éther de pétrole pendant une dizaine de jours avant les étapes classiques de lavage à l'éthanol et à l'acétone. Cette procédure de nettoyage des matériaux à base d'émulsions directes s'est avérée insuffisante pour obtenir des matériaux ne contenant plus d'huile. En conséquence, les mesures mécaniques effectuées sur ces matériaux étaient non reproductibles. En conséquence, bien que la gamme de tailles atteignables avec ces systèmes soit plus large et plus aisées à obtenir qu'avec le système à base de styrène, nous avons concentré nos travaux sur ces derniers.

## **II- Techniques d'observations et de caractérisations structurales**

Plusieurs techniques d'observations ont été mises en œuvre afin de caractériser les émulsions formulées ainsi que les matériaux produits.

### **1- Caractérisation des émulsions**

#### **1.1- Microscopie optique**

La microscopie optique est une technique très performante pour la caractérisation des systèmes colloïdaux et permet d'obtenir des informations essentielles à la compréhension générale des systèmes. Cette technique permet d'évaluer la taille des gouttes, d'estimer les dispersions de tailles, de déterminer l'état d'agrégation, et d'identifier certaines instabilités comme la coalescence. Les observations microscopiques sont effectuées avec un microscope inversé (Axiovert 100, Zeiss) dont la résolution est de 200 nm. Le microscope est équipé d'une caméra pour la prise d'images.

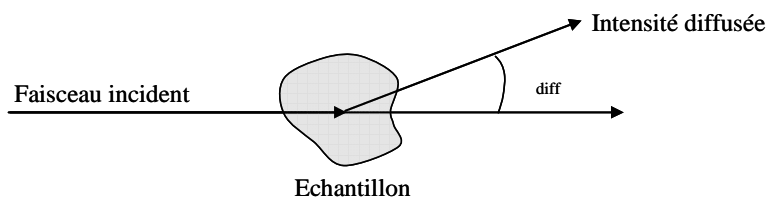
Les émulsions formulées au cours de cette étude présentent des gouttes de tailles comprises entre 0,5 et 100  $\mu\text{m}$ . Dans mon travail, la microscopie optique a été utilisée pour évaluer de façon qualitative les émulsions produites en termes de taille moyenne, de stabilité de distribution de tailles et d'état de dispersion.

#### **1.2- Détermination de la distribution de taille par diffusion statique de la lumière : granulométrie laser**

L'appareil utilisé pour caractériser les distributions de tailles des émulsions classiques est un appareil commercial (Mastersizer S, Malvern) doté d'un système de mesure des diamètres par diffusion statique de la lumière.

Lorsqu'un élément de matière est soumis à un rayonnement lumineux, certains rayons interagissent avec le moment dipolaire des molécules. Ces molécules sont alors excitées et répondent au champ électromagnétique par une oscillation de leur nuage électronique. Chaque molécule se comporte alors comme un petit dipôle oscillant qui rayonne dans tout l'espace un champ électromagnétique diffusé : c'est le phénomène de diffusion du rayonnement.

Considérons alors un système modèle, constitué de gouttes de même taille. Dans la technique de diffusion statique de la lumière, la moyenne temporelle de l'intensité diffusée,  $I(\theta_{diff})$ , est mesurée en fonction de l'angle de diffusion  $\theta_{diff}$  (Figure 2-II.1).



**Figure 2-II.1 :**

*Schéma de principe d'une expérience de diffusion statique de la lumière.*

Cette moyenne se décompose en un produit de trois termes :

$$I(\theta_{diff}) = K \cdot P(\theta_{diff}) \cdot S(\theta_{diff})$$

où  $P(\theta_{diff})$  est le facteur de forme,  $S(\theta_{diff})$ , le facteur de structure et  $K$ , une constante de proportionnalité qui dépend de l'intensité incidente du rayonnement et qui est indépendante de  $\theta_{diff}$  :

$$K \propto \frac{\Phi}{4} \quad (\text{éq. 2-II.1})$$

où  $V$  est le volume d'une particule,  $\Phi$  la fraction volumique et  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement utilisé.

$P(\theta_{diff})$  est une fonction qui dépend de la forme et de la taille des objets diffusants et  $S(\theta_{diff})$ , une fonction rendant compte des interférences qui résultent des interactions entre les gouttes.

Dans le cas d'un échantillon très dilué ( $\Phi \rightarrow 0$ ), il n'y a plus de corrélation spatiale entre les gouttes qui se comportent alors comme des émetteurs incohérents. Dans ce régime, le facteur de structure devient égal à 1 ( $S(\theta_{diff}) \rightarrow 1$ ). La mesure de  $I(\theta_{diff})$  permet alors de déterminer à une constante près le facteur de forme  $P(\theta_{diff})$  des gouttes. En faisant coïncider le

facteur de forme expérimental avec le facteur théorique, issu de la théorie de MIE, le diamètre des gouttes peut être déterminé.

En général, les échantillons ne sont pas composés d'objets de taille unique (dits « monodisperses »), mais sont constitués d'un mélange de gouttes de diamètres différents : chaque goutte diffuse la lumière, ce qui se traduit par un diagramme de diffusion  $P_i(\text{diff})$ , caractéristique de la distribution des diamètres  $d_i$ . L'intensité diffusée mesurée correspond donc à la somme des facteurs de forme pondérée par la fraction volumique des gouttes de diamètre  $d_i$ . Une déconvolution mathématique de ce signal complexe est réalisée par l'appareil pour obtenir la distribution granulométrique de l'échantillon.

Par la suite, nous utiliserons principalement deux grandeurs pour caractériser la granulométrie des émulsions :

- le diamètre moyen en volume, noté  $\langle D_g \rangle$  ou  $D(4,3)$ , qui est défini par :

$$D(4,3) = \frac{\sum_i V_i d_i}{\sum_i V_i} = \frac{\sum_i N_i d_i^4}{\sum_i N_i d_i^3} \quad (\text{éq. 2-II.2})$$

où  $V_i$  et  $N_i$  sont respectivement le volume et le nombre des gouttes de diamètre  $d_i$ .

- un indicateur de polydispersité de l'émulsion, l'uniformité en surface  $P$ , définie par :

$$P = \frac{1}{\bar{d}} \frac{\sum_i d_i^3 |\bar{d} - d_i|}{\sum_i d_i^3} \quad (\text{éq. 2-II.3})$$

où  $\bar{d}$  est le diamètre médian de la distribution (50 % de la distribution en surface possède un diamètre inférieur ou égal à  $\bar{d}$ ). Nous considérerons qu'une émulsion est monodisperse lorsque son uniformité  $P$  est inférieure à 30 %.

Dans la suite de ce manuscrit, la largeur des barres d'incertitude qui seront données sur les courbes seront égales à  $P * D(4,3)$ .

## 2- Caractérisations des matériaux

### 2.1- Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

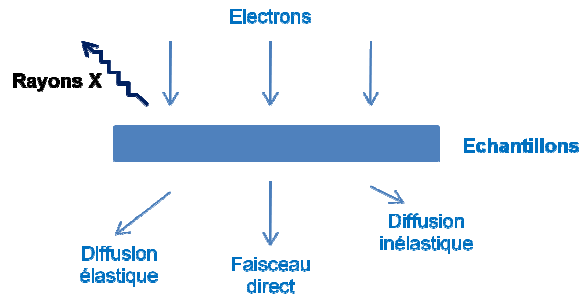
Le principe général de la microscopie électronique consiste à utiliser des faisceaux d'électrons pour réaliser une image. Le MEB est un outil d'imagerie très performant pour déterminer la morphologie des surfaces des matériaux. Au cours de cette étude, nous avons utilisé un MEB de paillasse pour effectuer des observations de routine (TM-1000 d'Hitachi) et un MEB haute résolution (FEG 6700F de chez JEOL) au Centre de Ressources en Microscopie Electronique et Microanalyse de l'Université Bordeaux 1 (CREMEM) pour des observations plus précises ou la réalisation de clichés de meilleure résolution.

Le fonctionnement de la microscopie électronique à balayage est fondé sur les différentes interactions possibles entre les électrons produits au niveau d'une cathode (faisceau incident d'électrons primaires) et un volume donné du matériau. Lors de l'interaction du faisceau primaire d'électrons avec l'échantillon, le matériel peut répondre de différentes façons en émettant des électrons primaires rétrodiffusés sans perte d'énergie (par interaction élastique), des électrons dits « secondaires » lorsqu'une partie de l'énergie a été transmise au matériau, des électrons Auger ou encore en émettant des ondes sous la forme de rayon X ou de rayonnement lumineux (cathodo-luminescence). Le mode le plus standard en imagerie MEB consiste à récupérer les électrons secondaires. En effet, la quantité d'électrons secondaires émis dépend de la topologie de la surface et permet d'établir un contraste en fonction de l'angle que fait la surface locale avec le faisceau d'électrons incidents. On peut ainsi avoir une image du relief de la surface observée. La résolution d'un MEB est, dans ce mode d'observation, de l'ordre de la taille du faisceau incident, soit environ 10 nm dans la plupart des cas.

Pour accéder au cœur des matériaux, nous les avons préalablement coupés. Avant leur observation, les échantillons sont recouverts par métallisation d'un dépôt conducteur de carbone. Dans le cadre de cette étude, l'utilisation du MEB se limite à l'observation topographique d'une surface et nous a permis de quantifier la taille des cellules des matériaux poreux obtenus par analyse des images.

## 2.2- Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Dans le Microscope Electronique à Transmission (MET), l'image est formée par les interactions entre l'échantillon et un large faisceau d'électrons qui le traverse (Figure 2-II.2). Elle est ensuite agrandie par un système de lentilles électromagnétiques.



**Figure 2-II.2 :**

*Principaux signaux dans le MET.*

Avant leur observation, les échantillons doivent subir une préparation qui consiste en la réalisation de couches minces par ultramicrotomie. Cette technique est particulièrement adaptée à l'observation de structures au sein d'échantillons massifs. Pour cela, les échantillons poreux sont imprégnés au préalable d'une résine époxy avant d'être coupés. Les observations ont été effectuées sur un MET H600 de marque Hitachi.

## 2.3- Porosimétrie à intrusion de mercure

Cette technique est utilisée pour caractériser la structure (distribution en tailles de pores, porosité, densité du squelette) de matériaux macroporeux et mésoporeux (de diamètre compris entre 25 nm et plusieurs micromètres). Le principe de la mesure repose sur le caractère non mouillant du mercure (l'angle de contact,  $\theta_{Hg}$ , du mercure est généralement compris entre  $110^\circ$  et  $160^\circ$  suivant les surfaces considérées). En effet, pour le faire pénétrer dans un milieu poreux vide d'air, il faut lui appliquer une pression d'autant plus forte que la porosité est fine. D'un point de vue pratique, il faut d'abord immerger, sous vide dans un bain de mercure, un échantillon préalablement séché, puis, lui appliquer une pression de mercure de manière isostatique,  $P_{Hg}$ , que l'on augmente de manière incrémentale. Le volume cumulé de mercure entrant dans les pores est alors mesuré en fonction de la pression  $V(P_{Hg})$ . Le diamètre moyen,  $D_{Hg}$ , de la classe de pores envahis est calculé grâce à l'équation de Laplace en supposant que les pores sont cylindriques :

$$D_{Hg} = \frac{-4 \gamma_{Hg} \cos \theta_{Hg}}{P_{Hg}} \quad (\text{éq. 2-II.4})$$

où  $\gamma_{Hg}$  est la tension superficielle du mercure ( $\gamma_{Hg} = 0,474 \text{ N.m}^{-1}$ ).

Cette valeur de diamètre moyen doit être cependant considérée avec précaution dans la mesure où le matériau réel est bien entendu très différent d'un ensemble de pores cylindriques parallèles. Néanmoins, cette longueur effective reflète en quelque sorte la taille caractéristique des pores d'accès du fluide au cœur du matériau. Il est possible de considérer que cette longueur représente la taille moyenne des connexions entre les différentes cellules du matériau. Nous verrons plus loin si les valeurs obtenues sont compatibles avec les observations de MEB et également comment cette longueur varie avec la taille initiale des gouttes d'émulsion et leur fraction volumique. La distribution en taille des pores est représentée par la dérivée logarithmique de l'intrusion cumulative du volume  $V$  de mercure ( $dV/d\log D$ ) en fonction du diamètre  $D_{Hg}$  des pores. Les mesures ont été effectuées avec l'aide de M. Birot au Laboratoire de l'Institut des Sciences moléculaires (ISM) à Talence sur des échantillons dont la masse est comprise entre 0,4 et 1 g.

L'appareil utilisé est de la marque Micromeritics Autopore IV 9500 et les données ont été traitées par le logiciel Win9400 série v2.00. La pression de mercure introduite dans le pénétromètre est comprise entre 0,002 et 420 mbar (mode basse pression pour éviter l'effondrement des mousses).

La densité apparente ou globale du matériau est déterminée à partir de la masse de l'échantillon divisée par son volume apparent, déduit du volume de mercure nécessaire pour remplir la cellule de mesure à basse pression, c'est-à-dire avant que le métal ne pénètre dans les pores.

Connaissant la densité globale et la densité de la matrice, la porosité  $\Phi_{mousse}$  peut être déduite.

## 2.4- Adsorption-désorption d'azote

L'adsorption et la désorption d'azote est une technique qui permet de déterminer l'aire spécifique et la distribution de taille des pores dans le domaine macroporeux des échantillons. Un volume de gaz, de température et de pression connues, est envoyé sur l'échantillon préalablement dégazé. Ce dégazage se fait classiquement par une mise sous vide de l'échantillon à température contrôlée. Une consigne de pression est fixée dans la cellule de mesure. Un test d'équilibre de pression sur un temps fixé va ensuite être effectué, la quantité de gaz adsorbée est calculée à partir de la différence de pression dans la cellule de mesure avant et après l'équilibre. Un critère de variation de pression est ensuite testé sur le temps d'équilibre préalablement fixé.

Pour déterminer la surface spécifique, le modèle BET, portant le nom de ses auteurs, Brunauer, Emmett et Teller est couramment utilisé. La théorie B. E. T. suppose que les molécules de gaz adsorbées forment, en équilibre dynamique avec l'azote gazeux, une monocouche à la surface de l'échantillon permettant ainsi de relier la surface accessible de l'échantillon au volume de gaz adsorbé. La surface mesurée est divisée par la masse d'échantillon pour obtenir une valeur de surface spécifique.

Les mesures ont été effectuées par O. Babot au Laboratoire de l'Institut des Sciences moléculaires (ISM) à Talence sur un appareil Micromeritics ASAP 2010.

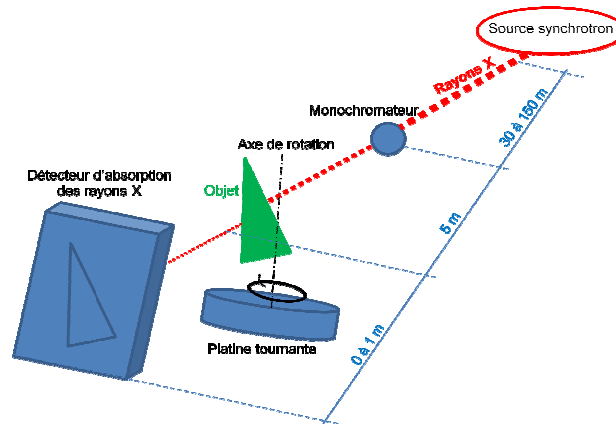
## 2.5- Rayons X et tomographie

L'homogénéité des échantillons peut être observée par radiographie. Le contrôle par cette technique consiste à faire traverser le matériau par un rayonnement électromagnétique de très courte longueur d'ondes (rayon X ou  $\gamma$ ) et à recueillir les modulations d'intensité du faisceau incident sous forme d'une image sur un récepteur surfacique du type film photographique argentique ou capture électronique du type amplificateur de brillance ou autre. Cette technique très simple permet de s'assurer que des phénomènes de sédimentation ou de crémage des émulsions n'ont pas perturbé la distribution spatiale globale de la densité de pores au sein du matériau.

Par ailleurs, la microstructure interne des matériaux poreux peut être étudiée à l'aide de la micro-tomographie à Rayons X.



Les synchrotrons de 3<sup>ème</sup> génération sont des sources de rayons X extrêmement puissants. Ils ont permis le développement d'une nouvelle version haute résolution de la tomographie à rayons X, technique d'imagerie non destructive. Ce mode de source intense et très énergétique permet une imagerie en mode monochromatique. L'atténuation mais aussi la densité électronique et donc la densité volumique, peuvent être cartographiés en 3 dimensions (3D) avec une résolution de 0.35  $\mu\text{m}$ . Le dispositif est schématisé sur la figure 2-II.3. Il comprend une source synchrotron, une platine de rotation et un détecteur de rayons X.



**Figure 2-II.3 :**

*Schéma du dispositif expérimental classique dans une expérience de tomographie à RX synchrotron.*

La radiographie aux rayons X est basée sur la loi de Beer-Lambert qui calcule, le long d'un trajet donné des rayons X au sein de la matière, le rapport entre le nombre de photons transmis  $N$  et le nombre de photons incidents  $N_0$ . Comme le montre l'équation (2-II.5), ce nombre dépend du coefficient d'absorption (ou d'atténuation linéique)  $\mu$  (en  $\text{m}^{-1}$ ) du matériau le long du trajet  $s$ .

$$\frac{N}{N_0} = \exp\left[-\int_s (s)ds\right] \quad (\text{éq. 2-II.5})$$

Dans un cas général, l'absorption dépend de l'énergie des photons. Elle est faible quand l'énergie est élevée. Cela induit que la radioscopie pratiquée au synchrotron permet d'analyser des échantillons absorbants et massifs. La projection de  $\mu$  varie donc en fonction de la composition et de l'épaisseur du matériau traversé. Cette variation est à l'origine du contraste détecté en radioscopie d'absorption des rayons X. Chaque point d'un détecteur placé derrière un objet irradié reçoit un nombre de photons dépendant du chemin traversé.

Les matériaux de microstructures à l'échelle du micron peuvent être analysés et les images résultantes issues de la tomographie peuvent être interprétées. Cette technique combine les informations fournies par un très grand nombre de radiographies, chacune étant réalisée pour un angle différent de l'échantillon par rapport aux rayons X et au détecteur qui demeure fixe. Si l'angle entre chaque radiographie est suffisamment petit, il devient possible, à partir d'un ensemble complet de radioscopies, de calculer par reconstruction informatique la valeur locale du coefficient  $\mu$  en chaque point de l'échantillon. La taille de ce point, le voxel (*volume element*, extension du pixel en 3D) est conditionnée par la résolution du système d'imagerie. L'étape de reconstruction est en général basée sur un algorithme de type rétroprojection filtrée. L'imagerie en mode de phase est très utile quand le contraste d'atténuation est faible, c'est-à-dire lorsque les matériaux à visualiser présentent peu de contraste avec l'air ambiant, ce qui est le cas de nos matériaux polymères.

Les mesures effectuées dans le cadre de ce travail de thèse ont été réalisées en collaboration avec Dominique Bernard (ICMCB) au SLS (Swiss Light Source) de l'Institut Paul Scherrer en Suisse et les images ont été reconstituées par Ali Chirazi (Cellule de transfert TomoMat, ICMCB).

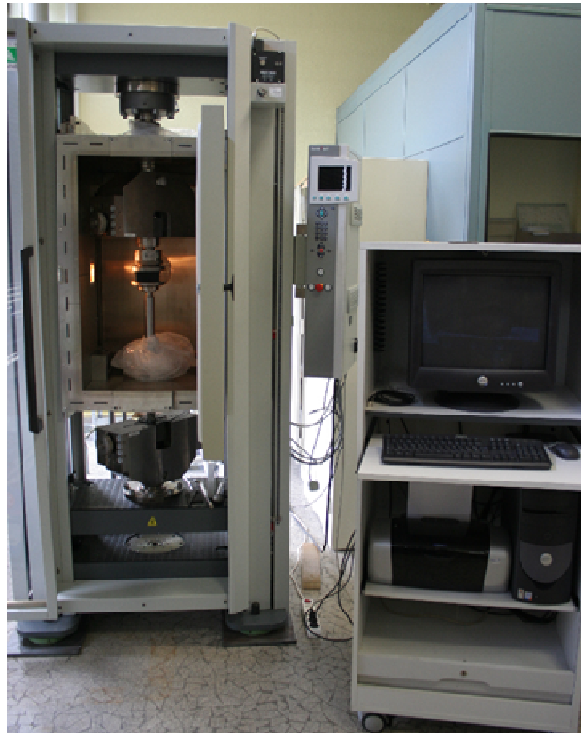
### III- Caractérisation mécanique

Les mousses rigides obtenues sont caractérisées mécaniquement à l'aide d'un appareil de compression mécanique, le ZWICK (Figure 2-III.1). Tous les essais mécaniques ont été effectués à l'« Institut de Mécanique et d'Ingénierie de Bordeaux », I2M.

Les deux faces planes de chaque matériau cylindrique sont usinées afin de garantir que les deux sections des cylindres sont rigoureusement parallèles. Les matériaux présentent un diamètre  $d_0 = 25$  mm et une hauteur initiale  $h_0 = 40$  mm.

Les échantillons peuvent ensuite être comprimés en imposant un déplacement à l'aide d'un moteur pas à pas. La vitesse de déplacement est contrôlée et a été variée entre 1 et 100 mm/min entre deux supports, l'un étant mobile et l'autre statique. Pour chaque test, une précontrainte de 2 N est appliquée afin de s'assurer que l'échantillon est en contact plan avec les deux mâchoires qui servent à appliquer la déformation. Le capteur de force, de valeur

maximale de 10 kN, mesure la résistance du matériau sous le déplacement mécanique du support.



**Figure 2-III.1 :**  
*Photographie du ZWICK.*

Connaissant la surface de contact  $S_0$  (section initiale du cylindre avant compression), la contrainte est déduite de la force selon :  $\sigma = F/S_0$ . Dans le cadre des mesures effectuées dans ce travail, nous considérerons  $S_0$  comme invariant au cours de la compression. La déformation est définie de la manière suivante  $\epsilon = \frac{h_0 - h}{h_0}$  où  $h_0$  est la hauteur initiale de l'échantillon et  $h$  sa hauteur sous compression.

L'ensemble de ces techniques expérimentales va nous permettre de caractériser les matériaux après chaque étape de fabrication et de faire le lien entre les propriétés des émulsions, la structure des mousses obtenues et leurs propriétés mécaniques.

## Références :

1. Bibette, J.; Leal-Calderon, F.; Gorria, P. Polydisperse double emulsion, corresponding monodisperse double emulsion and process to fabricate the monodisperse emulsion. WO0121297, 1999.
2. Mabile, C.; Leal-Calderon, F.; Bibette, J.; Schmitt, V., *Europhys. Lett* **2003**, 61, (5), 708-714.
3. Mabile, C.; Schmitt, V.; Gorria, P.; Leal-Calderon, F.; Faye, V.; Deminière, B., *Langmuir* **2000**, 16, (2), 422-429.
4. Mason, T. G.; Bibette, J., *Phys. Rev. Let* **1996**, 77, 3481.
5. Mason, T. G.; Bibette, J., *Langmuir* **1997**, 13, 4600.
6. Bibette, J. M. J.; Leal-Calderon, F.; Gorria, P. Polydisperse double emulsion, corresponding monodisperse double emulsion and method for preparing the monodisperse emulsion. WO 2001021297, 2004-04-02, 2001.
7. Mabile, Fragmentation des émulsions dans un écoulement de cisaillement simple. University Bordeaux I, Bordeaux, 2000.
8. Audouin, F.; Birot, M.; Pasquinet, E.; Besnard, O.; Palmas, P.; Poullain, D.; Deleuze, H., *Macromolecules* **2011**, 44, (12), 4879-4886.

## **Chapitre 3 :**

# **Structures et élasticité de mousses calibrées à base de polystyrène**

## Sommaire

Introduction .....	86
I- De l'émulsion initiale au monolithe .....	86
II- Analyses structurales des monolithes : comparaison émulsions-matériaux poreux .....	88
1- Corrélation taille des gouttes d'émulsions - taille des cellules du matériau final.....	88
2- Corrélations taille des interconnexions - porosité - taille des cellules.....	92
3- Conclusion sur les caractérisations structurales.....	101
III- Propriétés mécaniques linéaires des matériaux en compression.....	102
1- Influence de la taille des cellules des matériaux sur le module de compression .....	104
2- Influence de la porosité sur le module de compression .....	105
3- Généralisation des phénomènes de dépendance observés .....	107
IV- Origine de la divergence entre expérience et modèle de Gibson et d'Ashby.....	108
1- Hypothèse : les parois des mousses solides sont hétérogènes .....	109
2- Analyses d'images des clichés de MET.....	110
V- Construction d'un modèle pour décrire le comportement mécanique .....	113
1-Modèle macroscopique .....	113
1.1- Présentation du modèle .....	113
1.2- Détermination de la loi de mélange .....	115
1.3- Comparaison avec les données expérimentales .....	117
1.4- Discussion .....	119
2- Modèle analytique.....	127
VI- Conclusion .....	132
Références .....	133

## Introduction

Le but de ce chapitre est de caractériser de façon systématique les matériaux obtenus du point de vue de leur structure et de leur comportement mécanique linéaire afin d'établir les liens qui existent entre les paramètres structuraux des émulsions initiales contrôlées, ceux des matériaux solides poreux et le module d'Young des mousses solides.

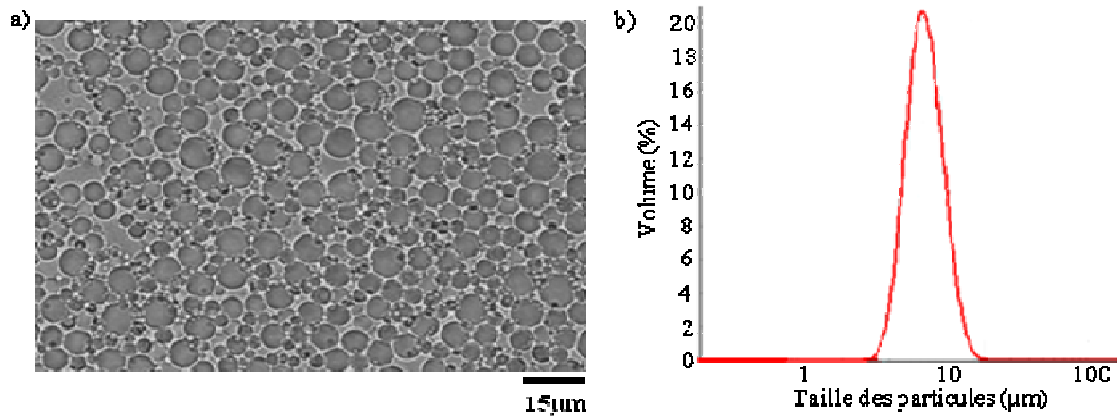
### I- De l'émulsion initiale au monolithe

À partir des formulations et des méthodes décrites dans le chapitre précédent, nous avons été en mesure d'obtenir des émulsions pour lesquelles nous avons pu faire varier de façon indépendante les paramètres suivants :

- Diamètre moyen des gouttes  $\langle D_g \rangle$  : 1,8 - 5 - 7 - 7,8 et 14  $\mu\text{m}$  (Tableau 2-I.2).
- Fraction volumique de la phase dispersée (phase aqueuse)  $\Phi_{émulsion}$  : 0,70 – 0,75 – 0,80 – 0,85 et 0,90.
- Quantité de tensio-actif  $C_{TA}$  par rapport à la phase continue (exprimée en pourcentage volumique) : 10 – 20 et 30 %.
- Composition en monomère et en réticulant de la phase continue correspondant au rapport volumique DVB/STY, noté  $R = 0,65/0,35$  et  $0,35/0,65$ .

Dans ce chapitre, nous montrerons très fréquemment, en tant qu'exemple, les résultats obtenus pour l'émulsion caractérisée par un diamètre moyen de gouttes  $\langle D_g \rangle$  de 7,8 $\mu\text{m}$ , un taux de tensio-actif  $C_{TA}$  de 20 % par rapport à la phase organique, une composition de la phase continue  $R = 0,35/0,65$  et une fraction volumique de phase dispersée  $\Phi_{émulsion}$  égale à 0,75. Cette émulsion sera appelée « émulsion de référence ».

La figure 3-I.1 montre un cliché obtenu par microscopie optique de l'émulsion de référence (Figure 3-I.1a) et la distribution de taille correspondante obtenue par granulométrie laser (Figure 3-I.1b).



**Figure 3-I.1 :**

*Données obtenues pour l'émulsion de référence*

*( $\langle D_g \rangle = 7,8 \mu\text{m}$ ,  $C_{TA} = 20 \%$ ,  $\Phi_{émulsion} = 75 \%$  et  $R = 0,35/0,65$ )*

*a) Cliché obtenu par microscopie optique ; b) Distribution de taille obtenue par granulométrie laser ( $P = 24,3 \%$ ).*

Après polymérisation et plusieurs cycles de lavages et séchage, nous obtenons des monolithes solides, blancs et homogènes de forme cylindrique (Figure 3-I.2). Nos matériaux adoptent la forme du moule cylindrique ( $L_0 = 25\text{mm}$ ,  $h_0 = 40 \text{ mm}$ ) utilisé lors de la polymérisation des émulsions.



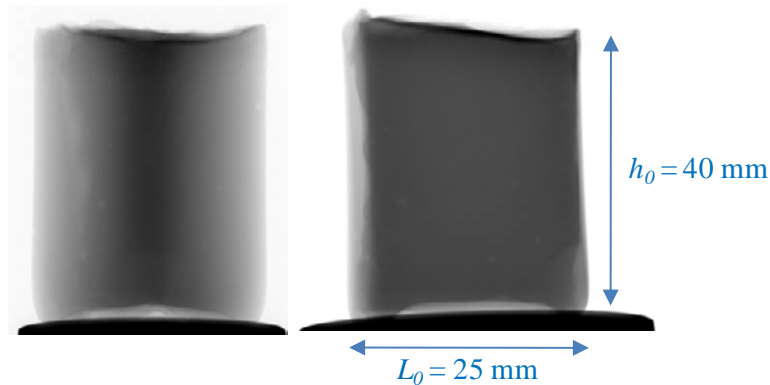
**Figure 3-I.2 :**

*Photographie macroscopique d'un matériau issu de la polymérisation de l'émulsion de référence.*

Conformément aux résultats de Williams *et al.*<sup>1</sup>, nous constatons que, dans la gamme de concentration de tensio-actif étudiée, la polymérisation n'engendre pas de rétraction macroscopique des matériaux puisqu'une mesure des dimensions du cylindre poreux, obtenue à l'aide d'un pied à coulisse, ne permet pas de distinguer des cotes différentes de celles de l'intérieur du moule. Nous avons obtenu ce type de matériau pour toutes les formulations présentées dans ce chapitre. La figure 3-I.3 reporte des clichés obtenus par radiographie X (de type Nanotom effectuées à l'ICMCB). Ces clichés montrent que le matériau est homogène à



l'échelle de résolution du pixel de l'expérience, c'est-à-dire  $22 \mu\text{m}$ . Ceci indique qu'il n'y a pas de fracture visible ou de présence d'imperfection à cette résolution.



**Figure 3-I.3 :**

*Radiographies Nanotom de deux tranches différentes situées à l'intérieur du matériau de référence ( $\langle D_g \rangle = 7,8 \mu\text{m}$ ,  $C_{TA} = 20 \%$ ,  $\Phi_{émulsion} = 75 \%$  et  $R = 0,35/0,65$ ), 1pixel équivaut à  $22 \mu\text{m}$ . La teinte grise homogène du matériau indique l'absence de fracture.*

Par la suite, nous caractériserons d'abord la topologie des matériaux poreux obtenus et nous déterminerons ensuite leur module d'Young  $E^*$ .

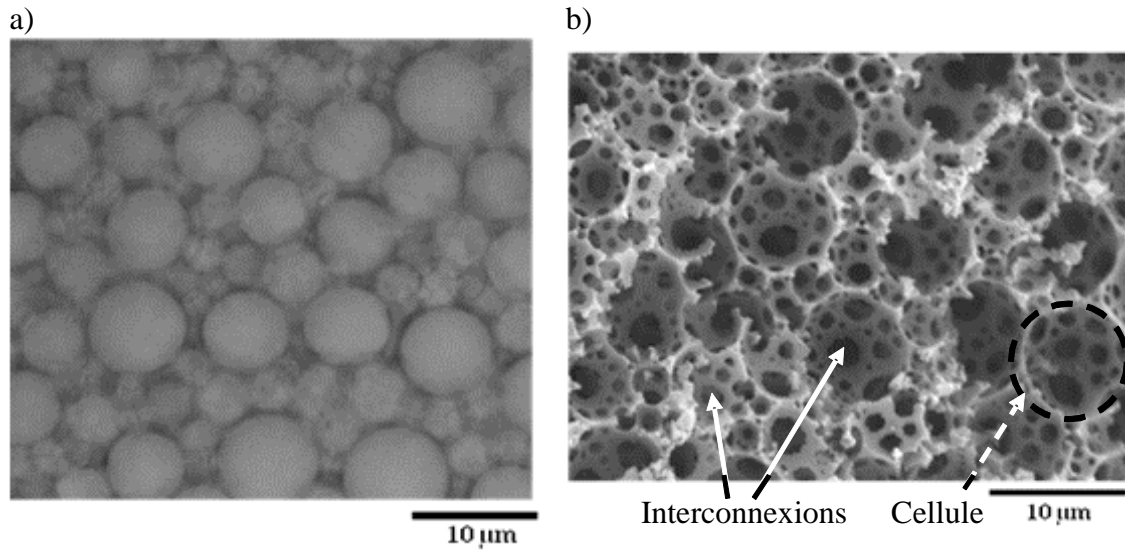
## II- Analyses structurales des monolithes : comparaison émulsions-matériaux poreux

Cette partie a pour objectif de comparer les propriétés structurales des matériaux avec les caractéristiques des émulsions initiales.

### 1- Corrélation taille des gouttes d'émulsions - taille des cellules du matériau final

Tout d'abord, nous comparons la taille des macropores ou cellules  $\langle D_{cell} \rangle$  au diamètre des gouttes  $\langle D_g \rangle$ .

Pour cela, les matériaux sont observés par microscopie électronique à balayage (MEB) et les tailles des cellules sont déduites de ces images. La figure 3-II.1 montre les clichés de microscopie optique de l'émulsion (a) et électronique à balayage (b) du matériau correspondant. Ce cliché est une image caractéristique de la structure de ces matériaux à base de styrène, de divinylbenzène et de Span<sup>TM</sup>80 (émulsion de référence  $\langle D_g \rangle = 7,8 \mu\text{m}$ ,  $C_{TA} = 20 \%$ ,  $\Phi_{émulsion} = 75 \%$  et  $R = 0,35/0,65$ ).

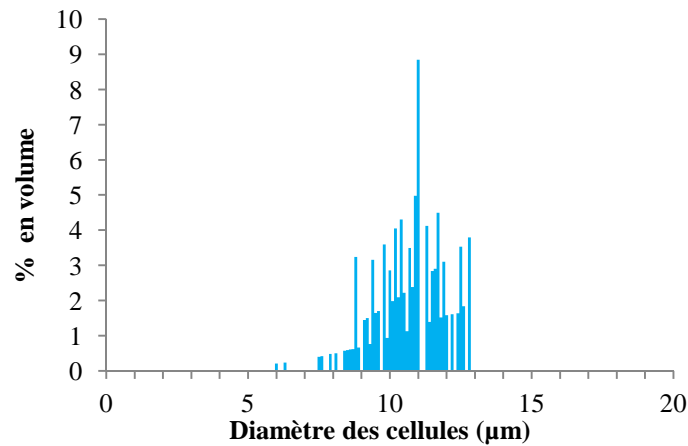


**Figure 3-II.1 :**

a) Cliché de microscopie optique de l'émulsion de référence ( $\langle D_g \rangle = 7,8 \mu\text{m}$ ,  $C_{TA} = 20 \%$ ,  $\Phi_{émulsion} = 75 \%$  et  $R = 0,35/0,65$ ) ; b) Cliché de MEB du matériau correspondant.

Sur le cliché de MEB (Figure 3-II.1b), nous pouvons observer deux types de pores : les cellules qui contenaient initialement la phase aqueuse (cercle) et les interconnexions qui apparaissent comme des petits disques noirs sur la photographie (flèches continues) et qui sont relatives aux connexions qui s'établissent entre gouttes d'émulsion voisines lors de la polymérisation de la phase continue. La taille des cellules est estimée à partir de clichés comme celui reporté ci-dessus. Les mesures des diamètres des cellules sont effectuées « à la main » sur environ une centaine de valeurs obtenues sur différentes images. Signalons ici que cette technique de détermination de la taille des cellules peut être entachée d'une erreur. En effet, lors de l'échantillonnage des matériaux pour l'observation MEB, les matériaux ne sont pas nécessairement coupés au centre des cellules. Ce n'est donc pas toujours le diamètre équatorial qui est déterminé. À partir de la distribution granulométrique de l'émulsion, le diamètre moyen considéré est le diamètre dit « en volume », c'est-à-dire que chaque goutte est pondérée par son volume. Pour permettre la comparaison entre les cellules et les gouttes, nous pouvons de même pondérer chaque diamètre de cellule par son volume.

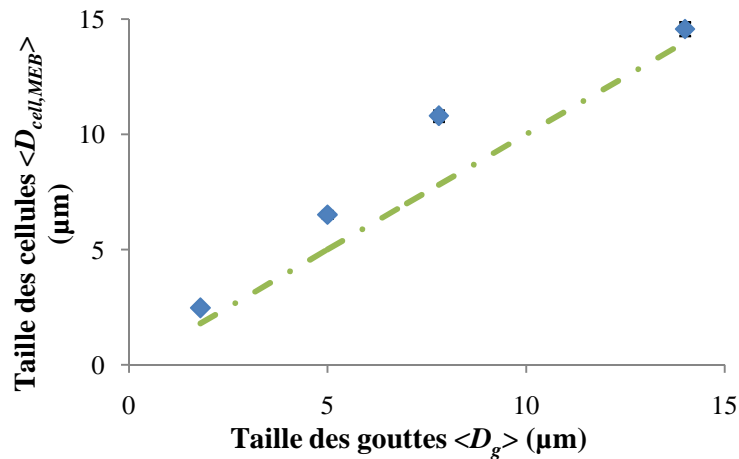
Un histogramme des tailles mesurées pour le matériau provenant de l'émulsion de référence est donné à titre d'exemple sur la figure 3-II.2. Nous pouvons tirer un diamètre moyen, noté  $\langle D_{cell,MEB} \rangle$ . Dans le cas présenté ci-dessus le diamètre ainsi estimé est égal à  $10,8 \mu\text{m}$  et  $P = 24,3 \%$ .



**Figure 3-II.2 :**

*Histogramme de la distribution de tailles des cellules déduites des clichés de MEB pour un matériau  $\langle D_{cell,MEB} \rangle = 10,8 \mu\text{m}$  provenant de l'émulsion de référence ( $\langle D_g \rangle = 7,8 \mu\text{m}$ ,  $C_{TA} = 20 \%$ ,  $\Phi_{émulsion} = 75 \%$  et  $R = 0,35/0,65$ ).*

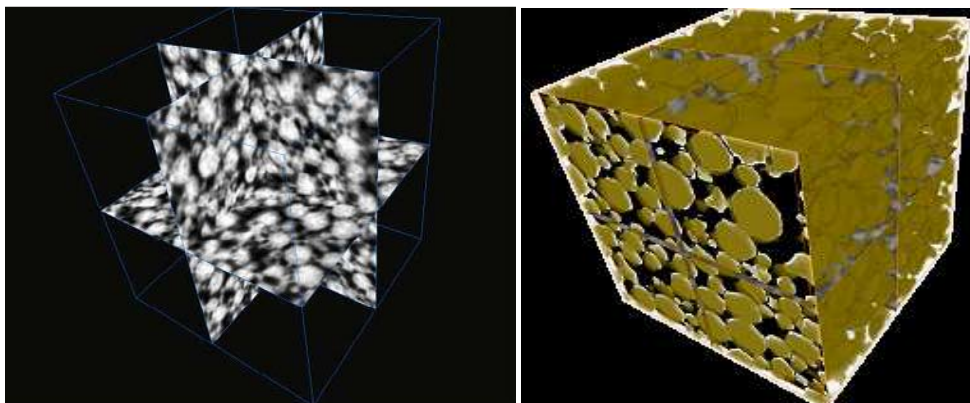
L'étude structurale décrite ci-dessus a été menée de façon systématique en fonction de la taille des gouttes de l'émulsion à fraction volumique constante égale à 75 %. Les résultats sont reportés sur le graphique ci-dessous (Figure 3-II.3), sur lequel nous avons tracé le diamètre moyen en volume des cellules  $\langle D_{cell,MEB} \rangle$  obtenu par microscopie électronique à balayage (MEB) en fonction de celui des gouttes  $\langle D_g \rangle$  obtenu par granulométrie laser. A titre de comparaison, nous avons également reporté la droite de pente 1 correspondant à l'égalité entre les deux grandeurs. Comme nous pouvons le constater, les points expérimentaux sont assez proches de la droite montrant que la taille des cellules est à peu près égale à celle des gouttes de l'émulsion initiale. Cela montre que la taille des émulsions n'a pas été modifiée de façon significative pendant l'étape de polymérisation, ni lors des traitements ultérieurs de lavage et de séchage. Ceci indique donc que les gouttes n'ont quasiment pas coalescé sous l'effet de l'élévation de température et de la faible rétraction de la phase continue lors de la polymérisation. Les cellules des matériaux solides correspondent donc bien aux empreintes laissées par les gouttes des émulsions initiales.



**Figure 3-II.3 :**

*Évolution de la taille des cellules  $\langle D_{cell,MEB} \rangle$  de la mousse solide déterminée par MEB en fonction de la taille des gouttes  $\langle D_g \rangle$  d'eau initiales mesurée par granulométrie laser. La ligne discontinue de pente 1 est un guide pour les yeux.*

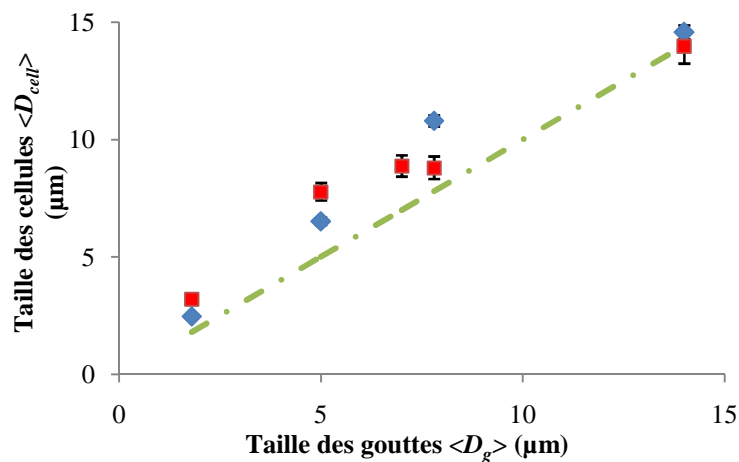
Afin de s'affranchir de l'éventuel artéfact de la représentation 2D de la microscopie électronique à balayage, des expériences de micro-tomographie X ont été réalisées au SLS (Swiss Light Source) à l'institut Paul Scherrer en Suisse avec une résolution de  $0,36 \mu\text{m}$ . Elles permettent les réalisations d'images tridimensionnelles des matériaux solides étudiés (Figure 3-II.4). Contrairement à la microscopie électronique à balayage pour laquelle les échantillons sont métallisés et placés sous vide, cette technique est non destructive et permet une observation dans les conditions de stockage habituelles. Avec l'aide de D. Bernard et A. Chirazi (cellule TOMOMAT, ICMCB), nous avons pu réaliser une étude micro-tomographique de plusieurs échantillons poreux et extraire la distribution détaillée des cellules ainsi que la taille moyenne en volume  $\langle D_{cell,TOMO} \rangle$ .



**Figure 3-II.4 :**

*Reconstitutions d'une image 3D d'un matériau issu de l'émulsion de référence ( $\langle D_g \rangle = 7,8 \mu\text{m}$ ,  $C_{TA} = 20 \%$ ,  $\Phi_{émulsion} = 75 \%$  et  $R = 0,35/0,65$ ).*

Les tailles moyennes en volume des cellules extraites des expériences de microtomographie sont reportées sur la figure 3-II.5 en fonction de  $\langle D_g \rangle$ . Les diamètres moyens obtenus de cette façon sont en bon accord avec les résultats obtenus par microscopie électronique à balayage. Ces nouvelles données confirment la quasi-égalité entre la taille des cellules et la taille initiale des gouttes montrant que la structure du matériau évolue peu lors de la solidification par polymérisation. En conséquence, nous utiliserons par la suite la notation  $\langle D_{cell} \rangle$  sans distinguer la technique mise en œuvre pour déterminer la taille des cellules.



**Figure 3-II.5 :**

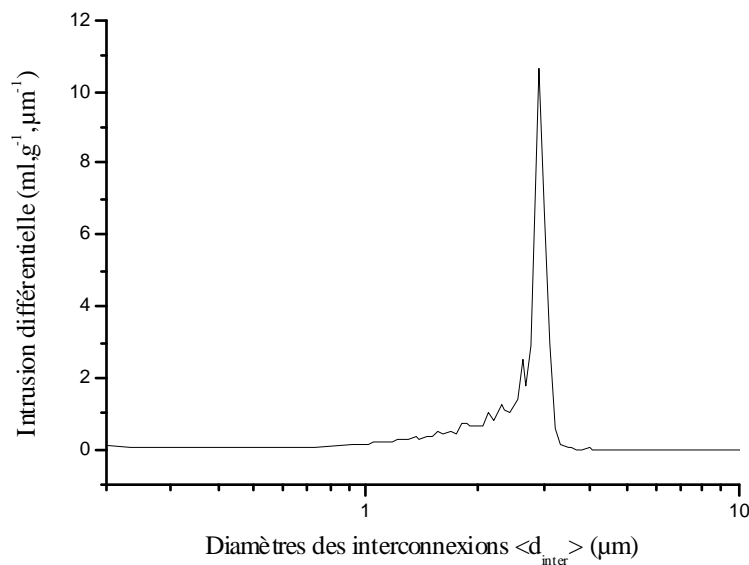
*Evolution de la taille des cellules  $\langle D_{cell} \rangle$  de la mousse solide déterminée par MEB  $\langle D_{cell,MEB} \rangle$  (◆) et par observations tomographiques  $\langle D_{cell,TOMO} \rangle$  (■) en fonction de la taille des gouttes  $\langle D_g \rangle$  d'eau initiales mesurée par granulométrie laser.*

*La ligne discontinue de pente 1 est un guide visuel.*

## 2- Corrélations taille des interconnexions - porosité - taille des cellules

Nous élaborons des polyHIPEs, c'est-à-dire des matériaux fortement poreux à partir d'émulsions dont la fraction volumique en phase dispersée excède 70 %. Pour des émulsions monodisperses, la fraction volumique d'empilement compact est de 0,635, c'est-à-dire que pour cette fraction volumique, les gouttes sont réparties de manière aléatoire et sont toutes au contact (contact ponctuel entre les gouttes). Au fur et à mesure que la fraction en gouttes (qui sont des sphères déformables) augmente, les gouttes se déforment davantage et les surfaces des zones de contact augmentent. Nous cherchons à définir le lien qui existe entre ces zones de contact dans l'émulsion de départ et les interconnexions mesurées dans le matériau solide final.

Avec toutes les précautions que nous avons introduites dans le chapitre précédent, il est possible d'obtenir la distribution de taille des rayons d'accès du mercure dans le matériau par porosimétrie à intrusion de mercure. Cette longueur caractéristique peut être considérée en première approximation comme égale au diamètre moyen des interconnexions entre cellules et sera notée  $\langle d_{inter,Hg} \rangle$ . Ces diamètres peuvent être comparés aux mesures effectuées à partir des clichés de MEB ( $\langle d_{inter,MEB} \rangle$ ). Par exemple, pour des matériaux de diamètres de cellules  $\langle D_{cell} \rangle$  de l'ordre de 15  $\mu\text{m}$ , la distribution de taille des interconnexions, mesurée par porosimétrie à intrusion de mercure, est assez étroite et le diamètre moyen en volume  $\langle d_{inter,Hg} \rangle$  est de 3,3  $\mu\text{m}$  (Figure 3-II.6).

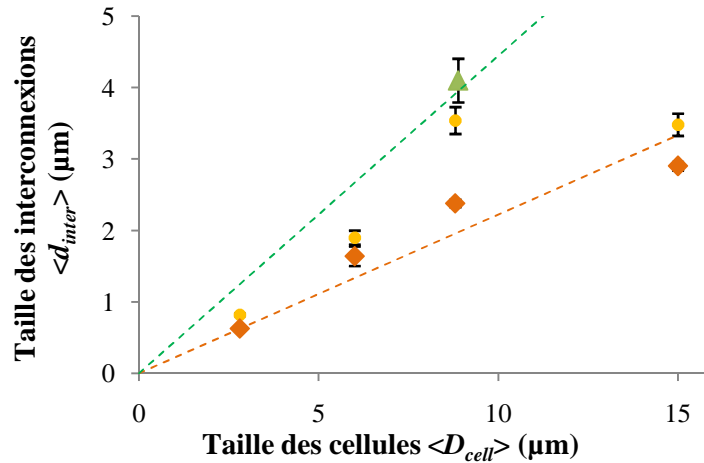


**Figure 3-II.6 :**

*Distribution de taille des diamètres des interconnexions obtenue par porosimétrie à intrusion de mercure dans le matériau de caractéristiques :*

$$\langle D_g \rangle = 15 \mu\text{m}, C_{TA} = 20 \%, \Phi_{émulsion} = 75 \% \text{ et } R = 0,35/0,65.$$

Sur le graphique 3-II.7, nous reportons la taille des interconnexions, mesurée par analyse des clichés MEB  $\langle d_{inter,MEB} \rangle$  et par porosimétrie à intrusion de mercure  $\langle d_{inter,Hg} \rangle$  en fonction de la taille des cellules du matériau  $\langle D_{cell} \rangle$  à fraction volumique de phase dispersée de l'émulsion initiale constante  $\Phi_{émulsion} = 0,75$  et 0,9 et pour les deux valeurs de  $R$  étudiées.



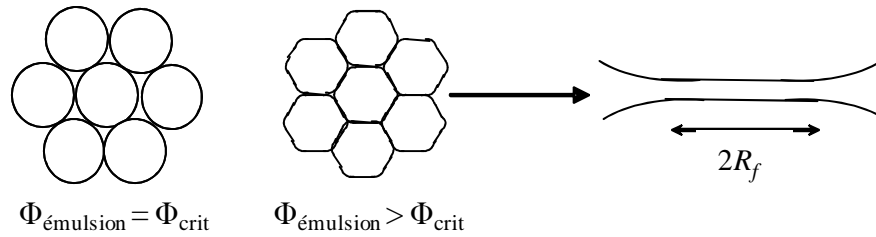
**Figure 3-II.7 :**

Graphique représentant la taille des interconnexions  $\langle d_{inter} \rangle$  en fonction de la taille des cellules du matériau final  $\langle D_{cell} \rangle$ . La taille des interconnexions peut être observée par (●) MEB  $\langle d_{inter,MEB} \rangle$  ; (◆, ▲) Porosimétrie à intrusion de mercure  $\langle d_{inter,Hg} \rangle$  avec  $\Phi_{émulsion}$  (▲) 90 % (droite de pente 0,44); (●, ◆) 75 % (droite de pente 0,22).

Tout d'abord, nous constatons, de même que précédemment, un accord satisfaisant entre les valeurs issues de l'analyse relativement grossière des clichés de MEB et celles, plus statistiques, issues de la porosimétrie à intrusion de mercure. Par ailleurs, il apparaît que la taille caractéristique des interconnexions est proportionnelle à celle des gouttes des émulsions initiales. Dans le cas où  $\Phi_{émulsion} = 0,75$ , la taille des interconnexions est environ 4,5 fois plus petite que celle des cellules (droite de pente 0,22 en pointillés sur la figure 3-II.7). Les résultats sont indépendants de la réticulation plus ou moins élevée du polystyrène ( $R = 0,35/0,65$  ou  $0,65/0,35$ ). En revanche, ce facteur de proportionnalité diminue avec l'augmentation de la porosité. Ce résultat n'est pas surprenant puisque plus les gouttes de l'émulsion initiale sont comprimées, plus la surface de contact entre ces gouttes augmente, accroissant la taille des trous dans les films au cours de la polymérisation du système.

Afin de vérifier que les interconnexions des matériaux solides correspondent aux contacts des gouttes de l'émulsion initiale, nous avons cherché à estimer la surface de contact entre les gouttes en fonction de la taille des gouttes et de la fraction volumique en phase dispersée en suivant le raisonnement d'Arditty<sup>2</sup>.

Nous supposons que les films entre les gouttes sont des cylindres plats de diamètre  $d_{film} = 2 R_f$  (Figure 3-II.9).



**Figure 3-II.9 :**

*Empilement de gouttes.*

*La surface de contact entre gouttes est d'autant plus grande que  $\Phi_{émulsion}$  est élevée.*

Princen<sup>3</sup> a démontré que le rapport de la surface des films  $S_f$ , à une fraction volumique  $\Phi_{émulsion}$  de phase dispersée, à la surface totale des gouttes non déformées  $S_0$  était une fonction de  $\Phi_{émulsion}$  uniquement et s'écrivait pour une émulsion polydisperse et en supposant une coordinence d'environ 12 :

$$\frac{S_f}{S_0} = \frac{1,083}{\Phi_{émulsion}^{\frac{2}{3}}} \left[ 1 - \frac{3,20}{\left( \frac{\Phi_{émulsion}}{1 - \Phi_{émulsion}} + 7,70 \right)^{\frac{1}{2}}} \right] \quad (\text{éq. 3-II.1})$$

Cette expression est valable pour des fractions volumiques  $\Phi_{émulsion}$  telles que :

$$\Phi_{crit} = 0,715 \leq \Phi_{émulsion} \leq 0,975.$$

Le préfacteur  $\frac{1,083}{\Phi_{émulsion}^{\frac{2}{3}}}$  est d'origine purement géométrique,  $1,083 = S(I)/S_0$  représentant le rapport de la surface d'une goutte déformée à  $\Phi_{émulsion} = 1$  à la surface d'une goutte non déformée. Le reste de l'expression est établi de manière empirique.

Dans le cas des émulsions monodisperses, nous pouvons supposer que la forme de cette équation n'est pas trop modifiée. Cependant, la fraction critique d'empilement aléatoire est  $\Phi_{crit} = 0,635$ . D'autre part, Princen<sup>3</sup> a montré que dans le cas d'émulsions monodisperses,  $S_f(\Phi_{émulsion}=1)/S_0=1,097$ . Il en résulte que l'expression équivalente pour une émulsion monodisperse peut s'écrire :

$$\frac{S_f}{S_0} = \frac{1,097}{\Phi_{émulsion}^{\frac{2}{3}}} f(\Phi) \text{ avec } f(\Phi_{émulsion}) = 1 - \frac{A}{\left( \frac{\Phi_{émulsion}}{1 - \Phi_{émulsion}} + B \right)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{éq. 3-II.2})$$



où  $A$  et  $B$  sont des constantes à déterminer. La condition  $f(0,635) = 0$  (point de contact à  $\Phi_{crit}$ ) donne une relation entre les paramètres  $A$  et  $B$  :

$$A^2 = 1,74 + B \quad (\text{éq. 3-II.3})$$

Cette expression est valable pour  $0,635 \leq \Phi_{émulsion} \leq 0,975$ . sur toute la gamme des déformations.

D'autre part, plusieurs auteurs <sup>4,5</sup> ont calculé l'excès de surface provoqué par un contact entre deux gouttes. En utilisant leur expression et en supposant une coordination moyenne de 12, la surface  $S$  des gouttes déformées peut s'écrire :

$$S = S_0 + 12 \frac{\pi R_f^4}{2 R_g^2} \quad (\text{éq. 3-II.4})$$

où  $R_g$  est le rayon des gouttes et  $R_f$  le rayon des films.

Ce qui conduit à :

$$\frac{S}{S_0} = 1 + \frac{3}{4} \left( \frac{R_f}{R_g} \right)^4 \quad \text{ou aussi} \quad \left( \frac{R_f}{R_g} \right)^2 = \sqrt{\left( \frac{S_0}{S} - 1 \right) \frac{4}{3}} \quad (\text{éq. 3-II.5})$$

La surface des 12 films s'écrivant  $S_f = 12\pi R_f^2$ , il vient que :

$$\frac{S_f}{S_0} = 3 \left( \frac{R_f}{R_g} \right)^2 \quad (\text{éq. 3-II.6})$$

En remplaçant ce terme par son expression (éq. 3-II.5), il est possible d'écrire :

$$\frac{S_f}{S_0} = \sqrt{12 \left( \frac{S}{S_0} - 1 \right)} \quad (\text{éq. 3-II.7})$$

Expérimentalement, par les mesures de modules de compression et de cisaillement sur des émulsions monodisperses, Mason <sup>6</sup> a démontré que :

$$\frac{S}{S_0} - 1 = \frac{1,7}{6} (\Phi_{émulsion} - 0,635)^2 \quad (\text{éq. 3-II.8})$$

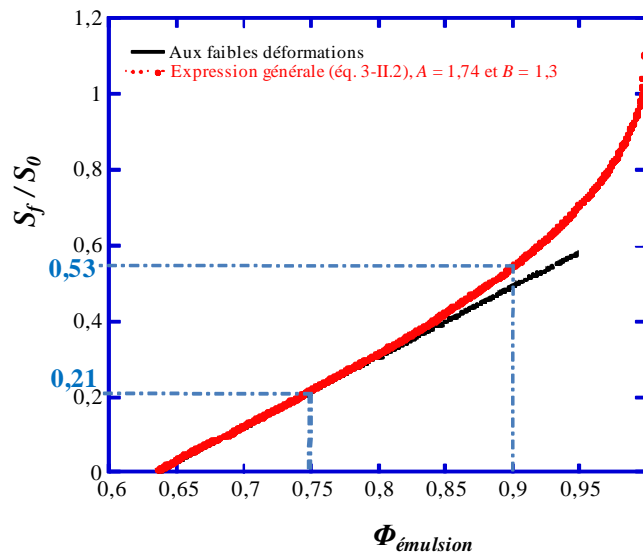
L'équation (3-II.7) se réécrit alors :

$$\frac{S_f}{S_0} = 1,844 (\Phi_{émulsion} - 0,635) \quad (\text{éq. 3-II.9})$$

Cette expression est valable aux petites déformations, c'est-à-dire  $\Phi^* = 0,635 < \Phi < 0,95$ .

Aux faibles déformations,  $\Phi^* = 0,635 < \Phi < 0,95$ , l'expression générale (3-II.2) et l'équation (3-II.9) sont toutes les deux valables, ce qui permet d'extraire  $A$  et  $B$  (Figure 3-II.10). Il en résulte que :

$$\frac{S_f}{S_0} = \frac{1,097}{\Phi_{émulsion}^{\frac{2}{3}}} \left[ 1 - \frac{1,74}{\left( \frac{\Phi_{émulsion}}{1 - \Phi_{émulsion}} + 1,3 \right)^{\frac{1}{2}}} \right] = 3 \left( \frac{d_{film}}{D_g} \right)^2 \quad (\text{éq. 3-II.10})$$



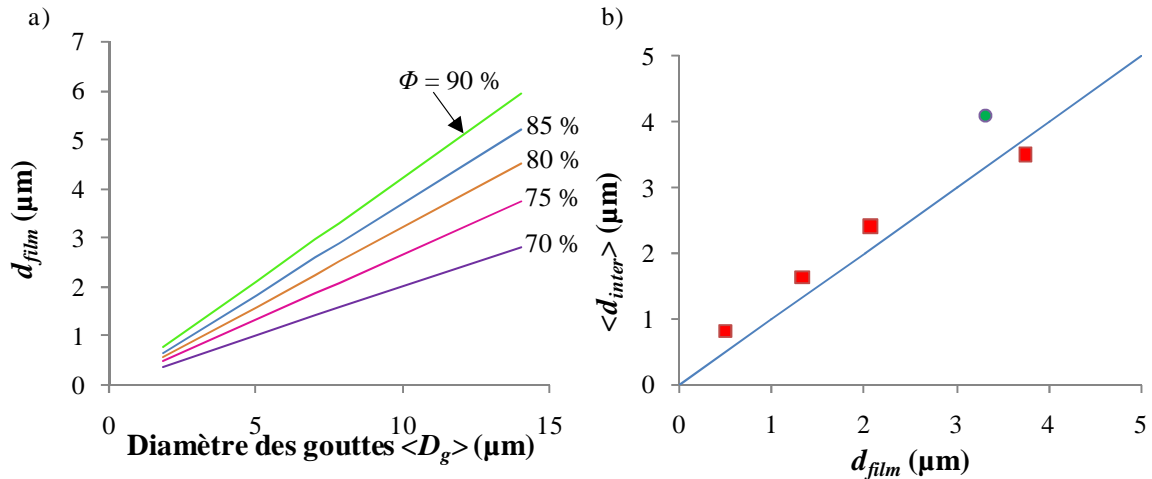
**Figure 3-II.10 :**

*Paramétrage de  $S_f/S_0 = f(\Phi_{émulsion})$  dans le cas d'émulsions monodisperses, avec une coordinence de 12 ;  $A = 1,74$  et  $B = 1,3$  (courbe rouge correspondant à l'expression générale). La droite continue noire correspond à l'équation 3-II.10 pour les faibles déformations.*

ou aussi :

$$d_{film}^2 = \frac{D_g^2}{3} \frac{1,097}{\Phi_{émulsion}^{\frac{2}{3}}} \left[ 1 - \frac{1,74}{\left( \frac{\Phi_{émulsion}}{1 - \Phi_{émulsion}} + 1,3 \right)^{\frac{1}{2}}} \right] \quad (\text{éq. 3-II.11})$$

Nous pouvons ainsi estimer  $d_{film}$  pour chaque émulsion ( $\Phi_{émulsion}$  et  $\langle D_g \rangle$ ) (Figure 3-II.11a) et le comparer à  $\langle d_{inter} \rangle$  (Figure 3-II.11b). La droite de pente 1 représentant l'égalité entre les deux diamètres a été ajoutée à la figure pour faciliter la comparaison.

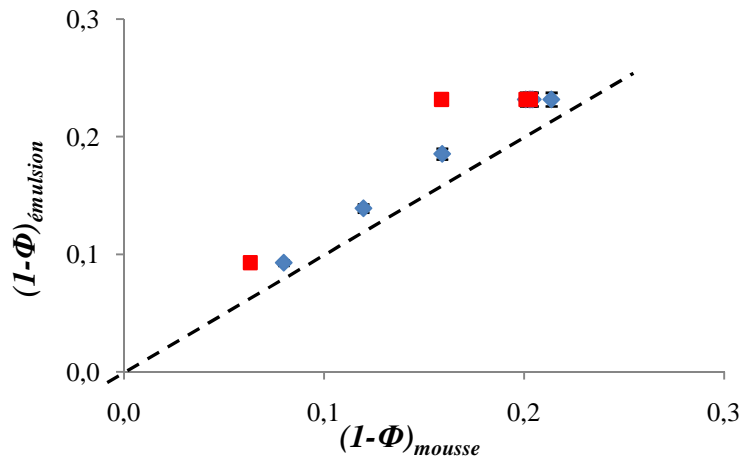


**Figure 3-II.11 :**

a) Evolution du diamètre de la zone de contact entre deux gouttes adjacentes  $d_{film}$  déduit de l'équation 3-II.11 pour différentes fractions volumiques en fonction du diamètre des gouttes  $\langle D_g \rangle$  ; b) Comparaison entre  $d_{film}$  estimé à partir de l'équation 3-II.11 et  $\langle d_{inter} \rangle$  mesuré par porosimétrie à intrusion de mercure (■, —) 75 % et (●, —) 90 %. La droite correspond à l'égalité entre les deux grandeurs.

Nous obtenons ainsi une très bonne corrélation entre les diamètres des interconnexions et les diamètres des zones de contact entre les gouttes, ce qui indique donc que les trous sont le résultat de la perforation des films entre les gouttes adjacentes.

La densité réelle de la mousse peut se mesurer de deux façons : soit en pesant l'échantillon de volume connu (c'est-à-dire en mesurant la masse volumique de la mousse et en la normalisant à celle de l'eau), soit à l'aide de la porosimétrie à intrusion de mercure. Nous pouvons ainsi comparer les valeurs obtenues par ces deux types de détermination avec la fraction volumique en phase dispersée des émulsions initiales. Le graphique 3-II.12 montre une bonne corrélation entre la fraction de solide des matériaux  $(1-\Phi)_{mousse}$  et la fraction volumique de phase continue des émulsions  $(1-\Phi)_{émulsion}$ . Sur ce même graphique, nous avons reporté la droite de pente 1 qui correspond à l'égalité entre les deux fractions.

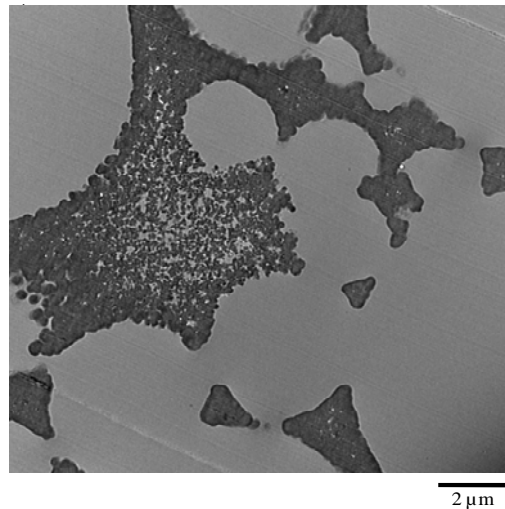


**Figure 3-II.12 :**

*Evolution de la fraction de solide des mousses mesurée par rapport à la densité de la phase organique des émulsions déterminée par (♦) mesure de la masse et du volume et par (■) porosimétrie à intrusion de mercure. La droite discontinue a une pente de 1.*

Les deux grandeurs ne sont pas rigoureusement égales, la fraction volumique de phase continue de l'émulsion  $(1-\Phi)_{émulsion}$  est environ 1,15 fois plus grande que la densité relative de la mousse indiquant que les mousses sont plus poreuses qu'attendu. Cette différence peut être liée à la présence de tensio-actif dans la phase organique. Celui-ci étant retiré des matériaux finaux lors des étapes de lavage, cela conduit probablement à l'existence d'une porosité supplémentaire dans les parois des matériaux (sans doute d'une taille caractéristique de l'ordre de celle des micelles de tensio-actif).

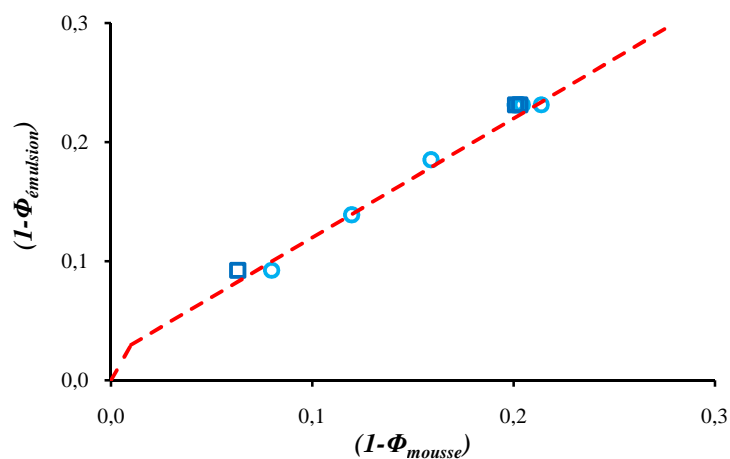
Afin de mieux caractériser la structure des parois à l'échelle nanométrique, nous avons procédé à l'observation par microscopie électronique à transmission (MET) de coupes minces des échantillons, d'une centaine de nanomètres d'épaisseur et imprégnées préalablement d'une résine. Sur la figure 3-II.13, nous présentons un cliché obtenu de cette façon. La résine époxy qui remplace l'air apparaît en gris clair sur les clichés, alors que le polystyrène apparaît plus sombre et présente une texture granuleuse mise en évidence par la présence de nodules. Il semble donc que les parois présentent une porosité additionnelle. La taille caractéristique de cette porosité est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. De plus, cette porosité semble plus importante dans les zones situées loin des parois tandis que la zone polymère située près de l'interface air/polymère semble plus dense. Nous reviendrons sur cette importante constatation au moment de la modélisation des résultats de mécanique.



**Figure 3-II.13 :**

*Images de MET de coupes d'échantillons polyHIPEs imprégnés de résine époxy à  $\Phi_{mousse} = 78\%$ ,  $C_{TA} = 20\%$  et avec différentes tailles de cellules a)  $\langle D_{cell} \rangle = 2,8\ \mu m$  ; b)  $\langle D_{cell} \rangle = 8\ \mu m$ .*

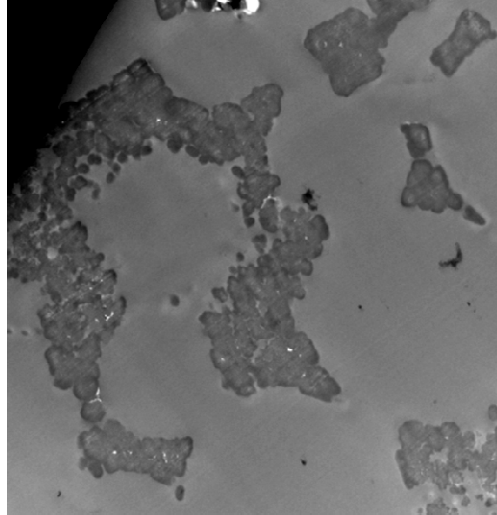
Une des explications de l'origine de cette porosité est la présence d'une concentration très importante de tensio-actif sous forme de micelles, dans la phase organique de l'émulsion (et donc dans les parois de la mousse finale). Nous proposons que cette porosité est à l'origine des différences de valeurs de porosité observées entre les mesures de porosimétrie à intrusion de mercure et celles déduites de la pesée d'un monolithe de volume connu. Il est possible de tenir compte de la quantité de tensio-actif (introduit en quantité contrôlée) dans la phase continue de l'émulsion pour estimer la densité attendue pour le matériau final. Cette correction est représentée sur la figure 3-II.14 par une ligne en pointillée en très bon accord avec les points expérimentaux.



**Figure 3-II.14 :**

*Evolution de la fraction de solide des mousses mesurée par rapport à la densité de la phase organique des émulsions. La courbe discontinue intègre la seconde porosité due à la présence de micelles dans la phase organique des émulsions de départ.*

Afin de confirmer l'origine micellaire de la porosité additionnelle, nous avons augmenté la quantité de tensio-actif. Comme cela est observable sur la figure 3-II.15 reportant le cliché de microscopie électronique à transmission (MET) obtenu dans les mêmes conditions que précédemment, cette porosité semble plus marquée.



**Figure 3-II.15 :**

*Cliché de MET pour un matériau de  $\langle D_{cell} \rangle = 8 \mu m$ ,  $R = 0,65/0,35$ ,  $\Phi = 78 \%$  et  $C_{TA} = 30 \%$ .*

### **3- Conclusion sur les caractérisations structurales**

Grâce à la stratégie adoptée qui permet de contrôler indépendamment la taille des gouttes et leur fraction volumique, nous avons montré que :

- Les matériaux obtenus ont une porosité à différentes échelles :
- à l'échelle macroscopique (typiquement de plusieurs microns) due à l'empreinte des gouttes initiales ;
- à l'échelle nanoscopique (typiquement de quelques dizaines de nanomètres) due à la présence de tensio-actif dans la phase organique de l'émulsion initiale.

- Nous pouvons contrôler :

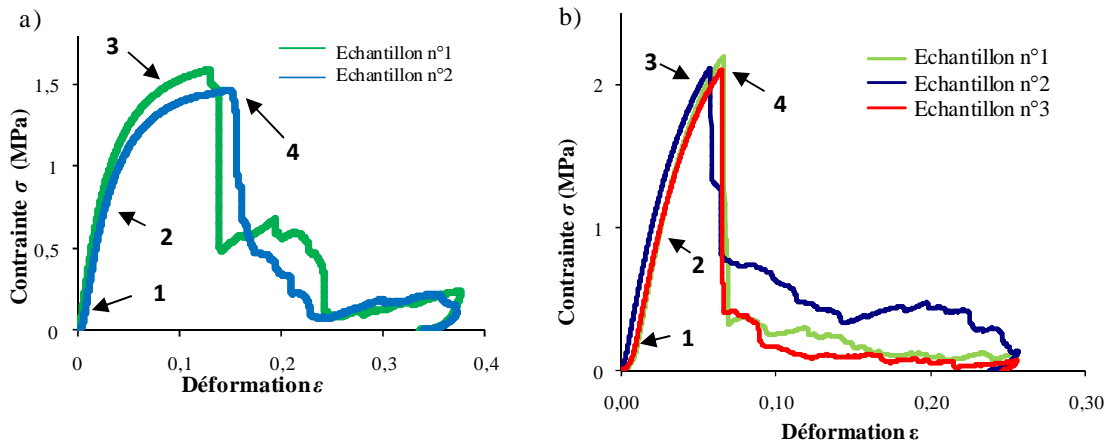
- la taille des cellules par la taille des gouttes initiales ;
- la porosité additionnelle à l'échelle nanométrique par la quantité de tensio-actif ;
- la densité finale par la fraction volumique de phase dispersée et la quantité de tensio-actif.

Ces mousses constituent donc des matériaux modèles pour déterminer les paramètres contrôlant les propriétés mécaniques des matériaux.

### **III- Propriétés mécaniques linéaires des matériaux en compression**

Afin de comprimer ces matériaux de façon homogène, il est nécessaire de les usiner préalablement pour rendre les faces des cylindres parallèles. Les tests de compression mécanique sont réalisés à des vitesses constantes de 1, 10 et 100 mm/min jusqu'à une déformation maximale de 0,5 (le matériau est ainsi comprimé jusqu'à la moitié de sa hauteur initiale puis le mors revient à sa position initiale).

Lors de ces expériences, la force de compression est mesurée et la section du cylindre,  $S_0$ , est connue et supposée constante sur l'ensemble du cycle de compression. Nous pouvons donc tracer la contrainte en fonction de la déformation. Sur la figure 3-III.1, sont reportées les réponses mécaniques de trois matériaux identiques résultant de trois synthèses différentes (de l'émulsion initiale jusqu'à l'usinage). Ces résultats montrent que nos données sont reproductibles avant la rupture. Ces courbes sont caractéristiques d'un comportement de type « élastomère-fragile » (Figure 3-III.1a) ou « élastique-fragile » (Figure 3-III.1b) suivant la composition de la matrice (paramètre  $R$ ). La contrainte mesurée ne dépend que de la déformation et est indépendante de la vitesse de déformation dans la gamme de celles que nous avons explorées. En conséquence, nous avons choisi de sélectionner la vitesse de compression de 10 mn/min pour la suite de nos expériences.



**Figure 3-III.1 :**

*Comportement mécanique sous compression de trois matériaux de même nature*

a)  $\langle D_{cell} \rangle = 8 \mu m$ ,  $R = 0,35/0,65$ ,  $\Phi = 78 \%$  et  $C_{TA} = 20 \%$

b)  $\langle D_{cell} \rangle = 6 \mu m$ ,  $R = 0,65/0,35$ ,  $\Phi = 78 \%$  et  $C_{TA} = 20 \%$ .

*Les numéros et les flèches indiquent les différents régimes de compression discutés dans le texte.*

Sur les courbes précédentes, nous pouvons identifier plusieurs régimes :

- Aux très faibles déformations (1), les courbes présentent un léger retard d'augmentation de la contrainte qui induit une légère variation de courbure aux très faibles taux de déformation. Ceci est lié à l'incertitude de mesure de la machine ainsi qu'à un éventuel défaut de planéité des surfaces usinées. Ainsi, nous ne prendrons pas en compte les premiers points de la courbe pour la détermination des modules d'Young.

- Un régime pour lequel la contrainte est proportionnelle à la déformation (2), c'est le domaine élastique. Si la sollicitation (déformation) est stoppée dans ce domaine, la contrainte s'annule instantanément et la déformation est récupérable. Le coefficient de proportionnalité entre  $\sigma$  et  $\varepsilon$  est le module d'Young  $E^*$  de la mousse solide.

- Un régime où la contrainte ne varie pas proportionnellement à la déformation (3).

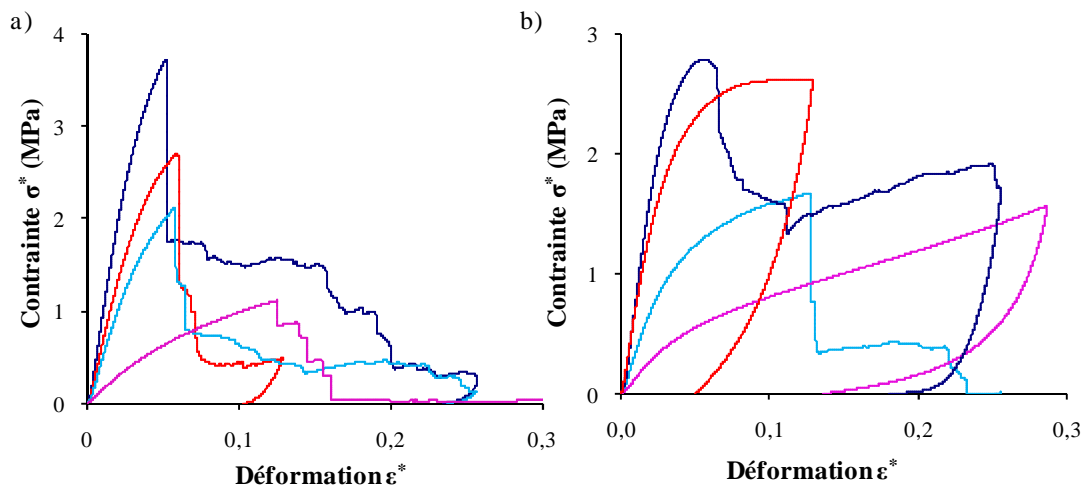
- Un régime dans lequel la contrainte chute brutalement, ce qui correspond à la rupture du matériau qui se fissure macroscopiquement (4).

Dans ce chapitre, nous étudierons uniquement le régime élastique et déterminerons les modules d'Young.



## 1- Influence de la taille des cellules des matériaux sur le module de compression

Comme nous l'avons montré dans le chapitre sur l'état de l'art, il n'existe que peu d'études expérimentales permettant de mesurer l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la taille des cellules en maintenant toutes les autres propriétés du matériau (densité relative, composition chimique) constantes. C'est pourquoi, nous avons observé le comportement mécanique sous compression de ces matériaux modèles à différentes tailles de cellules variant de 2,8 à 15  $\mu\text{m}$  et pour une porosité constante de 78 % (Figure 3-III.2). Ces expériences ont été réalisées pour deux proportions relatives  $R$  différentes de divinylbenzène (DVB) /styrène (STY) dans la phase organique de l'émulsion initiale. Nous pouvons ainsi déterminer l'influence du taux de réticulation du matériau sur les propriétés mécaniques.



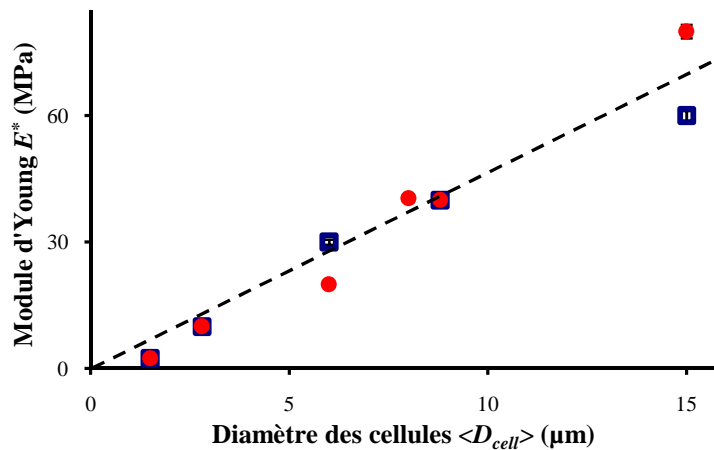
**Figure 3-III.2 :**

*Courbes contrainte/déformation des matériaux à porosité constante  $\Phi_{mousse} = 78\%$  et à taille de cellules variable (—) 14  $\mu\text{m}$  ; (—) 7,8  $\mu\text{m}$  ; (—) 5  $\mu\text{m}$  et (—) 1,8  $\mu\text{m}$   
a)  $R = 0,65/0,35$  ; b)  $R = 0,35/0,65$ .*

Les résultats obtenus dans le domaine linéaire sont les mêmes lorsque l'on modifie le rapport  $R$ , ce qui indique que le module est insensible au taux de réticulation du matériau, comme cela a pu être observé précédemment<sup>7</sup>. En revanche, les différences sont très nettes dans le régime des plus larges déformations et seront analysées dans le chapitre 4. Notons simplement à ce stade du manuscrit que le matériau le plus fortement réticulé présente une rupture « précoce » tandis que lorsque le taux de réticulation diminue, un « plateau » est observé avant une éventuelle rupture.

Le module de compression  $E^*$  déduit de ces mesures est reporté en fonction de la taille des cellules  $\langle D_{cell} \rangle$  pour les deux types de matrices  $R$  (Figure 3-III.3). Ces graphiques montrent que le module dépend fortement de la taille des cellules à porosité constante.

Cette observation expérimentale est en désaccord avec les prévisions théoriques du modèle de Gibson et d'Ashby. En effet, rappelons que ce modèle prévoit uniquement une dépendance de  $E^*$  avec la densité relative du matériau.



**Figure 3-III.3 :**

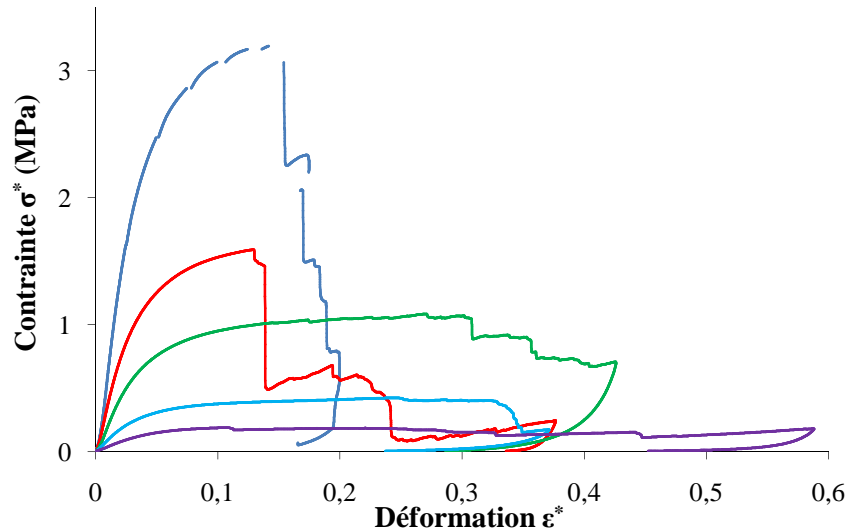
*Evolution du module de compression en fonction du diamètre des cellules à porosité constante de 78 % pour les deux matrices  $R$  (□) 0,65/0,35 et (●) 0,35/0,65. La ligne discontinue est un guide visuel.*

Une dépendance avec la taille des cellules a déjà été reportée par Dam et *al.*<sup>8</sup> sur des mousses d'aluminium. Les auteurs proposent que cette dépendance du module et de la contrainte à la rupture résulte d'une évolution de la structure des parois avec l'accumulation, avant rupture, de micro-fractures longitudinales lorsque les cellules sont petites et transversales lorsque les cellules sont de grandes tailles.

Dans ce régime élastique, nous n'avons constaté aucune influence significative du taux de réticulation sur la valeur de  $E^*$ . En conséquence, les résultats présentés dans la suite de ce chapitre ont tous été obtenus avec  $R = 0,35/0,65$ .

## 2- Influence de la porosité sur le module de compression

Nous avons étudié l'influence de la porosité de 74 % à 91 % à taille de cellules constante ( $\langle D_{cell} \rangle = 8 \mu\text{m}$ ). Les résultats sont reportés sur la figure 3-III.4.

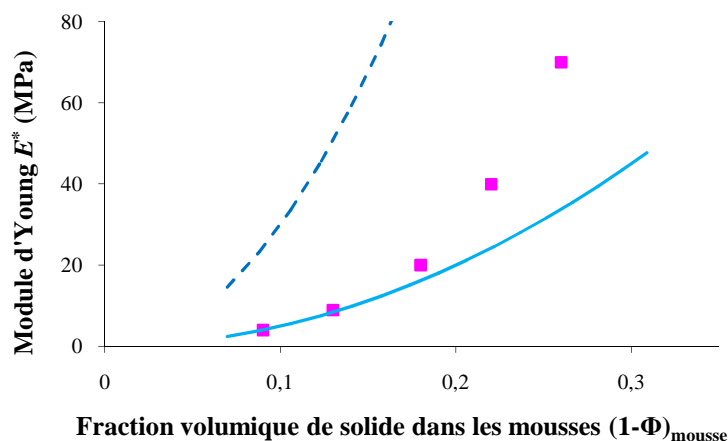


**Figures 3-III.4 :**

Courbes contrainte/déformation des matériaux à porosité variable (—) 74 %, (—) 78 %, (—) 83 %, (—) 87 % et (—) 91 % pour un diamètre moyen de cellule fixé  $\langle D_{cell} \rangle = 8 \mu\text{m}$  et  $R = 0,35/0,65$ .

Le module d'Young est d'autant plus grand que la densité du matériau est élevée en accord qualitatif avec les prévisions de Gibson et d'Ashby et avec de nombreux travaux antérieurs<sup>9-11</sup> (nous discuterons dans le chapitre suivant de l'évolution du comportement hors régime élastique).

Sur la figure 3-III.5 et à partir des courbes de la figure 3-III.4, nous reportons l'évolution du module d'Young  $E^*$  en fonction de la fraction volumique de solide des matériaux  $(1-\Phi)_{mousse}$  à taille de cellule constante  $\langle D_{cell} \rangle$  de  $8 \mu\text{m}$ .



**Figure 3-III.5 :**

Evolution du module de compression en fonction de la densité des mousses à  $\langle D_{cell} \rangle = 8 \mu\text{m}$  et avec  $R = 0,35/0,65$

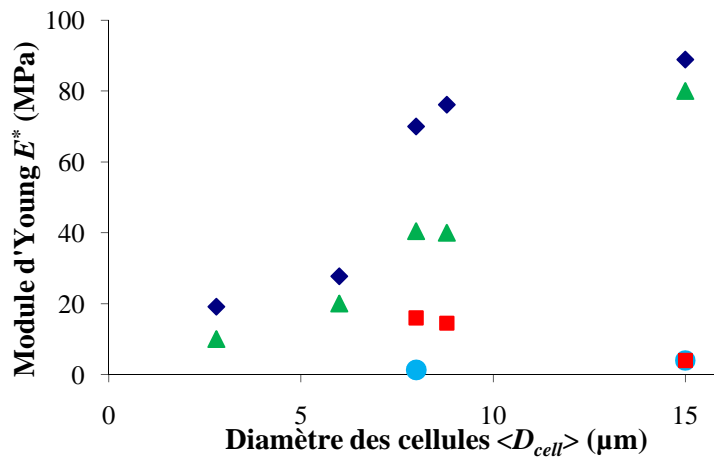
(■) Données expérimentales ; Prévisions du module de Gibson et d'Ashby de l'équation (1-II.27) avec  $C_1 = 1$  et pour (--)  $E_s = 3 \text{ GPa}$  et (—)  $E_s = 500 \text{ MPa}$ .

Pour une comparaison plus quantitative, nous avons reporté sur le graphique précédent la dépendance en  $(1-\Phi)^2$  prévue par Ashby et Gibson pour deux valeurs de modules de solide différents. Nous avons fixé la valeur du module  $E_s = 3$  GPa qui est la valeur du polystyrène définie dans la littérature. Nous avons cherché à affiner cette valeur. Ainsi, le meilleur ajustement de  $E_s$  est égal à 500 MPa. Comme nous pouvons le constater, les points expérimentaux dévient nettement des prévisions de la loi quadratique prévue (avec  $E_s \ll 3$  GPa).

### 3- Généralisation des phénomènes de dépendance observés

Afin de vérifier que les tendances que nous avons observées sont générales, nous avons effectué un travail plus systématique en faisant varier la porosité et la taille des cellules (Figures 3-III.6 et 3-III.7).

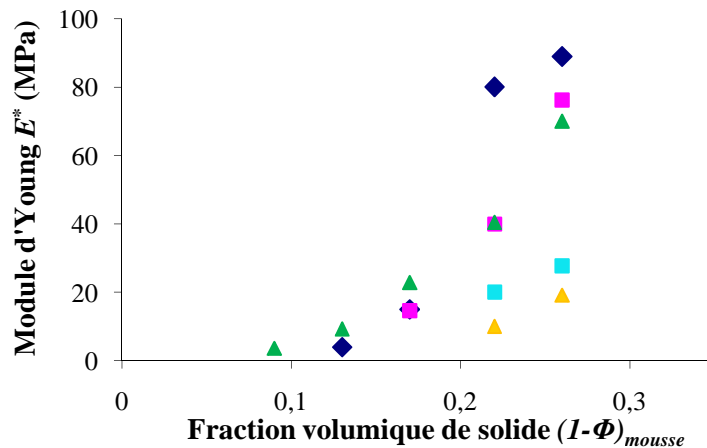
Sur la figure 3-III.6, nous constatons une dépendance du module d'Young  $E^*$  avec la taille des cellules d'autant plus marquée que la fraction solide de la mousse est élevée. En effet, pour une fraction de solide de l'ordre de 18 %, le module de compression ne dépend quasiment plus de la taille.



**Figure 3-III.6 :**

*Evolution du module de compression en fonction de la taille des cellules et  $R = 0,35/0,65$  pour différentes densités  $(1-\Phi)_{mousse}$  : (♦) 26 %, (▲) 22 %, (■) 18 %, et (●) 9 %.*

Sur la figure 3-III.7, le module d'Young  $E^*$  est tracé en fonction de la fraction solide pour différentes tailles de cellule.



**Figure 3-III.7 :**

*Evolution du module de compression en fonction de la densité ( $R = 0,35/0,65$ ) pour différentes tailles de cellules  $\langle D_{cell} \rangle$  :*

( $\blacktriangle$ )  $2,8 \mu m$ , ( $\blacksquare$ )  $6 \mu m$ , ( $\blacktriangle$ )  $8 \mu m$ , ( $\blacksquare$ )  $8,8 \mu m$ , ( $\blacklozenge$ )  $15 \mu m$ .

Nous avons cherché à comprendre l'origine des divergences observées entre nos données expérimentales et les prévisions de Gibson et d'Ashby qui décrivent correctement les observations dans de nombreux cas <sup>11</sup>.

#### IV- Origine de la divergence entre expérience et modèle de Gibson et d'Ashby

Dans leur modèle Gibson et Ashby font les hypothèses suivantes :

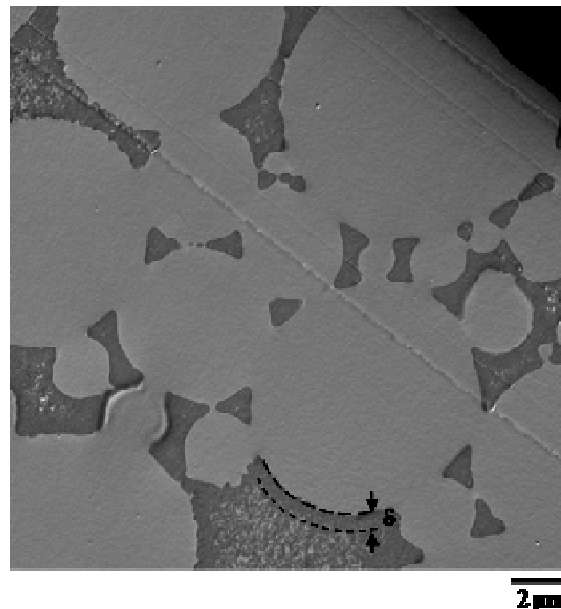
- Les cellules ont une géométrie cubique.
- Les cellules sont empilées de sorte que les poutres verticales appuient sur le milieu des poutres de la cellule voisine.
- La déformation se fait par flexion des poutres.
- Les poutres sont constituées d'un matériau homogène.

Le désaccord entre l'expérience et le modèle signifie qu'au moins une des hypothèses n'est pas satisfaite. Les premières sont d'ordre géométrique et une description plus complexe des cellules ne modifie pas les lois de puissance proposées (seulement les pré-facteurs). Le mécanisme microscopique de déformation (flexion) permet de bien décrire des matériaux reportés dans la littérature et nous pouvons supposer, qu'il n'est pas à remettre en cause. En revanche, comme nous l'avons observé par MET, il semble que les parties solides constituant

les parois de nos matériaux sont hétérogènes. Nous pensons donc que l'hypothèse d'homogénéité des parois n'est pas vérifiée dans notre cas.

### 1- Hypothèse : les parois des mousses solides sont hétérogènes

A fraction volumique constante, lorsque la taille des gouttes de l'émulsion initiale varie, la quantité d'interface entre le solide et l'air varie également. En effet, la quantité totale d'interface d'une émulsion est égale à  $6V_d/D_g$  où  $V_d$  est le volume de phase dispersée. En conséquence, une dépendance du module de compression  $E^*$  avec la taille des cellules  $\langle D_{cell} \rangle$  reflète l'influence de la quantité de l'interface air/solide. Si les matériaux sont homogènes, cette quantité n'intervient pas dans le module et seule la densité de la mousse solide est importante (en accord avec le modèle de Gibson et d'Ashby). Une observation plus attentive des clichés de MET de la figure 3-IV.1 révèle l'existence d'une sorte de peau d'épaisseur  $\delta$  et de fort contraste à proximité de la surface de la paroi (Figure 3-IV.1). Ainsi, nous considérerons par la suite que les parois sont constituées de deux matériaux, le premier près de la surface avec l'air, caractérisé par un module  $E_{surf}$  s'étendant sur une épaisseur  $\delta$  et le deuxième, distant de la surface et caractérisé par un module  $E_{vol}$ .



**Figure 3-IV.1:**

*Cliché MET d'une coupe d'un matériau de  $\langle D_{cell} \rangle = 8 \mu\text{m}$  et  $\Phi_{mousse} = 78 \%$ .  
Les pointillés soulignent la présence d'une zone d'épaisseur  $\delta$  située à la surface des cellules  
et de densité électronique plus élevée.*

Une hétérogénéité plus complexe pourrait être décrite en utilisant par exemple un gradient de module d'Young. Cependant, le but ici est de comprendre l'origine des tendances observées et une description plus élaborée ne nous a pas semblé pertinent.

## 2- Analyses d'images des clichés de MET

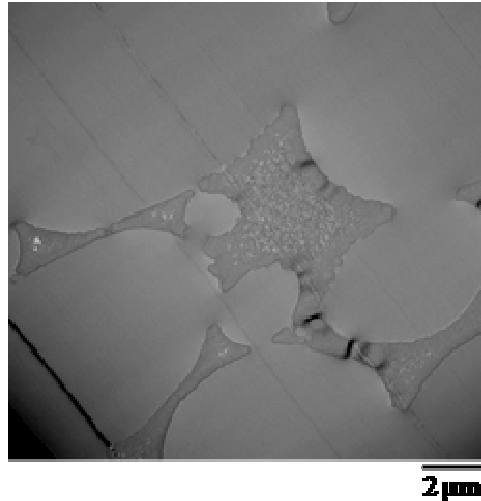
Une analyse des images nous a permis de déterminer quantitativement les valeurs de  $\delta$  en fonction de la structure et de la composition des matériaux. La procédure adoptée est illustrée sur le matériau de référence (taille moyenne de cellules  $\langle D_{cell} \rangle = 8 \mu\text{m}$  et de porosité  $\Phi_{mousse} = 78 \%$ ) (Figure 3-IV.2).

Le processus d'extraction de la longueur  $\delta$  recherchée s'effectue en plusieurs étapes :

1. Nous effectuons tout d'abord un seuillage de l'image qui revient à une opération de binarisation. Soit  $I(x,y)$ , la valeur radiométrique du pixel de coordonnées  $(x,y)$  dans l'image, si  $I(x,y) > T$ ,  $T$  étant le seuil fixé, le pixel prend la valeur 1 et la valeur 0 dans le cas contraire. Les pixels ont été classés en deux catégories et nous pouvons ainsi créer une image binaire en noir et blanc.

2. La deuxième opération consiste ensuite à définir la position de l'interface entre les grandes zones de présence de résine époxy et celles contenant le polystyrène et constituant les parois des cellules. Nous attribuons la valeur  $z = 0$  à la position de cette ligne. Ceci définit le contour de l'interface autour d'une cellule.

3. Nous opérons alors de la façon suivante pour effectuer une mesure de la porosité locale en fonction de la distance à l'interface : nous comptons le nombre de pixel qui ont une valeur égale à 0 ( $n_{PS}$ ) et ceux qui ont une valeur égale à 1 ( $n_{époxy}$ ) dans la zone de profondeur  $dz =$  taille d'un pixel, soit 25 nm autour de la zone de contour. Ceci nous permet donc de définir une valeur de la porosité interne locale  $\phi_{int} = n_{époxy} / (n_{époxy} + n_{PS})$ . Nous itérons alors cette méthode à la distance  $2dz$  et ainsi de suite jusqu'à obtenir  $\phi_{int}(z)$ .



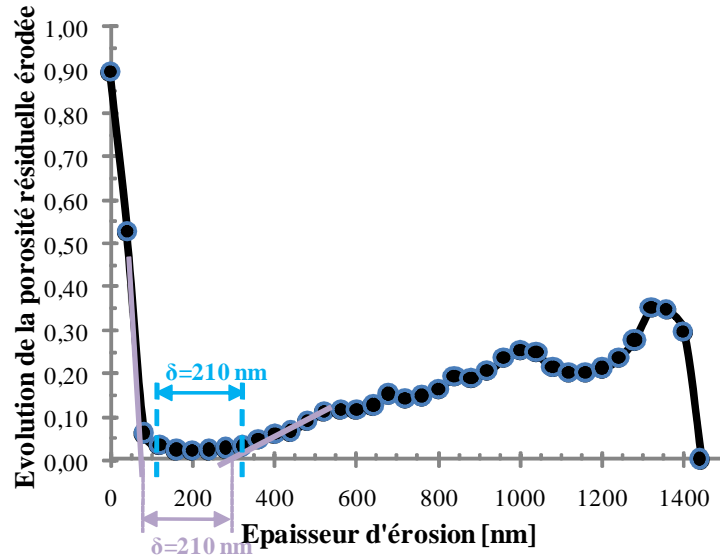
**Figure 3-IV.2:**

*Cliché MET d'une coupe d'un matériau de  $\langle D_{cell} \rangle = 8 \mu m$ ,  $\Phi_{mousse} = 78 \%$  et  $R = 0,35/0,65$ .*

Le graphique 3-IV.3 est ainsi obtenu et met en évidence une première zone, de très faible épaisseur, typiquement 25 à 50 nm, de très forte porosité. Celle-ci correspond à la rugosité de la surface des parois que l'on peut observer sur la photographie. La porosité locale décroît ensuite à une valeur proche de zéro puis augmente progressivement. L'analyse de cette courbe nous permet par ailleurs de déduire une valeur typique de l'épaisseur de la couche contrastée voisine de la surface.

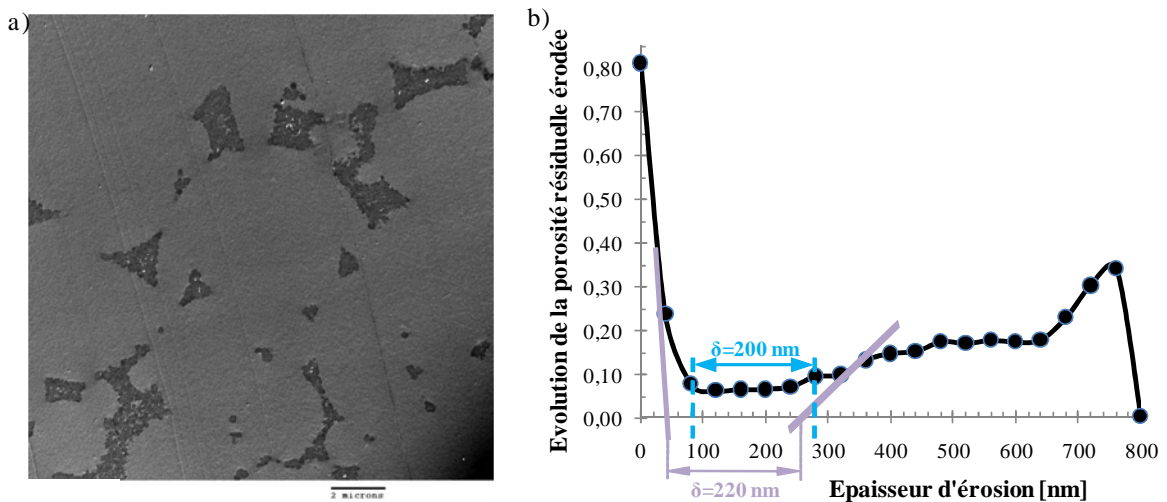
Deux techniques de détermination sont alors possibles. La première consiste à déterminer l'intersection des tangentes de chaque changement de pente avec l'axe des abscisses. Nous pouvons également ne considérer que les données de la courbe lorsque celle-ci est constante. La distance entre ces points limites correspond à l'épaisseur de la peau entourant les cellules des matériaux. L'expérience a montré que ces deux méthodes conduisent à des valeurs très proches.





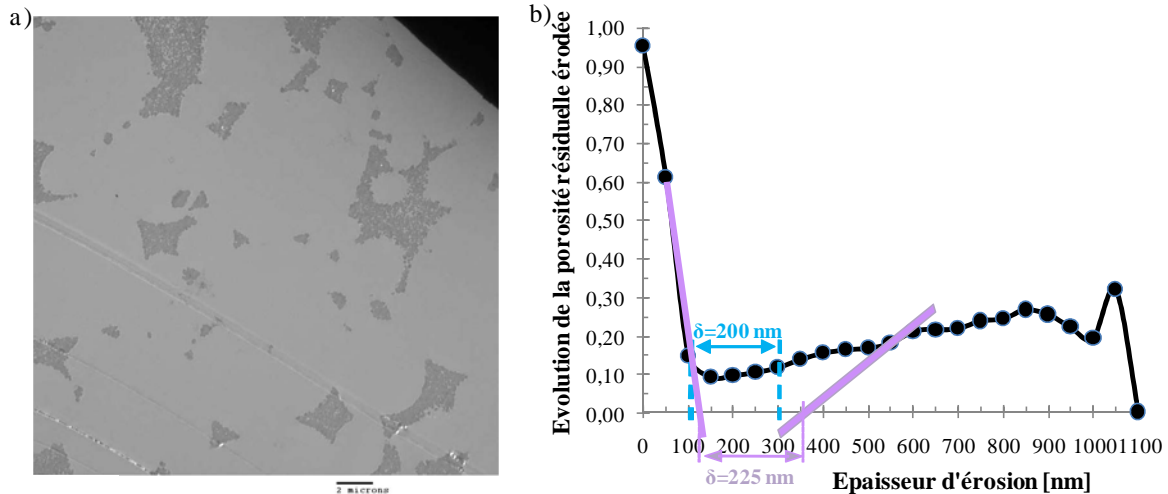
**Figure 3-IV.3 :**

Variation de la porosité interne locale en fonction de la distance à partir de la surface des cellules déduite par analyse d'image.  
Matériau de caractéristiques  $\langle D_{cell} \rangle = 8 \mu m$ ,  $\Phi_{mousse} = 74 \%$  et  $R = 0,35/0,65$ .



**Figure 3-IV.4 :**

Matériau de caractéristiques  $\langle D_{cell} \rangle = 8 \mu m$ ,  $\Phi_{mousse} = 91 \%$  et  $R = 0,35/0,65$   
a) Cliché de MET d'une coupe ; b) Variation de la porosité interne locale en fonction de la distance à partir de la surface des cellules déduite par analyse d'image.



**Figure 3-IV.5 :**

*Matériau de caractéristiques  $\langle D_{cell} \rangle = 15 \mu\text{m}$ ,  $\Phi_{mousse} = 78 \%$  et  $R = 0,35/0,65$*

*a) Cliché de MET d'une coupe ; b) Variation de la porosité interne locale en fonction de la distance à partir de la surface des cellules déduite par analyse d'image.*

Un travail systématique a été effectué sur des coupes de matériaux avec des cellules de tailles variables afin de connaître l'effet de la taille des cellules sur l'épaisseur de cette peau. Les mesures ont permis de constater que l'épaisseur de la peau ne varie quasiment pas en fonction de la taille des cellules des matériaux (Figure 3-IV.5) ou de leur porosité (Figure 3-IV.4). Pour l'ensemble des clichés, nous trouvons :  $\delta = 210 \pm 40 \text{ nm}$ .

## V- Construction d'un modèle pour décrire le comportement mécanique

Nous proposons deux approches différentes (macroscopique et analytique) basées sur le modèle de Gibson et d'Ashby et prenant en compte la structure composites des matériaux cellulaires étudiés.

### 1-Modèle macroscopique

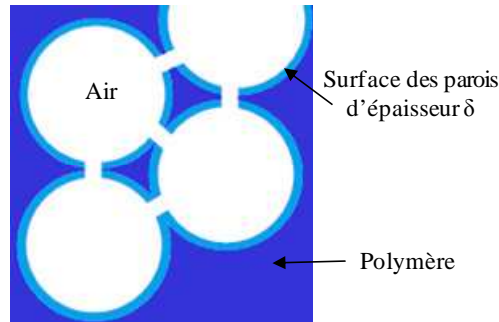
#### 1.1- Présentation du modèle

Le but est ici de comprendre les caractéristiques principales des tendances observées. La mousse est composée d'une fraction d'air  $\Phi_{mousse}$ , et d'une fraction de solide  $1-\Phi_{mousse}$  elle-même constituée de deux matériaux distincts. La proportion de solide  $\alpha$ , par rapport au volume total de la mousse, située à la surface des cellules est caractérisée par  $E_{surf}$  tandis que la proportion de solide  $\beta$  située à l'intérieur des parois a un module d'Young  $E_{vol}$  (Figure 3-

V.1). En considérant la géométrie sphérique de nos cellules, nous pouvons donner une expression de  $\alpha$  et  $\beta$  :

$$\alpha = \delta \frac{A_{int}}{V_{total}} = 6 \Phi_{mousse} \delta / D_{cell} \quad \text{et} \quad \beta = 1 - \Phi_{mousse} \left( 1 + 6 \frac{\delta}{D_{cell}} \right) \quad (\text{éq. 3-V.1})$$

Où  $A_{int}$  est la surface de l'interface air/solide totale dans l'échantillon et  $V_{total}$  le volume total de la mousse.



**Figure 3-V.1 :**

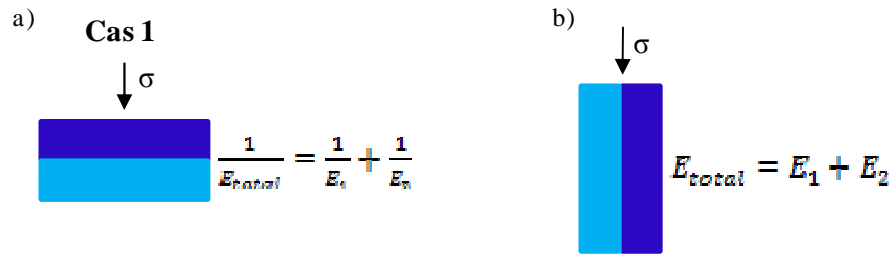
*Représentation schématique de la structure proposée des parois de la mousse solide.*

Pour des matériaux composites, le module de compression final dépend de la loi d'association appliquée :

1) Si le matériau est fabriqué à partir de couches perpendiculaires à l'axe de compression, la contrainte appliquée est la même pour les différentes couches (association en série) et par conséquent, l'inverse du module de compression résultant est la somme des inverses des modules de compression composants les couches (Figure 3-V.2a).

2) Au contraire, si les couches sont parallèles à la compression alors la déformation résultante est la même pour toutes les couches (association en parallèle) et le module final est la somme des modules de chaque couche (Figure 3-V.2b).

Dans les matériaux que nous avons formulés au cours de cette étude, les parois sont distribuées de façon aléatoire dans l'espace et il est donc difficile *a priori* de savoir si, lors d'une sollicitation mécanique, c'est la contrainte ou la déformation qui reste constante dans tout l'échantillon.



**Figure 3-V.2 :**

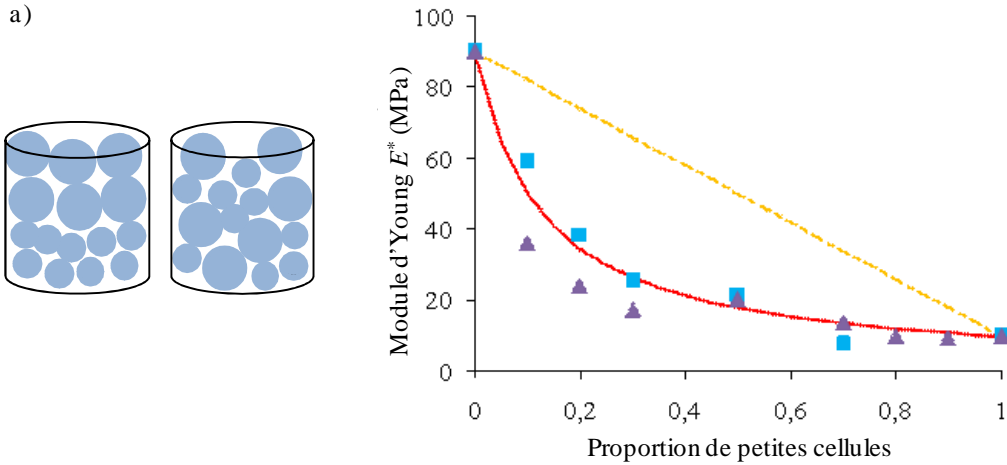
*Représentation schématique des parois composites soumises à la compression suivant différentes directions. Loi d'association correspondante pour l'expression du module de compression dans le cas de :*

- a) couches perpendiculaires à la déformation appliquée (cas 1) ;*
- b) couches parallèles à la déformation appliquée (cas 2).*

Signalons toutefois que, dans le modèle de Gibson et d'Ashby, l'hypothèse est faite que, dans le domaine élastique, ce sont les poutres horizontales qui subissent une flexion. Le comportement privilégié *a priori* correspond donc au cas 1.

### 1.2- Détermination de la loi de mélange

Pour déterminer la loi de mélange valide dans nos monolithes, nous préparons des matériaux à partir d'un mélange d'émulsions avec deux tailles de gouttes (1,8 et 14  $\mu\text{m}$ ) en proportions variables et de deux manières différentes : la première par ségrégation des émulsions, ainsi la mousse est composée de deux couches macroscopiques et l'autre par un mélange homogène des deux émulsions (Figure 3-V.3a). Dans le cas de la mousse obtenue par ségrégation des deux populations, nous nous attendons à ce que la contrainte soit constante et que la loi de l'association en série (cas 1) s'applique. Dans le cas du mélange aléatoire, la situation est moins facilement prédictible. Les comportements mécaniques mesurés de ces mousses sont reportés sur la figure 3-V.3b ainsi que les deux lois possibles en traits pleins.



**Figure 3-V.3 :**

Mélange d'émulsions avec deux tailles de gouttes  $\langle D_g \rangle = 14$  et  $1,8 \mu\text{m}$  et  $\Phi_{émulsion} = 75 \%$   
 a) Représentation schématique des mélanges ségrégués et homogènes ; b) Module d'Young en fonction de la fraction volumique en émulsion composée des gouttes de taille de  $1,8 \mu\text{m}$  pour les mélanges ségrégués (■) et homogènes (▲) et le module attendu pour les deux lois d'associations possibles (— en série ; --- en parallèle).

Pour les mélanges ségrégués nous retrouvons bien, comme attendu, l'association en série. Les résultats obtenus pour les mélanges d'émulsions homogènes suivent également sans ambiguïté la même loi (cas 1). Cette expérience montre que, lorsque nous mélangeons des domaines constitués de deux matériaux différents, la contrainte reste constante dans tout le matériau.

En conséquence, en prenant en compte l'hétérogénéité des parois, le module de la partie solide de la mousse  $E_s$ , de l'équation (3-V.1) peut être écrit comme suit:

$$\frac{1}{E_s} = \frac{\alpha}{\alpha+\beta} \frac{1}{E_{surf}} + \frac{\beta}{\alpha+\beta} \frac{1}{E_{vol}} \quad (\text{éq. 3-V.2})$$

Ce qui équivaut à :

$$\frac{1}{E_s} = \frac{\phi_{mousse}}{(1-\phi_{mousse}) D_{cell}} \frac{6\delta}{E_{surf}} + \left( 1 - \frac{\phi_{mousse}}{(1-\phi_{mousse}) D_{cell}} \right) \frac{1}{E_{vol}} \quad (\text{éq. 3-V.3})$$

L'équation (3-V.3) combinée avec l'équation (1-III.4 du chapitre 1) donne l'expression suivante pour le module élastique de la mousse globale :

$$E^* = C_1 \frac{(1-\phi_{mousse})^3 D_{cell} E_{surf} E_{vol}}{6\delta \phi_{mousse} (E_{vol} - E_{surf}) + (1-\phi_{mousse}) D_{cell} E_{surf}} \quad (\text{éq. 3-V.4})$$

où  $C_1$  est la constante proche de 1 de Gibson et d'Ashby obtenue d'après les données expérimentales <sup>11</sup>. L'équation (3-V.4) montre que, dans ce cas, le module  $E^*$  dépend de la taille des cellules et présente également une dépendance plus importante avec la fraction de

solide que le modèle homogène de Gibson et d'Ashby. Notons également que pour  $E_{surf} = E_{vol}$ , c'est-à-dire pour un matériau homogène, l'équation (3-V.4) se réduit à :

$$E^* = C_1(1 - \phi_{mousse})^2 E_{vol}$$

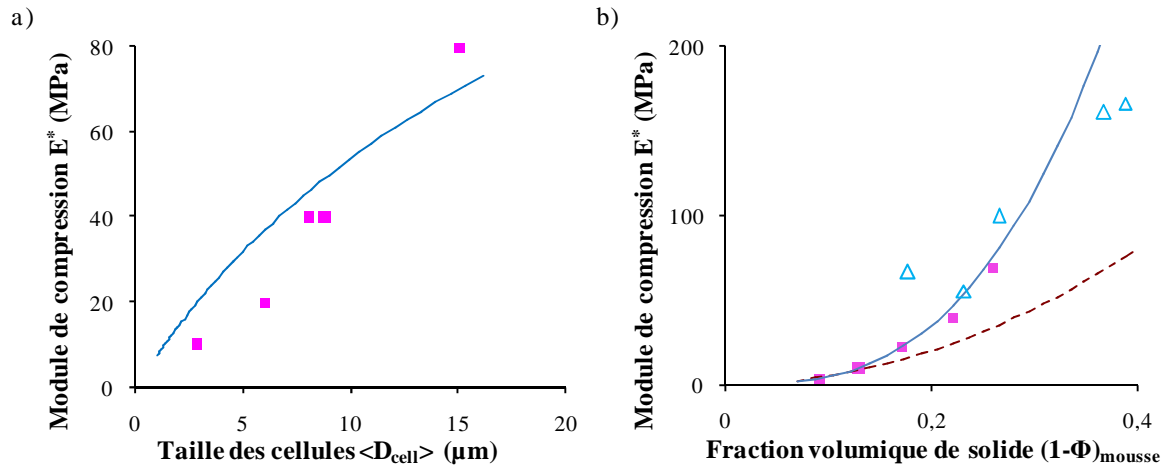
qui est l'expression classique (éq. 1-II.27 du chapitre 1).

Afin de réduire le nombre de paramètres ajustables du modèle, nous avons fixé  $E_{vol}$  à la valeur trouvée dans la littérature<sup>12</sup> pour le polystyrène, à savoir  $E_{vol} = E_{PS} = 3$  GPa. Nous utilisons par ailleurs la valeur de l'épaisseur des parois ( $\delta = 210$  nm) extraite de l'analyse des clichés de MET. Ainsi, le paramétrage de nos données par l'expression (3-V.4) peut être réalisé en laissant seulement deux paramètres libres qui sont la constante  $C_1$  (que nous savons par ailleurs proche de 1) et le rapport  $E_{vol}/E_{surf}$ .

### 1.3- Comparaison avec les données expérimentales

Sur les figures 3-V.4 et 3-V.5, nous comparons nos données expérimentales avec l'expression (3-V.4) reportée en ligne continue. Les variations de  $E^*$  avec la taille des cellules et la porosité de la mousse sont bien décrites par l'équation (3-V.4). Les paramètres permettant d'obtenir le meilleur ajustement sont  $C_1 = 1,2$  et  $E_{vol}/E_{surf} = 6$ . Dans la figure 3-V.4b, en plus de nos résultats expérimentaux, nous avons utilisé des données obtenues par Manner<sup>13</sup> sur des mousses de polystyrène à partir d'émulsions certes polydisperses mais dont le diamètre moyen était centré autour de 7  $\mu\text{m}$ , une valeur comparable à celle de notre matériau, et une distribution de taille relativement resserrée. Ceci permet de montrer que l'équation décrit qualitativement également leurs données expérimentales dans une gamme de fraction de solide un peu plus étendue. Pour comparaison, nous avons également reporté l'expression classique de Gibson et d'Ashby en  $(1 - \Phi_{mousse})^2$  (avec  $E_s \ll 3\text{GPa}$ ).

Les valeurs proposées ne sont pas uniques et il est possible de paramétrer les courbes en variant  $C_1$  et  $E_{vol}/E_{surf}$ . Cependant, la sensibilité est suffisante pour limiter les valeurs possibles. Ainsi,  $E_{vol}/E_{surf}$  est compris entre 6 à 10 et  $C_1$  entre 1 et 1,6.



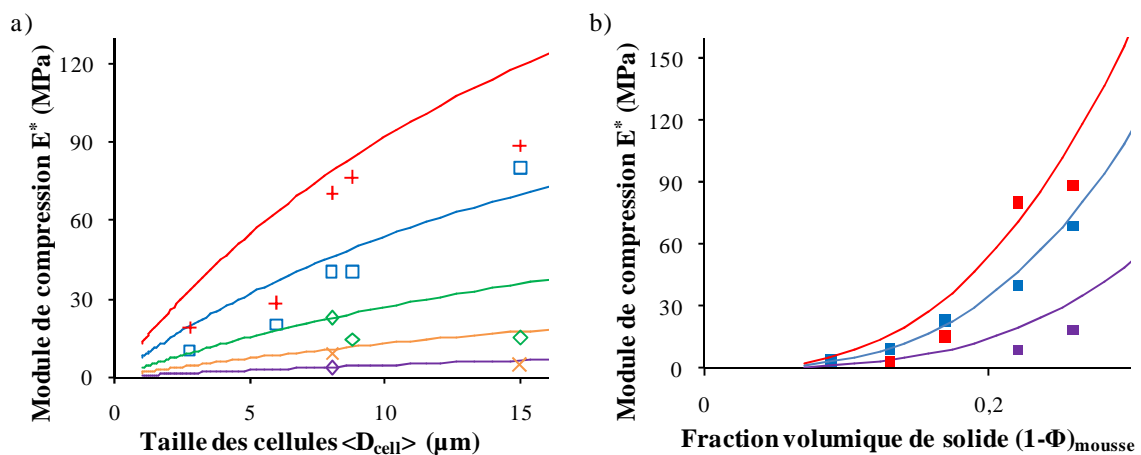
**Figure 3-V.4 :**

*Evolution du module compression en fonction de la variation de :*

*a) la taille des cellules à  $\Phi_{mousse} = 78 \%$  ; b) la densité à  $\langle D_{cell} \rangle = 8 \mu m$*

*(■) Données expérimentales, (△) Données de Manner et al.<sup>13</sup>, (—) Paramétrage des données avec l'équation 3-V.4 et les valeurs  $C_1 = 1,2$  et  $E_{vol}/E_{surf} = 6$  (- -) Equation de Gibson-Ashby.*

Nous avons comparé les valeurs déduites de l'équation 3-V.4 à l'ensemble de nos données sans modifier les valeurs issues du paramétrage des figures 3-V.4. Les résultats sont reportés sur les figures 3-V.5 a et b. Toutes ces courbes sont donc tracées en maintenant les valeurs de  $C_1 = 1,2$  et  $E_{vol}/E_{surf} = 6$  constantes. Compte tenu de la dispersion de nos points expérimentaux et des hypothèses assez fortes retenues dans ce modèle, il nous semble que les tendances qualitatives sont relativement bien décrites.



**Figure 3-V.5 :**

*Evolution du module compression en fonction de :*

*a) la taille des cellules à  $\Phi_{mousse}$  variable (+) 74 %, (□) 78 %, (◇) 82 % et (x) 87 % ; b) la densité des matériaux à  $\langle D_{cell} \rangle$  variable (■) 2,8 μm ; (■) 8 μm et (■) 15 μm.*

*Les courbes continues correspondent à l'équation 3-V.4 avec  $C_1 = 1,2$  et  $E_{vol}/E_{surf} = 6$ .*

### 1.4- Discussion

La comparaison avec les données expérimentales montre que ces données sont compatibles avec des parois hétérogènes et la présence d'un matériau environ 6 fois moins rigide près de la surface avec l'air que dans le volume. *A priori*, nous aurions pu nous attendre à un module plus faible dans le volume qu'à proximité de la surface à cause de l'existence de la porosité à l'échelle nanométrique visible en MET. Cependant un autre effet peut dominer : l'amorceur utilisé étant initialement solubilisé dans la phase aqueuse des gouttes, la polymérisation s'initie à l'interface eau-phase organique et se propage ensuite à travers la phase continue. La présence de nombreux radicaux libres à proximité de l'interface déclenche l'amorçage de nombreuses chaînes de polymère conduisant à des chaînes courtes. Dans le volume, malgré la présence de micelles gonflées d'eau, les radicaux libres sont moins nombreux, favorisant la croissance des chaînes et conduisant à des polymères de masses molaires plus élevées. Les modules mécaniques étant des fonctions croissantes de la masse molaire<sup>14,15</sup>, le module d'Young est plus élevé dans le volume qu'à proximité de la surface (il est très probable qu'il existe un gradient de polymérisation mais le module d'Young n'est sensible que pour des différences importantes de masses molaires). Cette différence de longueur de chaînes n'est pas visible sur les clichés de MET puisque la densité électronique est indépendante de la masse molaire du polymère.

#### Influence de l'amorceur

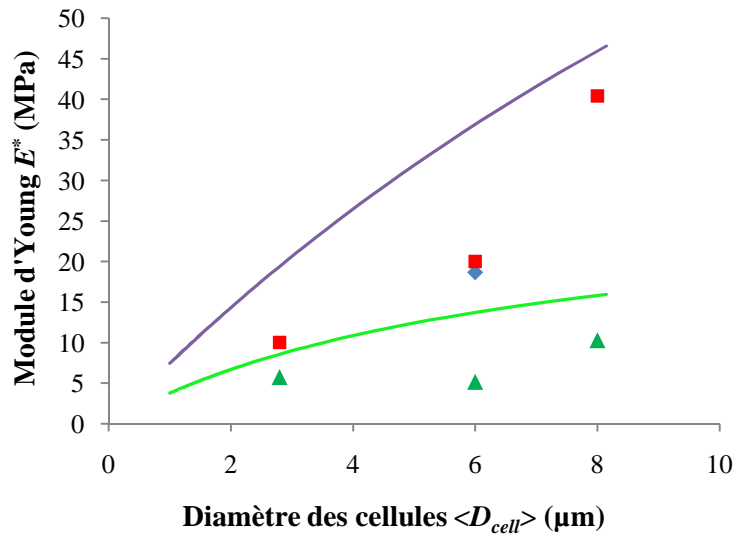
Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de la nature chimique de l'amorceur sur la polymérisation des émulsions. Nous avons, pour cela, utilisé un autre des amorceurs classiquement utilisés pour la polymérisation du styrène : l'azo-bisisobutyronitrile (AIBN).

Ainsi, nous avons pu comparer les résultats obtenus avec :

- i)* du KPS seul (à 5 mmol.l<sup>-1</sup> en phase aqueuse)
- ii)* de l'AIBN seul (à 9 mmol.l<sup>-1</sup> en phase organique) et
- iii)* un mélange AIBN/KPS (respectivement à 9mmol.l<sup>-1</sup> en phase organique et 5,5 mmol.l<sup>-1</sup> en phase aqueuse).



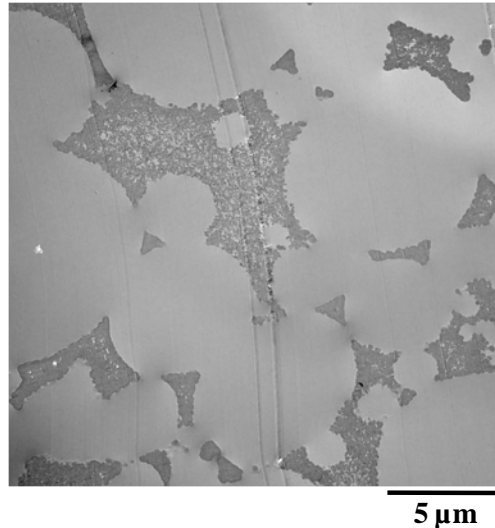
Les résultats obtenus en fonction de la taille des cellules des matériaux et à porosité fixée de 78 % sont présentés sur la figure 3-IV.6.



**Figure 3-V.6 :**

*Evolution du module de compression en fonction de la taille des cellules, de l'amorceur utilisé, à porosité constante  $\Phi_{mousse} = 78\%$  ( $\blacktriangle$ ) AIBN, ( $\blacksquare$ ) KPS, ( $\blacklozenge$ ) Mélange AIBN/KPS. Les courbes continues correspondent à l'équation 3-V.4 avec  $C_1 = 1,2$  et ( $\text{---}$ )  $E_{vol} = 3 \text{ GPa}$ ,  $E_{vol}/E_{surf} = 6$  ; et ( $\text{---}$ )  $E_{vol} = 500 \text{ MPa}$ ,  $E_{vol}/E_{surf} = 2,5$ .*

Quel que soit l'amorceur utilisé, le comportement du module d'Young peut être qualitativement décrit par l'équation (3-V.4). Les modules des matériaux obtenus avec du KPS seul ou un mélange AIBN/KPS sont très proches, tandis que si l'AIBN est le seul amorceur, les matériaux sont beaucoup moins rigides. L'effet de l'amorceur a déjà été étudié dans la littérature et un effet qualitativement similaire de diminution du module d'Young lors du remplacement du KPS par l'AIBN avait été observé<sup>7</sup>. Cependant, les matériaux obtenus par ces auteurs avec les deux types d'amorceurs avaient des tailles de cellules différentes et, étant donnée la dépendance observée du module avec la taille des cellules observée avec ce type de matériau, il est difficile d'en tirer une conclusion claire. Nous avons ensuite observé des coupes minces des matériaux formulés avec l'AIBN en MET (Figure 3-V.7).

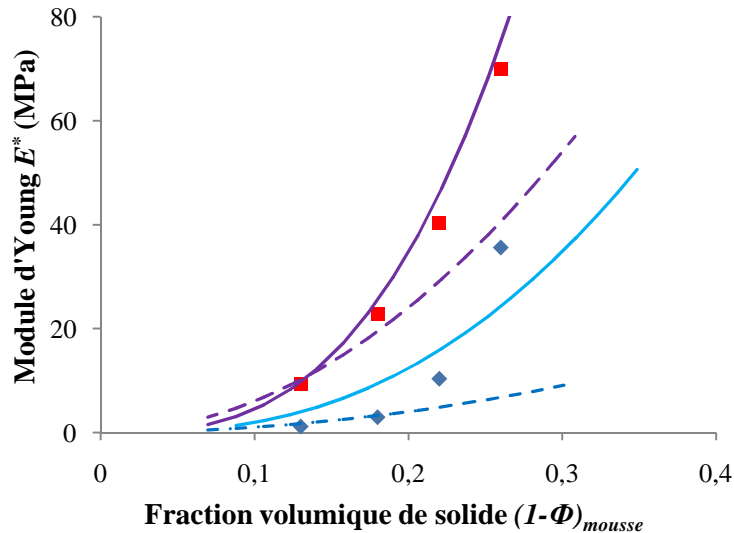


**Figure 3-V.7 :**

*Cliché de MET d'un matériau obtenu par polymérisation amorcée par de l'AIBN à 9 mmol.l<sup>-1</sup> en phase organique ( $\langle D_{cell} \rangle = 8 \mu\text{m}$ ,  $\Phi_{mousse} = 78 \%$ ,  $C_{TA} = 20 \%$ ).*

Le cliché de MET met également en évidence une hétérogénéité importante des parois. Cette observation nous a donc conduit à paramétrer nos résultats obtenus avec l'AIBN avec l'équation 3-V.4 en modifiant la valeur du rapport des modules  $E_{vol}/E_{surf}$ . Comme l'AIBN est un amorceur soluble dans la phase continue, nous avons considéré qu'il pouvait initier dans le cœur des parois, de nombreuses réactions de polymérisation conduisant à des polymères caractérisés par des petites longueurs de chaînes. En conséquence, lors du paramétrage des données expérimentales nous avons fixé  $E_{vol}$  à 300 MPa, valeur utilisée précédemment pour caractériser la surface des mousses lorsque l'amorceur était soluble dans l'eau. Les clichés de MET révélant toujours l'existence d'une « peau », nous avons maintenu l'existence des deux modules. L'ajustement raisonnable des résultats obtenus avec les matériaux polymérisés avec l'AIBN est possible en fixant  $E_{vol}/E_{surf} = 2,5$ ,  $E_{surf} = 300$  MPa et  $C_I = 1,2$ . Nos résultats semblent donc indiquer que le module d'Young du polystyrène  $E_{vol}$  obtenu avec l'AIBN est quatre fois moins grand (à 500 MPa au lieu de 3 GPa) que celui obtenu avec le KPS. Nos résultats suggèrent également que la différence de rigidité entre la « peau » et l'intérieur des parois est moins grande.

Sur la figure 3-V.8, nous présentons les évolutions comparées des modules  $E^*$  avec la fraction de solide pour les deux différents amorceurs.



**Figure 3-V.8 :**

*Evolution du module de compression en fonction de la densité pour  $\langle D_{cell} \rangle = 8 \mu\text{m}$  et pour différents types d'amorceurs (♦) AIBN, (■) KPS.*

*Les courbes continues correspondent à l'équation 3-V.4 avec  $C_1 = 1,2$  et (—)  $E_{vol} = 3 \text{ GPa}$ ,  $E_{vol}/E_{surf} = 6$  ; et (—)  $E_{vol} = 500 \text{ MPa}$ ,  $E_{vol}/E_{surf} = 2,5$ .*

*Les courbes en trait discontinu correspondent au modèle de Gibson et d'Ashby pour  $E_s$  égale à (---)  $600 \text{ MPa}$  et (---)  $200 \text{ MPa}$ .*

Même si les rapports  $E_{vol}/E_{surf}$  sont différents selon la localisation ou la répartition de l'amorceur, les tendances générales sont conservées, c'est-à-dire que nous observons une porosité additionnelle à l'échelle nanométrique et que la paroi hétérogène des mousses peut être décrite comme un matériau composite.

Notons que la polymérisation de la phase continue semble favorisée par la présence d'un amorceur dans la phase dispersée (et dans les micelles de Span<sup>TM</sup>80 très probablement gonflées de phase aqueuse dans la phase continue). Avec l'AIBN, les matériaux sont encore plus hétérogènes. D'ailleurs, la polymérisation est plus moins favorable avec l'amorceur dans la phase organique, la littérature<sup>16</sup> stipule que la polymérisation à l'interface est plus facile dans les milieux dispersés.

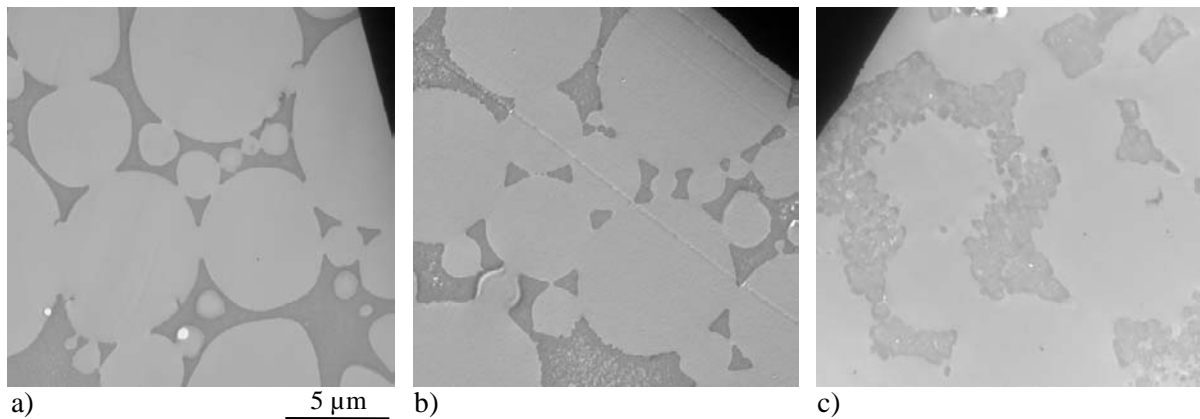
### **Influence du tensio-actif : formation de micelles et profil de concentration**

Comme nous allons le montrer expérimentalement, l'hétérogénéité de la matrice dépend de la concentration en tensio-actifs dans la phase continue.

D'après les travaux de Williams *et al.*<sup>1</sup>, le domaine de concentration de tensio-actif pour lequel il est possible d'obtenir des monolithes est compris entre 5 et 30 % environ. Nous retrouvons ces résultats (entre 10 et 30 % dans notre cas) : pour des concentrations inférieures

à 10 % de tensio-actif, l'émulsion est insuffisamment stable et pour des concentrations supérieures à 30 %, la polymérisation ne conduit pas à un monolithe mais à un matériau fragmenté.

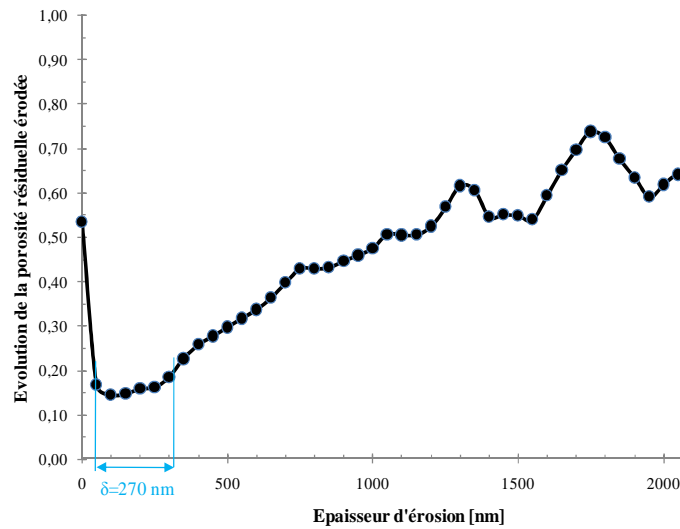
Les clichés de MET sont reportés sur la figure 3-V.9 pour des matériaux de taille de cellules constante  $\langle D_{cell} \rangle = 8 \mu\text{m}$  et une porosité de 78 %.



**Figure 3-V.9 :**

*Clichés MET de matériaux ( $\langle D_{cell} \rangle = 8 \mu\text{m}$  et  $\Phi_{mousse} = 78 \%$ ) avec une concentration de tensio-actif variable  $C_{TA}$  de a) 10 % ; b) 20 % et c) 30 %.*

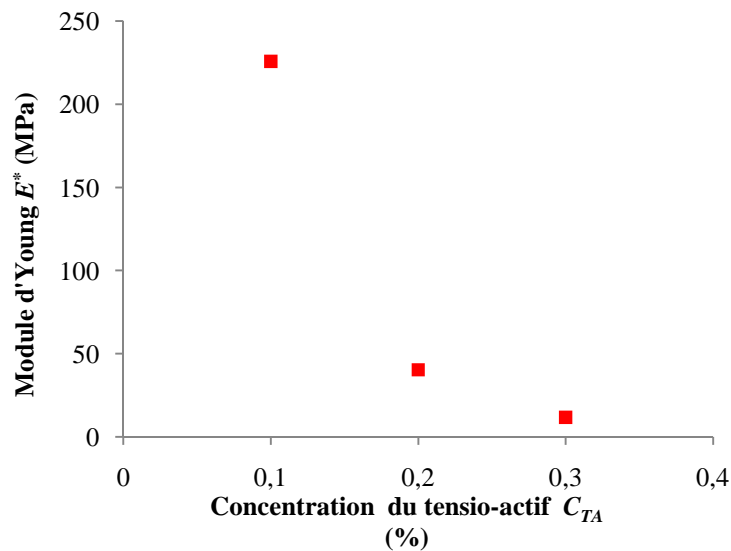
Nous pouvons observer que la porosité est d'autant plus marquée que la concentration en tensio-actif augmente. Les clichés de MET ne révèlent pas d'hétérogénéité flagrante pour une concentration en tensio-actif égale à 10 %. Ceci est confirmé par l'analyse d'image : aucune hétérogénéité n'a pu être détectée à l'échelle de la résolution, c'est-à-dire 25 nm. Au contraire, à une concentration de 30 % de tensio-actif, les parois semblent être formées de grains durs percolés. L'analyse d'image montre que  $\delta = 270 \pm 40 \text{ nm}$  (Figure 3-V.10).



**Figure 3-V.10 :**

Variation de la porosité interne locale en fonction de la distance à partir de la surface des cellules déduite par analyse d'image sur un matériau de caractéristiques  $\langle D_{cell} \rangle = 8 \mu\text{m}$ ,  $C_{TA} = 30 \%$ ,  $\Phi_{mousse} = 78 \%$  et  $R = 0,35/0,65$ .

Par ailleurs, les mesures mécaniques effectuées montrent que, toutes choses étant égales par ailleurs, le module d'Young diminue très fortement lorsque la concentration de tensio-actif augmente (Figure 3-V.11).



**Figure 3-V.11 :**

Évolution du module d'Young en fonction de la concentration de tensio-actif  $C_{TA}$  pour des matériaux à porosité constante  $\Phi_{mousse} = 74 \%$  et de taille de cellules  $\langle D_{cell} \rangle = 8 \mu\text{m}$ .

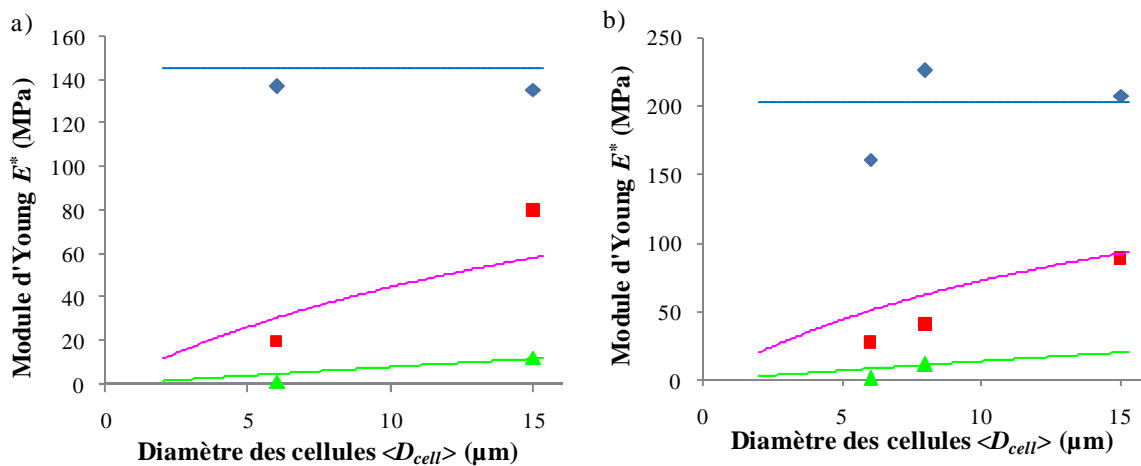
A partir des figures 3-V.9 et 3-V.11, nous pouvons conclure que le tensio-actif :

- influence la porosité additionnelle (lorsque  $C_{TA}$  augmente, la porosité additionnelle augmente) ;
- altère la polymérisation (lorsque  $C_{TA}$  augmente, le module d'Young de la mousse chute) ;
- influence l'épaisseur de la « peau » (lorsque  $C_{TA}$  augmente, l'épaisseur augmente).

Nous avons cherché à paramétrer les points expérimentaux de la figure 3-V.11 à partir de l'expression (3-V.4).

Il apparait vite que le paramétrage est extrêmement sensible à la valeur de  $E_{vol}/E_{surf}$  utilisée et c'est donc sur celui-ci que nous avons joué afin de décrire le plus correctement possible les données expérimentales.

Sur la figure 3-V.12, nous avons reporté à la fois les données expérimentales et les courbes ainsi paramétrées. Les valeurs du rapport  $E_{vol}/E_{surf}$  sont données dans le tableau 3-V.1. Ce rapport augmente considérablement lorsque la quantité de tensio-actif augmente indiquant que l'inhomogénéité des parois est d'autant plus importante que la concentration de tensio-actif augmente. Pour une concentration de 10 % de tensioactif, les données sont bien décrites avec une valeur du rapport proche de 1, dans ce cas, le matériau peut être considéré comme constitué de parois homogènes.

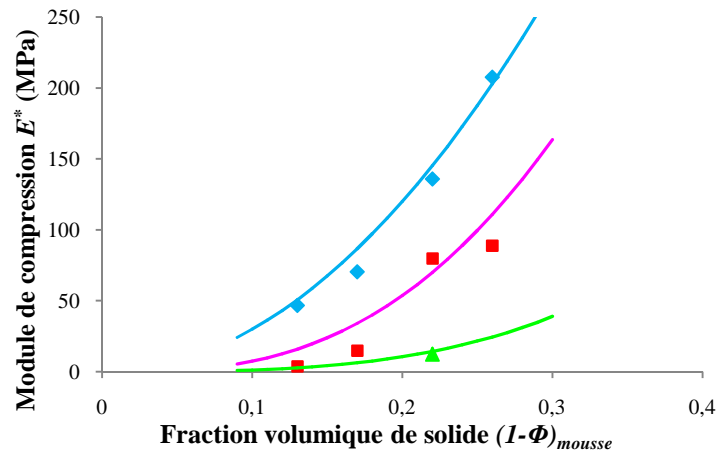


**Figure 3-V.12 :**

*Evolution du module d'Young en fonction du diamètre des cellules pour différentes concentrations de tensio-actif  $C_{TA}$  (♦) 10 % ; (■) 20 % et (▲) 30% pour des matériaux à porosité constante  $\Phi_{mousse}$  de a) 74 % ; b) 78 %. Les courbes continues correspondent à l'équation 3-V.4 avec les valeurs des constantes notées dans le tableau 3-V.1.*

Pour confirmer ces premiers résultats, nous avons fait varier pour chaque concentration de tensio-actif, la taille des cellules et la porosité de la mousse.

Les modules d'Young des matériaux sont reportés sur la figure 3-V.13, ainsi que les ajustements à l'expression (3-V.4) en utilisant les mêmes valeurs des rapports que dans la figure 3-V.12.



**Figure 3-V.13 :**

*Evolution du module d'Young en fonction de la fraction volumique de solide pour des matériaux à taille de cellules constante de 15 μm et des concentrations en tensio-actifs variables  $C_{TA}$  : (♦) 10 %, (■) 20 % et (▲) 30 %. Les courbes continues correspondent à l'équation 3-V.4 avec les valeurs des constantes notées dans le tableau 3-V.1.*

$C_{TA}$	$\delta$ (nm)	$E_{vol}$ (MPa)	$E_{surf}$ (MPa)	$E_{vol}/E_{surf}$	$C_1$
10 %	< 25	3000	3000	1	1
20 %	210	3000	500	6	1,2
30 %	270	3000	100	30	1,2

**Tableau 3-V.1 :**

*Récapitulatif des paramètres de l'équation utilisée dans la figure 3-V.13.*

En résumé, la présence de micelles génère une porosité additionnelle à l'échelle nanométrique qui est mise en évidence dans la zone des parois la plus éloignée de la surface. De plus, l'augmentation de la concentration de tensio-actif fait chuter le module d'Young.

Il nous semble que la différence de porosité entre la surface et l'intérieur des parois est liée à une répartition spatiale inhomogène des micelles au sein des parois. Ainsi, probablement durant le processus de polymérisation, les micelles semblent expulsées de la

zone proche de la surface comme schématisé sur la figure 3-V.17. Dans le cas des matériaux formés avec le KPS, il est possible que la polymérisation, démarrante de l'interface et se propageant vers l'intérieur des parois, celle-ci conduise à une expulsion des micelles vers l'intérieur des parois. En revanche, cette hypothèse ne peut pas expliquer l'hétérogénéité des matériaux obtenus avec l'AIBN.

Par ailleurs, nous pouvons avancer deux hypothèses possibles pour expliquer la valeur plus faible du module de surface par rapport au module de volume :

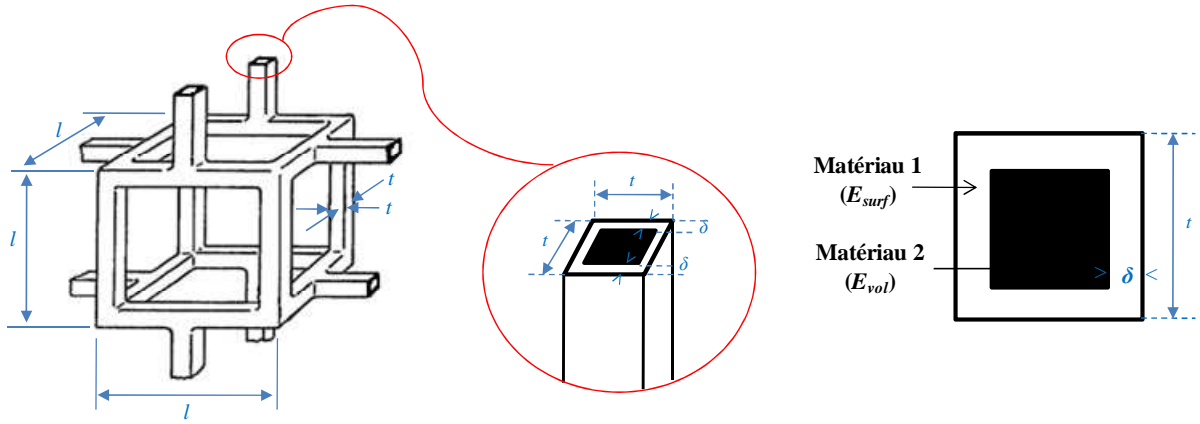
- Dans le cas où l'amorceur est en phase aqueuse, la concentration en radicaux libres initiateurs de la polymérisation est plus grande près de la surface, ce qui conduit à la formation de chaînes de polymères de poids moléculaire plus faible et donc de module d'Young plus faible.
- Dans le cas où l'amorceur est présent en phase organique, nous observons un contraste mécanique plus faible et il est possible que la proximité de la phase aqueuse perturbe la polymérisation au voisinage de l'interface.

### 2- Modèle analytique

Les observations expérimentales et le modèle macroscopique présentés précédemment soutiennent l'hypothèse de la présence de deux zones différentes dans les parois du matériau. Précédemment, nous avons simplement remplacé le module du solide constituant les poutres par une combinaison des modules des deux matériaux. Dans le cadre du projet collaboratif « LISTRAC » réalisé avec Philippe Viot, nous avons reconsidéré le modèle de Gibson et d'Ashby en prenant en compte l'hétérogénéité des poutres.

Pour cela, nous reprenons le modèle de cellule de Gibson et d'Ashby introduit dans le chapitre 1 en considérant que les poutres (de section carrés  $t^2$ ) qui constituent la mousse sont constituées d'une enveloppe d'épaisseur  $\delta$  et de module  $E_{surf}$  et d'un cœur de module  $E_{vol}$  (Figure 3-V.14).




**Figure 3-V.14 :**

Représentation d'une cellule constituée de parois hétérogènes.

D'une façon générale, nous considérons tout d'abord que l'enveloppe et le cœur sont de masse volumique respective  $\rho_{surf}$  et  $\rho_{vol}$ .

La masse peut être déterminée facilement à partir des masses volumiques des deux matériaux et des dimensions de la poutre par :

$$M \propto l(\rho_{surf}(t^2 - (t - 2\delta)^2) + \rho_{vol}(t - 2\delta)^2) \quad (\text{éq. 3-V.5})$$

La masse volumique  $\rho^*$  de la cellule est liée aux densités  $\rho_{surf}$  et  $\rho_{vol}$  par :

$$\rho^* \propto \frac{t^2}{l^2} \left( \rho_{surf} \left( 1 - \left( 1 - 2\frac{\delta}{t} \right)^2 \right) + \rho_{vol} \left( 1 - 2\frac{\delta}{t} \right)^2 \right) \quad (\text{éq. 3-V.6})$$

Le module de flexion d'une arête de longueur  $l$  s'écrit alors :

$$E^* = \langle E_S I \rangle / l^4 \quad (\text{éq. 3-V.7})$$

et :

$$\langle E_S I \rangle = E_{surf} I_{surf} + E_{vol} I_{vol} \quad (\text{éq. 3-V.8})$$

où  $I_{surf}$  et  $I_{vol}$  sont respectivement les moments quadratiques de la surface et du cœur des poutres. Nous avons donc :

$$I_{surf} = t^4/12 - (t-2\delta)^4/12 \quad \text{et} \quad I_{vol} = (t-2\delta)^4/12 \quad (\text{éq. 3-V.9})$$

Nous obtenons ainsi :

$$E^* = \frac{\rho^{*2} \left( E_{surf} \left( 1 - \left( 1 - \frac{2\delta}{t} \right)^4 \right) + E_{vol} \left( 1 - \frac{2\delta}{t} \right)^4 \right)}{12 \left( \rho_{surf} \left( 1 - \left( 1 - 2\frac{\delta}{t} \right)^2 \right) + \rho_{vol} \left( 1 - 2\frac{\delta}{t} \right)^2 \right)^2} \quad (\text{éq. 3-V.10})$$

Ce qui peut s'écrire :

$$\frac{E^*}{E_{surf}} = \frac{1}{12} \left( \frac{\rho^*}{\rho_{surf}} \right)^2 \frac{\left( \left( 1 - \left( 1 - \frac{2\delta}{t} \right)^4 \right) + \frac{E_{vol}}{E_{surf}} \left( 1 - \frac{2\delta}{t} \right)^4 \right)}{\left( \left( 1 - \left( 1 - 2\frac{\delta}{t} \right)^2 \right) + \frac{\rho_{vol}}{\rho_{surf}} \left( 1 - 2\frac{\delta}{t} \right)^2 \right)^2} \quad (\text{éq. 3-V.11})$$

Cette équation se simplifie : si nous considérons que les masses volumiques de l'enveloppe et de l'intérieur de l'arête sont très proches ( $\rho_{surf} \sim \rho_{vol} \sim \rho_s$ ), alors le dénominateur est égal à 1 et :

$$\frac{E^*}{E_{surf}} = \frac{1}{12} \left( \frac{\rho^*}{\rho_{surf}} \right)^2 \left( 1 - \left( 1 - \frac{2\delta}{t} \right)^4 + \frac{E_{vol}}{E_{surf}} \left( 1 - \frac{2\delta}{t} \right)^4 \right) \quad (\text{éq. 3-V.12})$$

En utilisant la constante de proportionnalité  $C_I$  introduite dans le chapitre 1, nous pouvons finalement écrire :

$$E^* = C_1 E_{surf} (1 - \Phi)^2 \left( 1 - \left( 1 - \frac{2\delta}{t} \right)^4 + \frac{E_{vol}}{E_{surf}} \left( 1 - \frac{2\delta}{t} \right)^4 \right) \quad (\text{éq. 3-V.13})$$

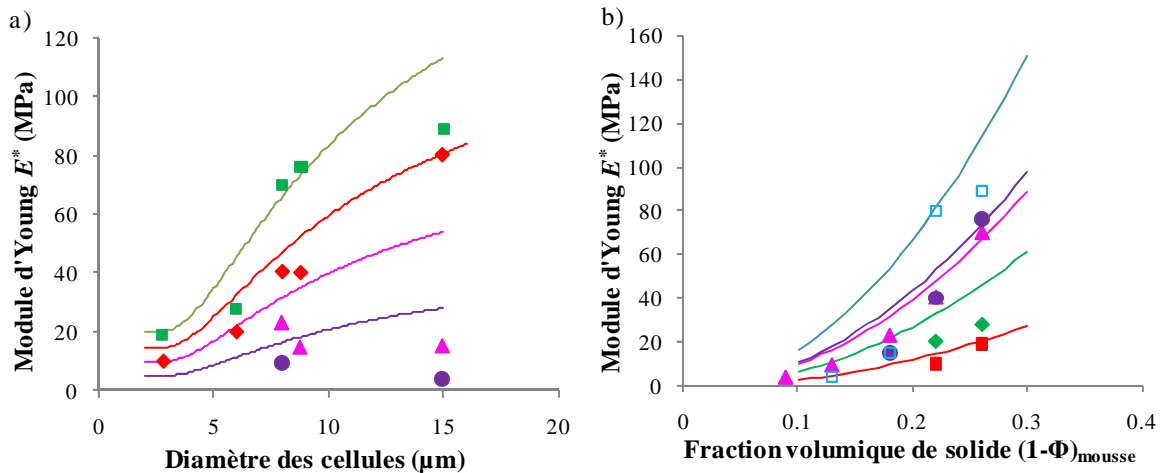
La section des arêtes  $t$  est quant à elle proportionnelle à la taille des cellules, nous avons donc :

$$t = \alpha l \quad (\text{éq. 3-V.14})$$

où  $l = D_{cell}$  et  $\alpha$  est une constante sans dimension qu'il est difficile de déduire des images de MET ou de MEB présentées précédemment.

Pour lui donner une valeur vraisemblable, nous utilisons les données réunies par Brezny *et al.*<sup>17</sup> et qui ont déduit une valeur expérimentale de  $\alpha = 0,18$ . Nous effectuons le paramétrage de nos données avec cette valeur. Par ailleurs, nous supposons, comme nous l'avons fait précédemment, que la valeur du module d'Young de l'intérieur des arêtes est égale à celle trouvée dans la littérature pour le polystyrène :  $E_{vol} = 3$  GPa. Enfin, nous avons fixé la valeur de l'épaisseur  $\delta$  de l'enveloppe à 210 nm en accord avec la valeur moyenne déduite de l'analyse des images de coupes des matériaux par MET. Ainsi, les deux seuls paramètres que nous laissons libres sont le coefficient  $C_I$  (que la littérature estime de l'ordre de 1) et le module  $E_{surf}$ .

Les résultats sont visibles sur la figure 3-V.16. Le modèle analytique décrit correctement les tendances des données expérimentales pour des matériaux comportant une porosité comprise entre 74 et 78 %. En revanche, l'accord est moins bon avec les données tirées des matériaux de fortes porosités.



**Figure 3-V.16 :**

Évolution du module d'Young en fonction a) du diamètre des cellules des mousses pour différentes fraction de solide : (■) 0,74, (◆) 0,78, (▲) 0,82 et (●) 0,87 ; b) de la fraction de solide pour différentes tailles de cellules (■) 2,8  $\mu\text{m}$ , (◆) 6  $\mu\text{m}$ , (▲) 8  $\mu\text{m}$ , (●) 8,8  $\mu\text{m}$  et (□) 15  $\mu\text{m}$ .

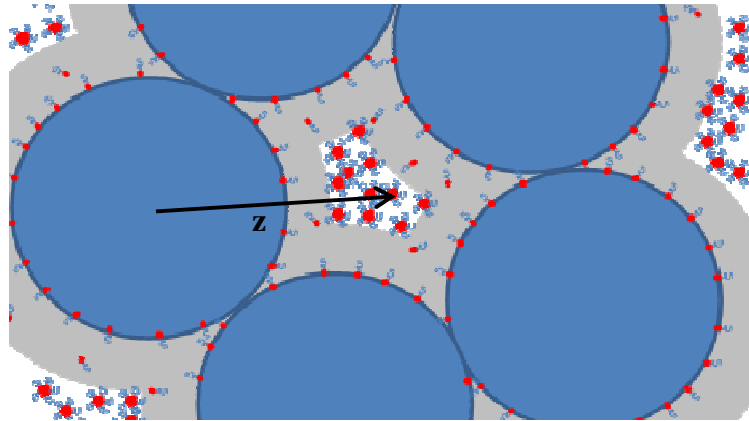
Les courbes continues sont obtenues avec l'équation 3-V.15 en prenant  $C_1 = 1$ ,  $E_{vol}/E_{surf} = 10$  et  $E_{vol} = 3$  GPa.

Pour l'ensemble des courbes présentées, le paramétrage est obtenu en utilisant  $C_1 = 1$  et  $E_{vol}/E_{surf} = 10$  avec  $E_{vol} = 3$  GPa. Ces valeurs des paramètres sont en bon accord avec celles obtenues précédemment compte tenu de la diversité des approches utilisées. Cette approche valide donc l'idée que la dépendance du module d'Young avec la taille des cellules est effectivement attribuable à l'hétérogénéité du matériau formant les parois.

En résumé :

- A proximité de l'interface aqueuse, il existe une zone d'épaisseur  $\delta$  dans laquelle :
  - le module d'Young est faible ;
  - la quantité de tensio-actif est faible (la présence de très nombreuses des micelles de tensio-actif dans la phase continue est répartie de telle sorte qu'il existe une « peau » d'épaisseur  $\delta$  dans laquelle elles sont en concentration moins importante) ;
  - le matériau est très peu poreux.
- Au cœur de la paroi (à une distance supérieure de  $\delta$ ) :
  - le module d'Young est élevé ;
  - la quantité de tensio-actif est importante (la présence de micelles génère une porosité additionnelle à l'échelle nanométrique) ;
  - le matériau est très poreux.

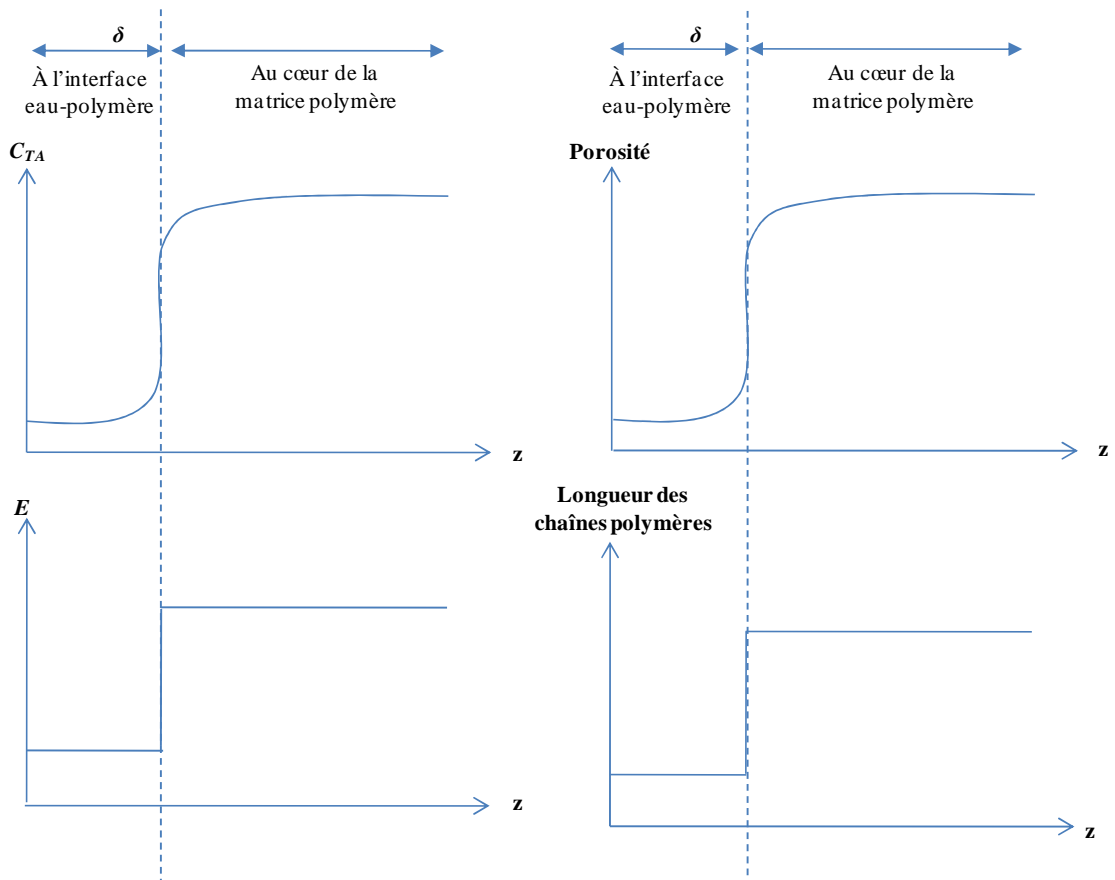
Enfin, dans tous les cas présentés,  $E_{surf} < E_{vol}$ . Pour concilier l'ensemble de ces résultats, nous proposons le schéma suivant :



**Figure 3-V.17 :**

*Proposition de schématisation de la répartition des micelles de tensio-actif.*

Nous proposons que les propriétés mécaniques et la composition varient de la manière suivante lorsque l'on s'éloigne de la surface des cellules (où  $z$  est la distance radiale) :



**Figure 3-V.18 :**

*Proposition de différents profils de propriétés mécaniques et de composition en fonction de la distance radiale.*

Il reste à comprendre l'origine de cette « peau » d'épaisseur  $\delta$  qui existe, que l'amorceur soit soluble dans l'eau dans l'huile et qui est dépendante de la quantité de tensio-actif.

### VI- Conclusion

Les matériaux cellulaires synthétisés à partir d'émulsions contrôlées présentent un module d'Young qui dépend de la taille des cellules, en contraste avec la majorité des résultats expérimentaux de la littérature et les prévisions théoriques de Gibson et d'Ashby. De même, la dépendance du module avec la densité n'est pas décrite correctement par ce modèle.

Nous proposons que les parois sont en réalité hétérogènes et caractérisées par l'existence d'au moins deux modules d'Young, l'un près de la surface et l'autre plus élevé au cœur des parois. L'existence de cette hétérogénéité est fortement corrélée à la présence de micelles sans que nous en ayons compris la réelle origine.

Le modèle initial de Gibson et d'Ashby qui repose sur l'hypothèse de parois homogènes peut être modifié pour tenir compte de cette hétérogénéité. Tout en conservant le modèle microscopique de flexion des poutres horizontales, le modèle de Gibson et d'Ashby décrit correctement les données expérimentales dans le cas de matériaux composites.

Dans le chapitre suivant, nous présentons les données expérimentales obtenues dans le régime non linéaire de compression des matériaux et utilisons les deux modèles présentées pour l'analyse de nos données.

## Références

1. Williams, J. M.; Wroblewski, D. A., *Langmuir* **1988**, 4, (3), 656-662.
2. Arditty, S. Fabrication, stabilité et propriétés rhéologiques des émulsions stabilisées par des particules colloïdales. Bordeaux I, Bordeaux, 2004.
3. Princen, H. M., *Langmuir* **1988**, 4, (1), 164-169.
4. Danov, K. D.; Petsev, D. N.; Denkov, N. D.; Borwankar, R., *The Journal of Chemical Physics* **1993**, 99, (9), 7179-7189.
5. Denkov, N. D.; Kralchevsky, P. A.; Ivanov, I. B.; Vassilieff, C. S., *Journal of Colloid and Interface Science* **1991**, 143, (1), 157-173.
6. Mason, T. G.; Bibette, J., *Langmuir* **1997**, 13, 4600.
7. Williams, J. M.; Gray, A. J.; Wilkerson, M. H., *Langmuir* **1990**, 6, (2), 437-444.
8. Dam, C. Q.; Brezny, R.; Green, D. J., *Journal of Materials Research* **1990**, 5, (1), 163-171.
9. Gibson, L. J.; Ashby, M. F., *Proceedings of The Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical Sciences* **1982**, 382, (1782), 43-59.
10. Gent, A. N., Thomas, A.G., *Journal of Applied Polymer Science* **1959**, 1, (107).
11. Maiti, S. K., Gibson, L.J., Ashby, M.F., *Acta Metallurgica* **1984**, 32, (1963).
12. Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc, 90e éd., Relié, 2804 **2009**.
13. Manley, S. S.; Graeber, N.; Grof, Z.; Menner, A.; Hewitt, G. F.; Stepanek, F.; Bismarck, A., *Soft Matter* **2009**, 5, (23), 4780-4787.
14. De Gennes, G., (Hardcover) *Cornell Univ Pr; 1 edition* **1979**.
15. Doi, M. S. F. E., S.F.
16. Fontanille, M. G., Y.; Lehn, J.M., *Editor: Dunod Collection: Sciences Sup* **2005**.
17. Brezny, R.; Green, D. J., *Acta Metallurgica et Materialia* **1990**, 38, (12), 2517-2526.

## **Chapitre 4 :**

# **Comportement mécanique non linéaire des mousses de polystyrène**

## Sommaire

Introduction .....	136
I- Analyse de la partie linéaire : contrainte et déformation seuil .....	136
1- Principe .....	136
2- Influence de divers paramètres .....	138
2.1- Effet de la taille des cellules $\langle D_{cell} \rangle$ .....	138
2.2- Influence de la matrice $R$ .....	139
2.3- Effet de la fraction volumique de solide $(1-\Phi)_{mousse}$ .....	140
3- Détermination du type de matériaux .....	140
4- Modèles macroscopique et analytique proposés .....	143
4.1- Modèle macroscopique .....	143
4.2- Modèle analytique .....	143
4.3- Comparaison avec les résultats expérimentaux .....	144
5- Généralisation .....	145
5.1- Déformation seuil .....	145
5.2- Contrainte seuil .....	145
II- Comportement mécanique des matériaux hors du domaine élastique .....	149
1- Rupture des matériaux .....	149
1.1- Principe .....	149
1.2- Influence de la taille des cellules .....	150
1.3- Influence de la matrice .....	150
1.4- Effet de la fraction volumique .....	152
1.5- Généralisation .....	153
2- Energie absorbée .....	155
2.1- Principe .....	155
2.2- Influence de la taille des cellules .....	156
2.3- Influence de la matrice .....	157
2.4- Effet de la fraction volumique .....	159
2.5- Modèles proposés .....	160
III- Conclusion .....	163



## Introduction

Dans cette partie, nous allons nous intéresser au comportement mécanique des matériaux lorsque la déformation appliquée n'appartient plus au domaine linéaire des courbes contrainte-déformation. Dans une première partie, nous nous focaliserons sur les contraintes et les déformations seuils correspondant à la fin du domaine linéaire. Nous analyserons ensuite les plateaux des matériaux élastomères et les paramètres de rupture des matériaux fragiles. L'énergie dissipée étant une grandeur très importante pour des applications potentielles, nous chercherons à comprendre les paramètres qui la gouvernent.

### I- Analyse de la partie linéaire : contrainte et déformation seuil

Nous donnons ici les définitions des grandeurs fondamentales qui seront utilisées par la suite.

#### 1- Principe

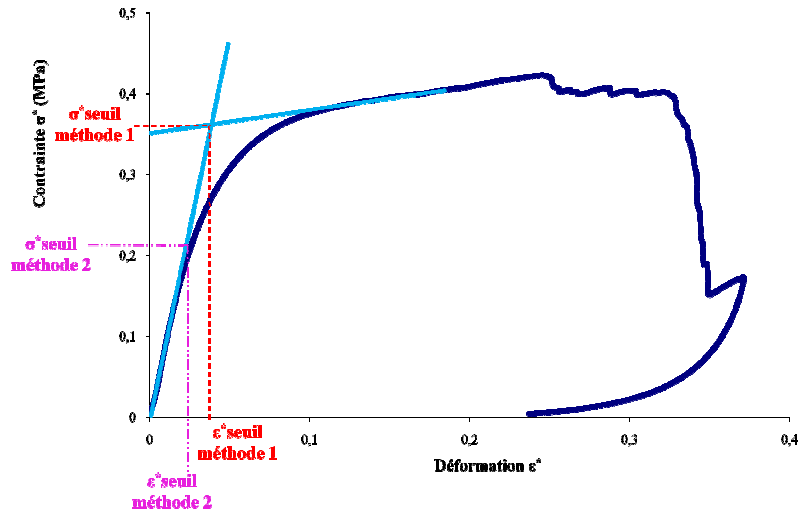
La contrainte et la déformation seuils, respectivement  $\sigma^*_{seuil}$  et  $\varepsilon^*_{seuil}$ , correspondent à la fin de la partie élastique des courbes contrainte-déformation des matériaux. Selon le matériau considéré, la contrainte seuil correspond à la contrainte de flambage élastique  $\sigma^*_{el}$  ou à la contrainte plastique  $\sigma^*_{pl}$  (définies dans le chapitre 1).

De façon formelle, le seuil correspond aux conditions pour lesquelles le comportement mécanique dévie du comportement linéaire. Cependant, comme nous travaillons avec des courbes expérimentales, deux méthodes différentes peuvent être appliquées pour déterminer la contrainte seuil :

- La méthode des tangentes, nommée la méthode 1. Les coordonnées du point ( $\sigma^*_{seuil}$ ,  $\varepsilon^*_{seuil}$ ) correspondent à l'intersection des tangentes des courbes dans la partie linéaire élastique et dans le domaine de flambage élastique ;

- La méthode linéaire, appelée la méthode 2. Dans ce cas, les coordonnées du point ( $\sigma^*_{seuil}$ ,  $\varepsilon^*_{seuil}$ ) correspondent à celles du point à partir duquel la courbe expérimentale dévie de la droite élastique.

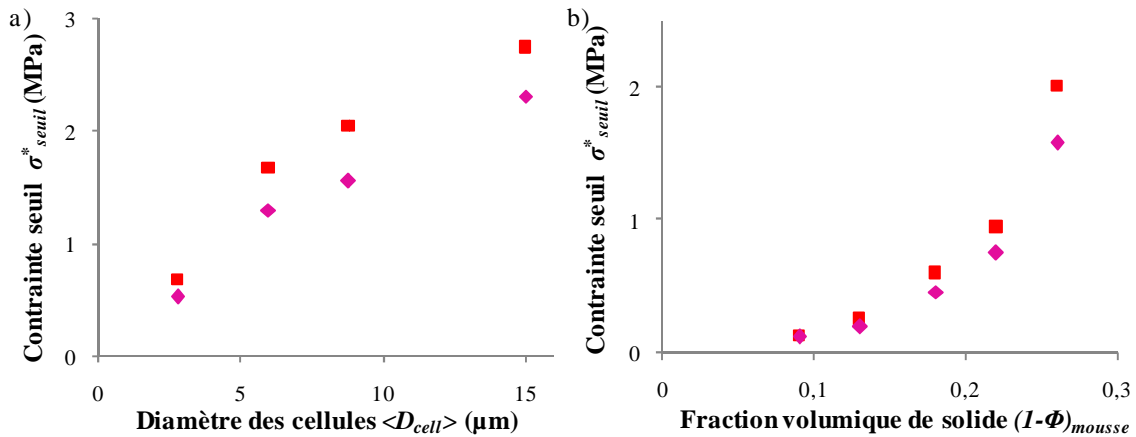
Ces deux méthodes sont illustrées sur la figure 4-I.1 pour le matériau cellulaire caractérisé par  $\langle D_{cell} \rangle = 8 \mu\text{m}$ ,  $R = 0,35/0,65$  et  $(1-\Phi)_{mousse} = 0,13$ .



**Figure 4-I.1 :**

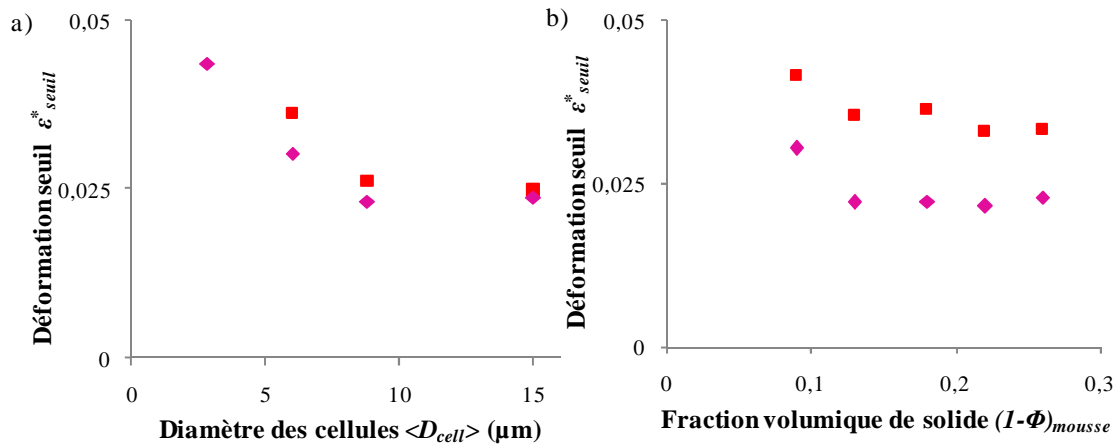
Détermination de la contrainte seuil,  $\sigma^*_{seuil}$  et de la déformation seuil,  $\varepsilon^*_{seuil}$  sur une courbe contrainte-déformation d'un matériau ( $\langle D_{cell} \rangle = 8 \mu m$ ,  $R = 0,35/0,65$  et  $(1-\Phi)_{mousse} = 0,13$ ) en fonction de la méthode utilisée (méthode 1 ou méthode 2).

Notons que les valeurs obtenues par la méthode 2 sont, par construction, toujours inférieures à celles obtenues par la méthode 1. Nous avons comparé les contraintes (Figures 4-I.2) et les déformations seuil (Figure 4-I.3) obtenues par ces deux méthodes pour des matériaux de tailles et de fractions solides variées.



**Figure 4-I.2 :**

Courbes représentant les contraintes seuils en fonction  
 a) de la taille des cellules ( $R = 0,65/0,35$ ,  $(1-\Phi)_{mousse} = 0,22$ ) et b) de la fraction de solide ( $R = 0,35/0,65$ ,  $\langle D_{cell} \rangle = 8 \mu m$ ) mesurées par la méthode 1 (■) et par la méthode 2 (◆).



**Figure 4-I.3 :**

*Courbes représentant les déformations seuils en fonction*

- a) *de la taille des cellules ( $R = 0,65/0,35$ ,  $(1-\Phi)_{mousse} = 0,22$ ) et b) de la fraction de solide ( $R = 0,35/0,65$ ,  $\langle D_{cell} \rangle = 8\mu\text{m}$  mesurées par la méthode 1 (■) et par la méthode 2 (◆).*

Ces figures montrent que la méthode choisie influence peu les résultats et malgré des valeurs un peu différentes (pour les déformations essentiellement), les tendances générales sont identiques.

En conséquence, dans la suite de ce chapitre, nous présenterons uniquement les valeurs mesurées par la seconde méthode (déviation à la linéarité).

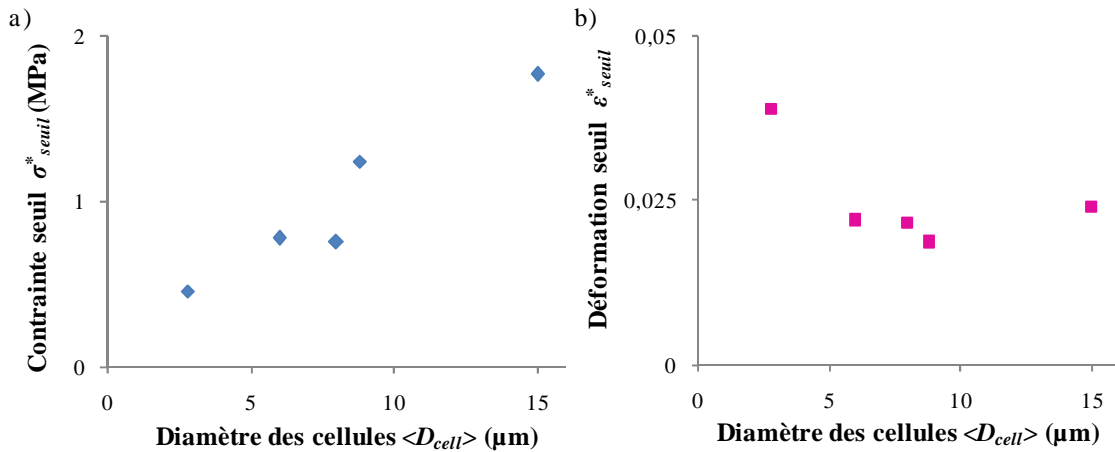
## 2- Influence de divers paramètres

### 2.1- Effet de la taille des cellules $\langle D_{cell} \rangle$

Pour une densité fixée ( $(1-\Phi)_{mousse} = 0,22$ ), l'influence de la taille des cellules sur le seuil de linéarité est reportée sur les graphiques 4-I.4 a et b.

Malgré des points un peu dispersés, l'étendue du domaine élastique n'est pas fortement influencée par la taille des cellules et la fin du régime élastique se produit pour une déformation de l'ordre de 0,02.

La déformation variant peu, l'influence de la taille des cellules sur la contrainte seuil d'élasticité est très semblable à celle mesurée pour le module d'Young et que nous avons discutée dans le chapitre précédent.

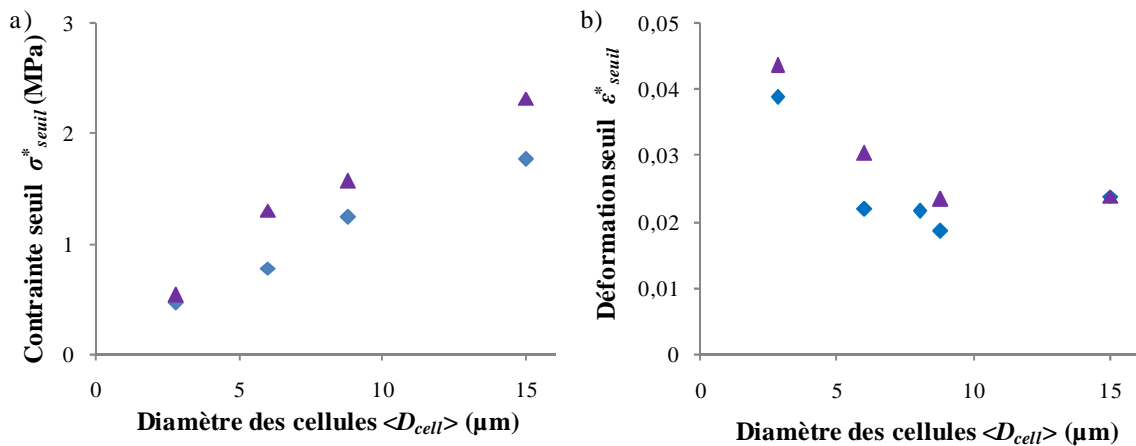


**Figure 4-I.4 :**

a) Contrainte seuil,  $\sigma^*_{seuil}$  et b) Déformation seuil,  $\varepsilon^*_{seuil}$  en fonction de la taille des cellules des matériaux à fraction de solide constante de 0,22 ( $R = 0,35/0,65$ ).

## 2.2- Influence de la matrice R

Les mêmes expériences sont menées pour une fraction de solide fixée à  $(1-\Phi)_{mousse} = 0,22$  en variant la taille des cellules et en fonction du rapport R. Afin de permettre la comparaison, les résultats obtenus pour les deux matrices ( $R = 0,65/0,35$  et  $R = 0,35/0,65$ ) sont reportés sur les mêmes graphiques 4-I.5 a et b.



**Figure 4-I.5 :**

a) Contrainte seuil,  $\sigma^*_{seuil}$  et b) Déformation seuil,  $\varepsilon^*_{seuil}$  en fonction de la taille des cellules des matériaux à fraction de solide constante de 0,22 pour les deux types de matrices  $R = 0,65/0,35$  ( $\blacktriangle$ ) et  $R = 0,35/0,65$  ( $\blacklozenge$ ).

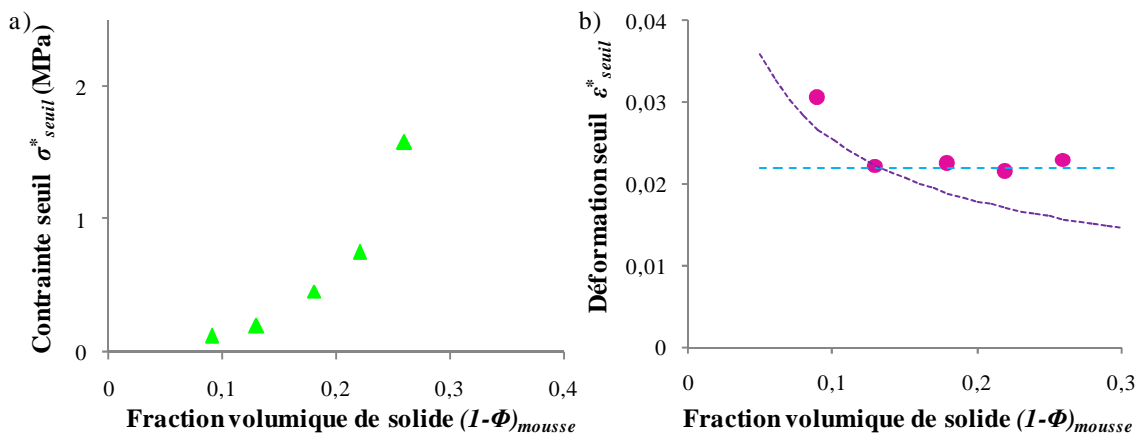
Il semblerait qu'il n'y ait pas d'influence significative du taux de réticulation des matériaux sur les paramètres seuils. Ceci est en accord avec le fait que, dans le domaine

linéaire élastique, nous avons également constaté que le taux de réticulation n'a pas d'influence sur les valeurs du module d'Young.

La contrainte seuil augmente avec l'augmentation du diamètre des cellules des matériaux (Figure 4-I.5a). En revanche, la déformation seuil reste quasiment constante quand la taille des cellules augmente et la perte de linéarité se produit pour des valeurs comprises entre 2 % et 4,5 % de déformation (Figure 4-I.5b).

### 2.3- Effet de la fraction volumique de solide $(1-\Phi)_{mousse}$

Pour une taille constante et égale à 8  $\mu\text{m}$ , nous étudions l'influence de la fraction de solide (entre 0,09 et 0,26) sur la limite du régime linéaire élastique (Figure 4-I.6). La déformation seuil ne varie pas de façon significative (Figure 4-I.6b). En revanche, la contrainte seuil augmente avec la fraction volumique de solide des mousses (Figure 4-I.6a).



**Figure 4-I.6 :**

Évolution de a) la contrainte seuil,  $\sigma^*_{seuil}$  et b) de la déformation seuil,  $\epsilon^*_{seuil}$  en fonction de la fraction volumique de solide des matériaux à  $\langle D_{cell} \rangle = 8 \mu\text{m}$  et  $R = 0,35/0,65$ .  
 b) Les courbes théoriques de Gibson et d'Ashby sont représentées en lignes discontinues  $C_1 = 1$  (--- élastique  $C_4 = 0,05$ , --- plastique  $C_5 = 4$  et  $E_s = 500 \text{ MPa}$ ) et sont présentées dans le paragraphe 3

### 3- Détermination du type de matériaux

Nous rappelons ici les équations de Gibson et d'Ashby (chapitre 1, équations (1-II.38) et (1-II.43)) décrivant le comportement de la contrainte seuil des matériaux ( $\sigma^*_{el}$  ou  $\sigma^*_{pl}$ ). Ils prévoient deux dépendances différentes en fonction du type de la mousse solide. En effet, si le matériau est apparenté à un élastomère, la contrainte seuil de la mousse se comporte suivant l'équation :

$$\sigma_{\acute{e}l}^* = C_4 E_S \left( \frac{\rho^*}{\rho_S} \right)^2 \quad (\acute{e}q.4-I.1)$$

En revanche, si le matériau a un comportement élastique-plastique, la contrainte seuil est alors appelée  $\sigma_{pl}^*$  et son évolution est décrite par l'équation suivante :

$$\sigma_{pl}^* = C_5 \left( \frac{\rho^*}{\rho_S} \right)^{3/2} \quad (\acute{e}q. 4-I.2)$$

Nous cherchons à déterminer le type de matériaux poreux que nous avons élaboré.

Dans le modèle de Gibson et d'Ashby, le module de la mousse solide est déterminée par :

$$E^* = C_1 E_S \left( \frac{\rho^*}{\rho_S} \right)^2 \quad (\acute{e}q.4-I.3)$$

Dans le cas d'un comportement élastique, la déformation seuil s'écrit alors :

$$\varepsilon_{seuil}^{*\acute{e}l} = \frac{\sigma_{\acute{e}l}^*}{E^*} = \frac{C_4}{C_1} \quad (\acute{e}q.4-I.4)$$

c'est-à-dire que la déformation est constante et indépendante de la fraction de solide.

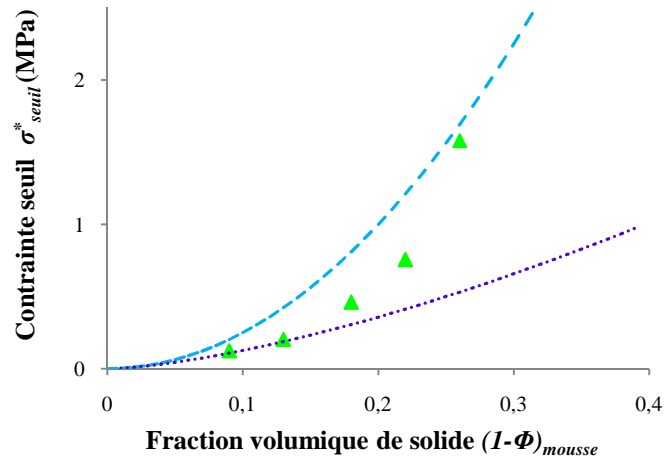
Dans le cas d'un comportement plastique, la déformation seuil s'écrit :

$$\varepsilon_{seuil}^{*pl} = \frac{\sigma_{pl}^*}{E^*} = \frac{C_5}{C_1 E_S} \left( \frac{\rho^*}{\rho_S} \right)^{-1/2} \quad (\acute{e}q.4-I.5)$$

c'est-à-dire que la déformation est une fonction décroissante de la fraction de solide.

D'après la figure 4-I.6b, il semblerait que la déformation seuil expérimentale se rapproche davantage du comportement d'un élastomère que d'un comportement élastique-plastique car la déformation seuil est quasiment indépendante de la fraction de solide. D'après les données proposées par Gibson et Ashby,  $C_1 = 1$  et  $C_4 = 0,05$ , donc la déformation seuil est une constante autour de 0,05 (nos données expérimentales se rapprochent de la valeur 0,02 : ce point sera discuté ultérieurement).

Sur le graphique 4-I.7 ci-dessous, les comportements de la contrainte prévus par Gibson et Ashby, dans les cas envisagés des deux types de mousses (élastomère et élastique-plastique), sont représentés par les courbes en traits discontinus. Les constantes  $C_4$  et  $C_5$  ont été fixées respectivement égales à 0,05 et 4 et  $E_S = 0,5$  GPa. Nous remarquons ainsi que nos données expérimentales sont plus proches du comportement attendu pour des mousses élastiques que pour des mousses plastiques.



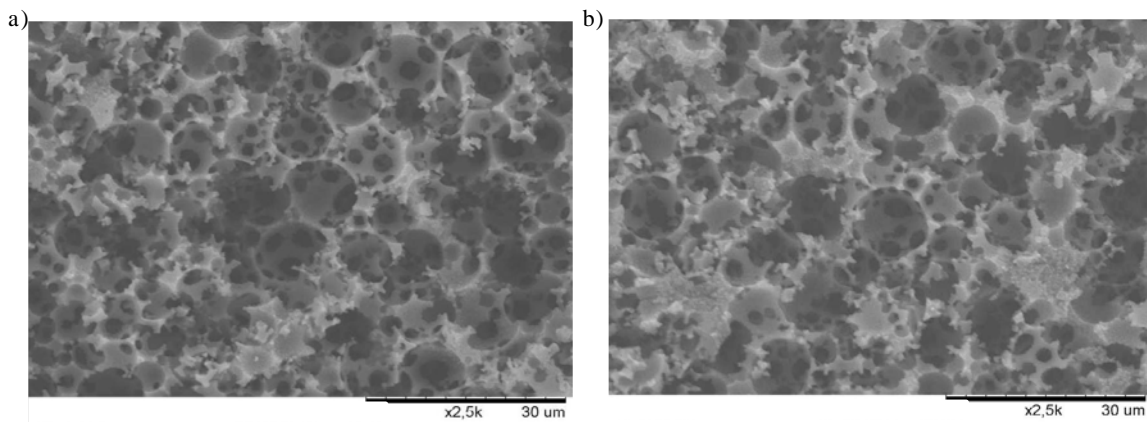
**Figure 4-I.7 :**

Contrainte seuil,  $\sigma^*_{seuil}$  en fonction de la fraction volumique de solide des matériaux à  $\langle D_{cell} \rangle = 8 \mu m$  et  $R = 0,35/0,65$ .

Les courbes théoriques de Gibson et d'Ashby sont représentées en lignes discontinues (-- élastique  $C_4 = 0,05$  et  $E_s = 500$  MPa, ... plastique  $C_5 = 4$ ).

Cette première analyse semble indiquer que le comportement se rapproche de celui des mousses élastomères. Cependant, nous n'avons pour l'instant pas tenu compte de l'hétérogénéité décrite dans le chapitre précédent qui implique une expression plus compliquée du module du solide  $E_s$ .

Des observations, effectuées par microscopie électronique à balayage (MEB) des matériaux avant et après les mesures de compression mécanique (pour des déformations inférieures à la déformation induisant la rupture), indiquent que les cellules ne semblent pas avoir subi de dégradations (Figure 4-I.8). Nous pouvons ainsi confirmer l'hypothèse que nos matériaux poreux ont un comportement de type élastomère et que la sortie du régime linéaire s'est effectuée par un processus de flambage élastique des parois des cellules.



**Figure 4-I.8 :**

Cliché de MEB d'un matériau de caractéristiques  $\langle D_{cell} \rangle = 8 \mu m$ ,  $R = 0,35/0,65$  et  $(1-\Phi)_{mousse} = 0,22$  a) Avant test mécanique ; b) Après compression mécanique.

Nous proposons maintenant d'analyser nos données expérimentales mettant en évidence l'influence de la taille des cellules.

## 4- Modèles macroscopique et analytique proposés

### 4.1- Modèle macroscopique

Dans le chapitre précédent, nous avons fait l'hypothèse que le matériau solide constituant les parois était hybride et impliquait donc deux valeurs différentes du module d'Young, notées  $E_{surf}$  et  $E_{vol}$ . D'après l'équation (3-V.3) du chapitre 3, le module de la partie solide de la mousse, noté  $E_S$  est donné par :

$$E_S = \frac{(1-\Phi)^3 D_{cell} E_{surf} E_{vol}}{6\delta\Phi(E_{vol}-E_{surf})+(1-\Phi)D_{cell}E_{surf}} \quad (\text{éq. 4-I.6})$$

En utilisant les équations (4-I.1) et (4-I.6), la contrainte de flambage élastique s'écrit alors :

$$\sigma_{él}^* = C_4 \frac{(1-\Phi)D_{cell}E_{surf}E_{vol}}{6\delta\Phi(E_{vol}-E_{surf})+(1-\Phi)D_{cell}E_{surf}} \left(\frac{\rho^*}{\rho_S}\right)^2 \quad (\text{éq. 4-I.7})$$

avec *a priori*  $C_4 = 0,05$ .

Par ailleurs, nous avons vu que le meilleur paramétrage des données expérimentales étaient obtenu avec les valeurs suivantes :  $E_{vol} = 3 \text{ GPa} = 10 E_{surf}$  et  $\delta = 0,21 \text{ }\mu\text{m}$ .

### 4.2- Modèle analytique

Sur le même principe que dans le chapitre 3, et en reprenant l'équation (1-II.37), nous pouvons écrire la contrainte de flambage de la manière suivante :

$$\sigma_{él}^* = C_4(1-\Phi)^2 E_{surf} \left\{ \left[ 1 - \left( 1 - \frac{2\delta}{0,18D_{cell}} \right)^4 \right] + \frac{E_{vol}}{E_{surf}} \left( 1 - \frac{2\delta}{0,18D_{cell}} \right)^4 \right\} \quad (\text{éq. 4-I.8})$$

De la même manière que pour le modèle macroscopique, les valeurs des différentes grandeurs seront également fixées de la façon suivante :  $E_{vol} = 3 \text{ GPa} = 10 E_{surf}$ ,  $t = 0,18 D_{cell}$  et  $\delta = 0,21 \text{ }\mu\text{m}$ .

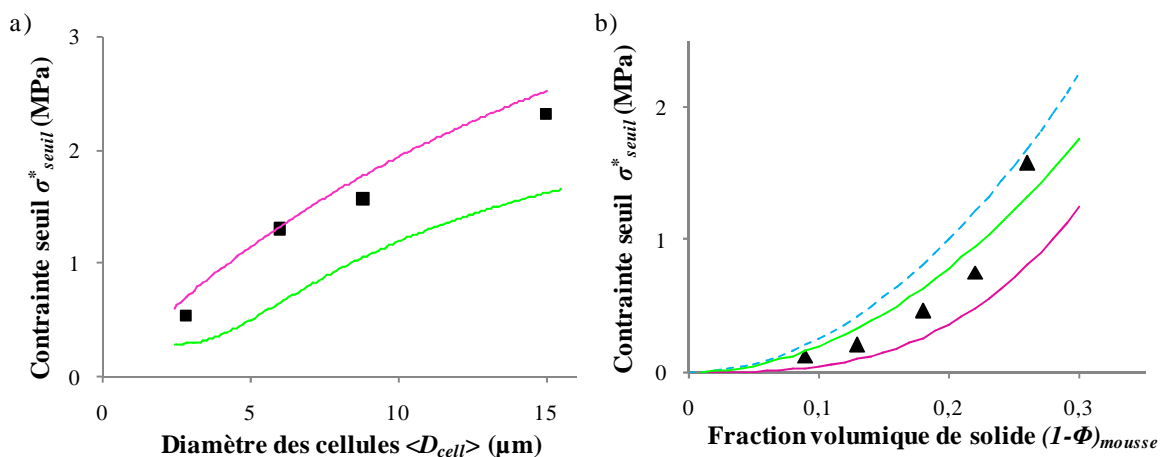


### 4.3- Comparaison avec les résultats expérimentaux

Nous comparons maintenant ces nouvelles équations avec les données expérimentales.

Sur la figure 4-I.9a est reportée la contrainte de flambage élastique en fonction du diamètre des cellules pour des matériaux à fraction de solide constante de 22 %. Nous constatons que les deux modèles proposés (macroscopique et analytique) décrivent qualitativement bien la tendance observée et que le meilleur ajustement est celui qui est obtenu avec le modèle macroscopique. Les graphiques ont été obtenus en prenant  $C_4 = 0,02$ ,  $E_{vol} = 3 \text{ GPa}$  et  $E_{vol}/E_{surf} = 10$ . La constante  $C_4$  a été choisie égale à 0,02 au lieu de 0,05 (prévu dans le modèle de Gibson et d’Ashby) afin de rendre compte de la valeur expérimentale que nous avons trouvée pour la déformation seuil. Rappelons également que le modèle de Gibson et d’Ashby initial ne prévoit aucune dépendance de  $\sigma_{el}^*$  avec la taille des cellules.

La comparaison avec les deux modèles est également étudiée en fonction de la densité de solide des mousses rigides (Figure 4-I.9b). Pour obtenir un accord satisfaisant du modèle de Gibson et d’Ashby non modifié, il faut choisir une valeur du module d’Young  $E_S$  six fois plus faible que celle proposée dans la littérature (500 MPa). Ainsi, comme nous l’avons également constaté dans le chapitre 3, les deux modèles prenant en compte l’hétérogénéité du matériau paraissent mieux décrire les résultats expérimentaux que le modèle classique.



**Figure 4-I.9 :**

Contrainte seuil,  $\sigma_{seuil}^*$  en fonction de a) la taille des cellules de la mousse ( $\langle D_{cell} \rangle = 8 \mu\text{m}$ ) ;  
 b) de la densité des matériaux  $(1-\Phi)_{mousse} = 78 \%$ .

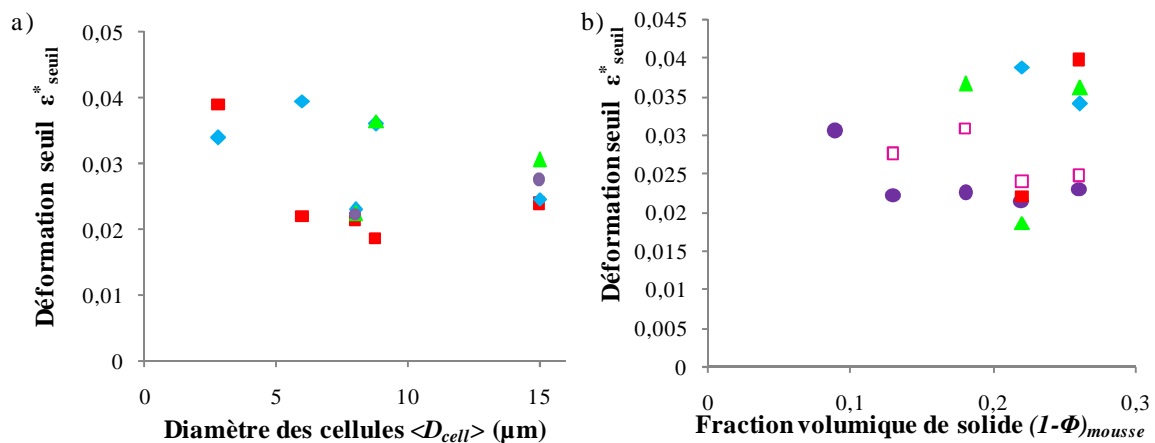
(■, ▲) Données expérimentales avec  $R = 0,35/0,35$  ; (---) Courbe théorique de Gibson et d’Ashby avec  $C_4 = 0,05$  et  $E_S = 500 \text{ MPa}$  (éq. 4-I.1) ; (—) Courbe du modèle macroscopique (éq. 4-I.4) et (—) Courbe du modèle analytique (éq.4-I.6). Pour ces deux modèles,  $C_4 = 0,02$ ,  $E_{vol} = 3 \text{ GPa}$  et  $E_{vol}/E_{surf} = 10$ .

## 5- Généralisation

Il s'agit maintenant d'avoir un aperçu plus général des systèmes en analysant les comportements des matériaux à taille de cellules variables et avec différentes densités et de les comparer aux modèles proposés.

### 5.1- Déformation seuil

Sur les figures 4-I.10 a et b, nous pouvons observer que le diamètre des cellules et la densité des matériaux n'ont pas d'influence sur la déformation seuil. En effet, le domaine élastique de ces matériaux s'étend sur une même plage de déformation.



**Figure 4-I.10 :**

Déformation seuil,  $\epsilon_{seuil}^*$  en fonction a) du diamètre des cellules des matériaux de matrice  $R = 0,35/0,65$  à densités variables de ( $\blacklozenge$ ) 0,26 ; ( $\blacksquare$ ) 0,22 ; ( $\blacktriangle$ ) 0,18 et ( $\bullet$ ) 0,13 ; b) de la densité des matériaux de matrice  $R = 0,35/0,65$  à tailles de cellules variables de ( $\blacklozenge$ ) 2,8  $\mu\text{m}$  ; ( $\blacksquare$ ) 6  $\mu\text{m}$  ; ( $\bullet$ ) 8  $\mu\text{m}$  ; ( $\blacktriangle$ ) 8,8  $\mu\text{m}$  et ( $\square$ ) 15  $\mu\text{m}$ .

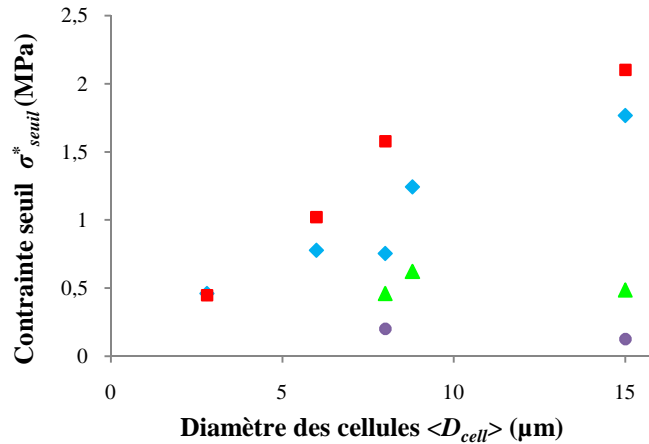
D'une manière générale, comme la déformation est quasiment constante, l'influence des paramètres (taille des cellules, composition de la matrice et densité des matériaux) sur la contrainte seuil est identique à leur influence sur le module d'Young.

### 5.2- Contrainte seuil

#### Influence de la taille des cellules

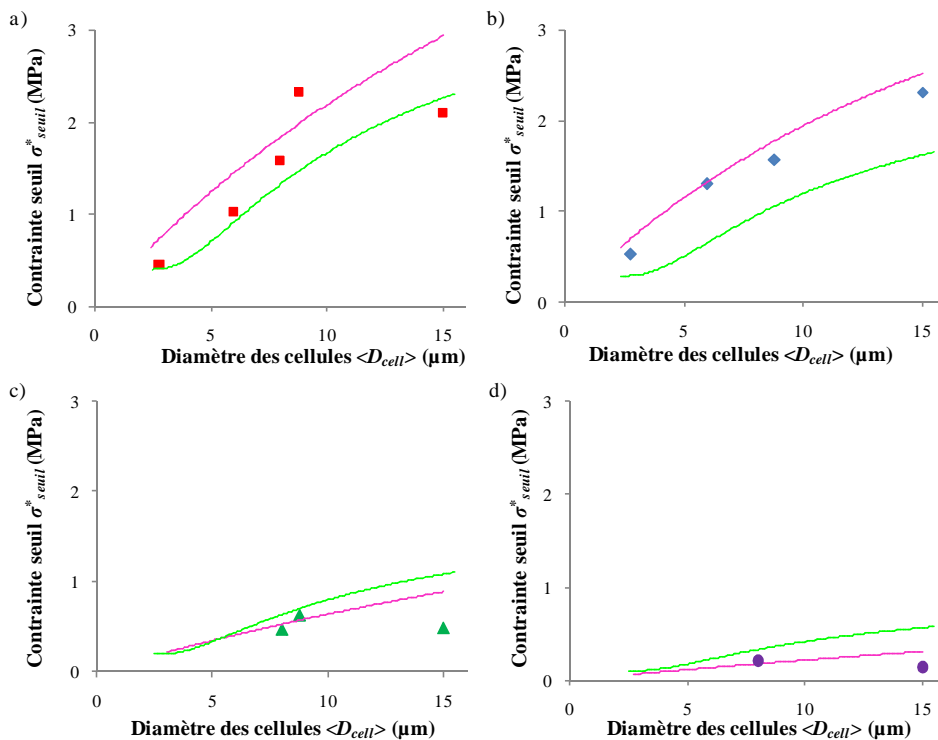
Sur la figure 4-I.11, nous reportons l'évolution de la contrainte seuil en fonction du diamètre des cellules pour différentes densités de matériaux.

Comparons ces données expérimentales aux tendances que proposent les modèles macroscopique et analytique que nous avons développés (Figure 4-I-12). Nous avons fixé la valeur de la constante  $C_4$  à 0,02, en accord avec les résultats expérimentaux présentés plus haut. Nous remarquons que le modèle macroscopique décrit un peu mieux les résultats des mousses présentées ici que le modèle analytique.



**Figure 4-I.11 :**

Contrainte seuil,  $\sigma_{seuil}^*$  en fonction du diamètre des cellules des matériaux de matrice  $R = 0,35/0,65$  à des fractions de solides de (■) 0,26 ; (◆) 0,22 ; (▲) 0,18 ; (●) 0,13.

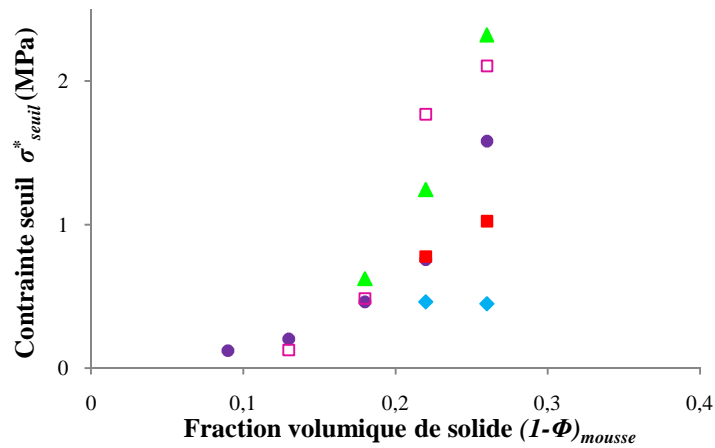


**Figure 4-I.2:**

Contrainte seuil,  $\sigma_{seuil}^*$  en fonction du diamètre des cellules des matériaux de matrice  $R = 0,35/0,65$  à fractions de solides variables de (■) 0,26 ; (◆) 0,22 ; (▲) 0,18 ; (●) 0,13. (—) Courbe du modèle macroscopique (éq. 4-I.4) et (—) Courbe du modèle analytique (éq. 4-I.6). La constante  $C_4$  est fixée à 0,02,  $E_{vol} = 3 \text{ GPa}$  et  $E_{vol}/E_{surf} = 10$ .

**Influence de la fraction de solide des mousses**

De la même manière que précédemment, les variations de la contrainte seuil en fonction de la fraction volumique de solide pour différentes tailles de cellules sont présentées sur la figure 4-I.13.

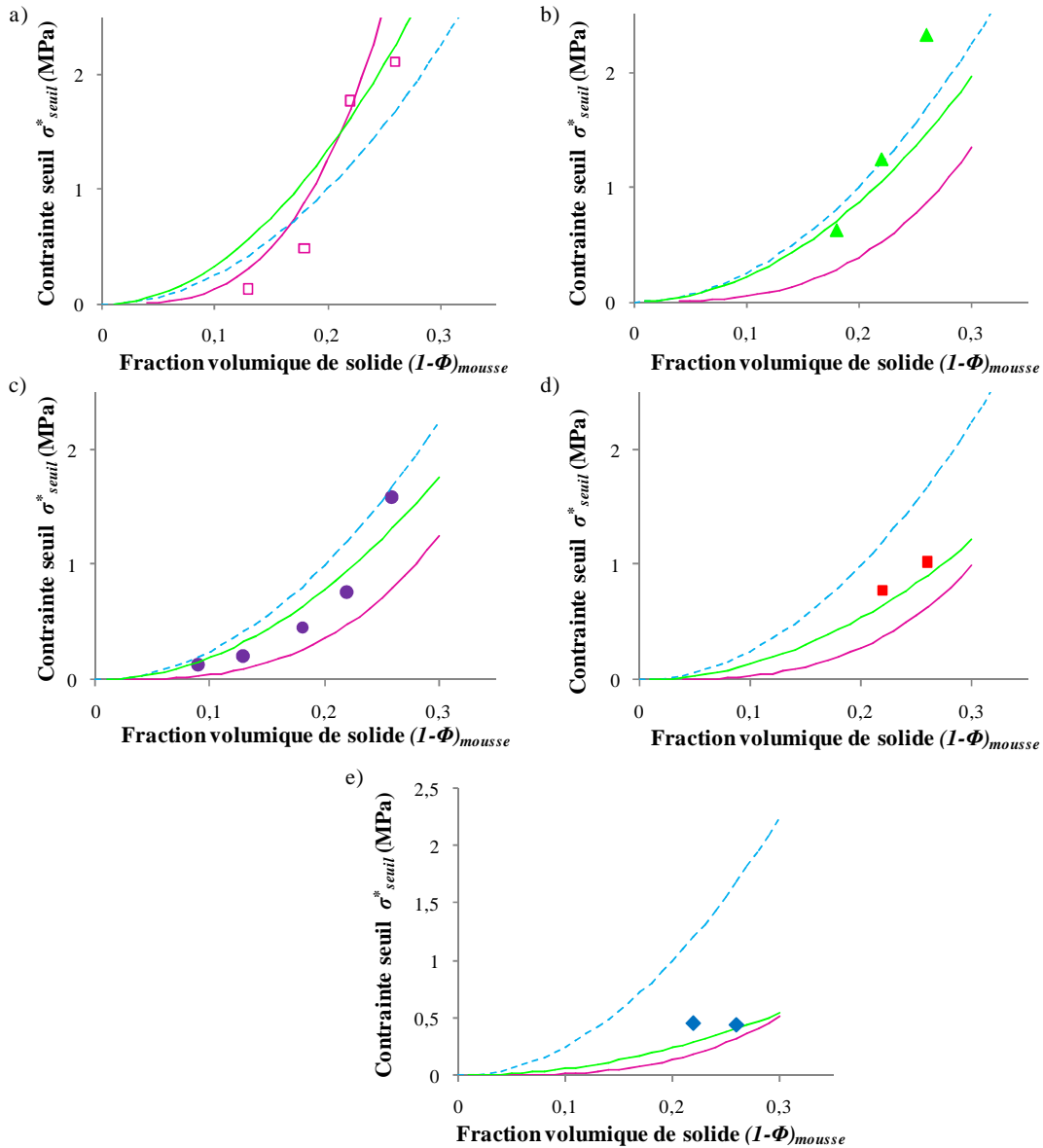


**Figure 4-I.13 :**

*Évolution de la contrainte seuil,  $\sigma^*_{seuil}$  en fonction de la fraction volumique de solide des matériaux de matrice  $R = 0,35/0,65$  à tailles de cellules variables de (◆)  $2,8 \mu m$  ; (■)  $6 \mu m$  ; (●)  $8 \mu m$  ; (▲)  $8,8 \mu m$  et (◻)  $15 \mu m$ .*

Cet effet est plus marqué pour les tailles moyennes de cellules variant de 8 à 15  $\mu m$ . Pour les matériaux avec des tailles de cellules plus petites (1,8 et 5  $\mu m$ ), la tendance semble moins marquée.

Comparons maintenant ces données aux tendances des modèles macroscopique et analytique (Figure 4-I.14). Comme il a été annoncé précédemment, les résultats obtenus pour les matériaux avec de petites tailles de cellules ( $5 \mu m \geq D_{cell} \geq 2,8 \mu m$ ) sont difficilement interprétables en raison du peu de points expérimentaux obtenus. En revanche, pour les matériaux de taille de cellules supérieure à 6  $\mu m$ , les modèles décrivent de façon satisfaisante les données expérimentales en considérant qu'il n'y a plus de paramètre ajustable (les paramètres ont été fixés dans le chapitre précédent). Enfin, remarquons là encore que, pour obtenir un accord satisfaisant du modèle de Gibson et d'Ashby non modifié, il faut choisir une valeur du module d'Young  $E_S$  six fois plus faible que celle proposée dans la littérature.



**Figure 4-I.14 :**

Contrainte seuil,  $\sigma^*_{seuil}$  en fonction de la fraction volumique de solide des matériaux de matrice  $R = 0,35/0,65$  à tailles de cellules variables de

a) ( $\square$ )  $15 \mu m$  ; b) ( $\blacktriangle$ )  $8,8 \mu m$  ; c) ( $\bullet$ )  $8 \mu m$  ; d) ( $\blacksquare$ )  $6 \mu m$  et e) ( $\blacklozenge$ )  $2,8 \mu m$ .

La courbe discontinue représente la théorie de Gibson et d'Ashby (-- avec  $C_4 = 0,05$  et  $E_s = 500 \text{ MPa}$ ).

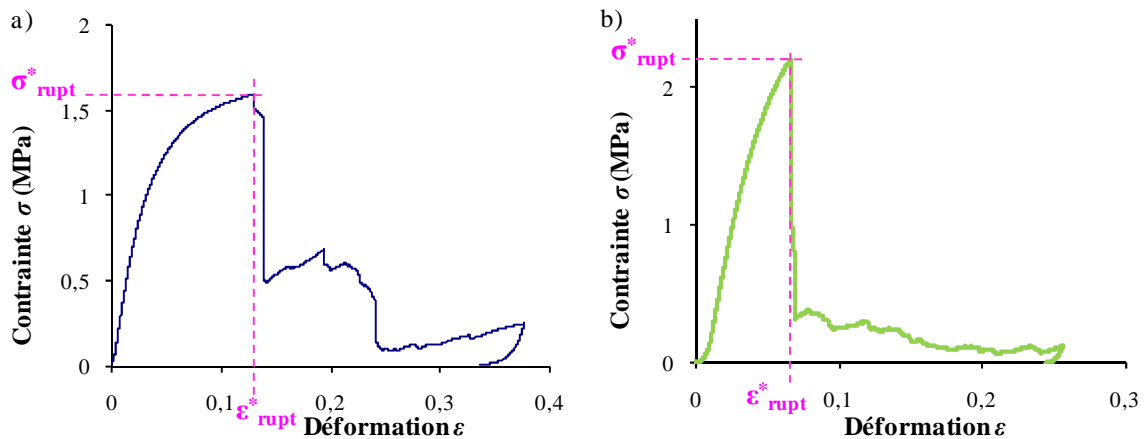
Les courbes continues symbolisent le modèle (—) macroscopique et (—) analytique avec  $C_4 = 0,02$ ,  $E_{vol} = 3 \text{ GPa}$  et  $E_{vol}/E_{surf} = 10$ .

## II- Comportement mécanique des matériaux hors du domaine élastique

### 1- Rupture des matériaux

#### 1.1- Principe

Selon la matrice utilisée, nous avons deux types de matériaux. Le premier type s'apparente à un élastomère-fragile. Nous n'observons pas de plateau très étendu, ni de densification, le matériau se rompt. Les matériaux les plus réticulés ( $R = 0,65/0,35$ ) présentent un comportement élastique-fragile, ils rompent à de faibles taux de déformation. Les coordonnées contrainte-déformation à la rupture, respectivement  $\sigma^*_{rupt}$  et  $\varepsilon^*_{rupt}$ , correspondent au moment où le matériau casse sous l'effet de la compression. Ce phénomène est visible sur les figures 4-II.1a et b. Il s'agit d'un exemple pour un matériau de 22 % de densité avec des tailles moyennes de cellules de l'ordre de  $6 \mu\text{m}$  et composé de la matrice  $R = 0,35/0,65$  (a) et  $R = 0,65/0,35$  (b). Les valeurs de ces grandeurs caractéristiques de la rupture des matériaux sont plus bruitées et moins reproductibles que celles du module d'Young. L'incertitude sur la valeur de la mesure peut être estimée à 25 %.



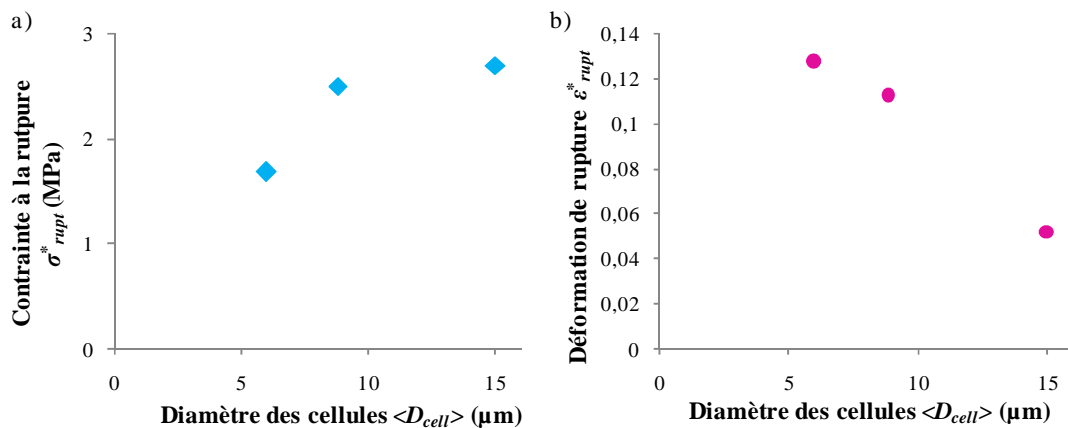
**Figure 4-II.1 :**

Détermination de la contrainte à la rupture,  $\sigma^*_{rupt}$  et de la déformation seuil,  $\varepsilon^*_{rupt}$  sur une courbe contrainte-déformation d'un matériau avec  $(1-\Phi)_{mousse} = 0,22$  a) Matériau élastomère-fragile ( $R = 0,35/0,65$  et  $\langle D_{cell} \rangle = 8 \mu\text{m}$ ) ; b) Matériau élastique-fragile ( $R = 0,65/0,35$  et  $\langle D_{cell} \rangle = 6 \mu\text{m}$ ).

### 1.2- Influence de la taille des cellules

L'influence de la taille des cellules sur la contrainte et la déformation à la rupture a été étudiée avec des matériaux de densité constante égale à 0,22 et de matrice  $R = 0,35/0,65$  (Figure 4-II.2). Les résultats indiquent que les matériaux de diamètre de cellules de 2,8  $\mu\text{m}$  ne se rompent pas sous la déformation appliquée et que les matériaux avec des tailles de cellules comprises entre de 6 et 15  $\mu\text{m}$  cassent à des contraintes de l'ordre de 1,5 à 3 MPa (Figure 4-II.2a) et pour des taux de déformations de plus en plus petites (Figure 4-II.2b).

Gibson et Ashby ne prévoient aucune dépendance des propriétés mécaniques (module d'Young, contrainte à la rupture) avec la taille des cellules.

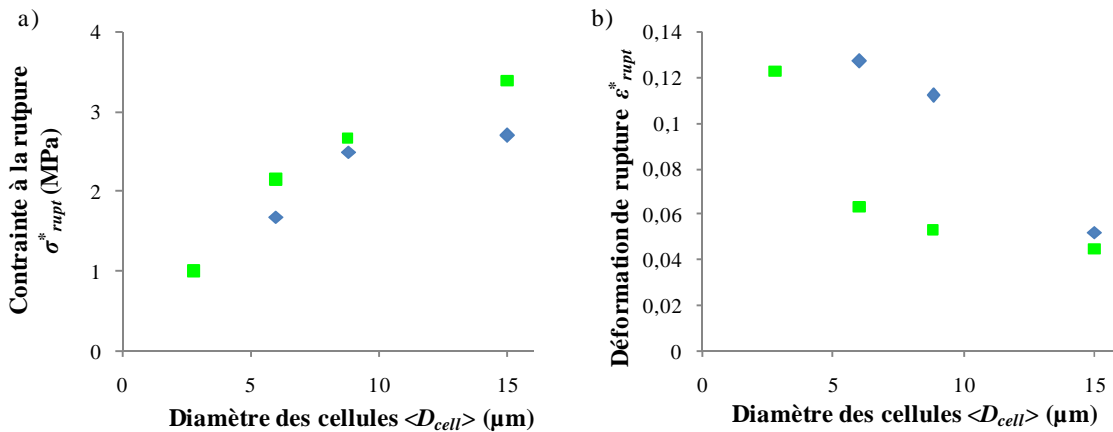


**Figure 4-II.2 :**

a) Contrainte à la rupture,  $\sigma_{rupt}^*$  et b) Déformation seuil,  $\varepsilon_{seuil}^*$  en fonction du diamètre des cellules pour des matériaux avec  $(1-\Phi)_{mousse} = 0,22$  et composés de la matrice  $R = 0,35/0,65$ .

### 1.3-Influence de la matrice

Nous avons vu dans le chapitre 3 que la composition de la phase solide (matrice) ne jouait pas de rôle sur les résultats dans le domaine élastique (module d'Young) mais que hors de ce domaine linéaire, le comportement mécanique général dépendait de la matrice (allongement du plateau de flambage par exemple sur les courbes contrainte-déformation). Ainsi, la contrainte et la déformation à la rupture ont été mesurées pour des matériaux de densité constante de 0,22 avec deux compositions de matrices différentes ( $R = 0,65/0,35$  et  $R = 0,35/0,65$ ) et pour différentes tailles de cellules (Figure 4-II.3).



**Figure 4-II.3 :**

a) Contrainte à la rupture,  $\sigma_{rupt}^*$  ; b) Déformation à la rupture,  $\varepsilon_{rupt}^*$  en fonction du diamètre des cellules pour des matériaux avec  $(1-\Phi)_{mousse} = 0,22$  et pour les deux types de matrices (■)  $R = 0,65/0,35$  et (◆)  $R = 0,35/0,65$ .

Les matériaux avec des tailles de cellules de 2,8  $\mu\text{m}$  adoptent des comportements différents en fonction de la composition de la phase solide. En effet, alors que les matériaux très réticulés ( $R = 0,65/0,35$ ) se rompent très rapidement, ceux provenant de la matrice  $R = 0,35/0,65$  n'ont pas montré de signe de rupture jusqu'à la déformation maximale appliquée. En revanche, pour des taux de déformations semblables, les matériaux de grande taille de cellules ( $\langle D_{cell} \rangle = 15 \mu\text{m}$ ) ont cassé (Figure 4-II.4) et la composition de la matrice n'a pas d'influence sur le comportement observé.



**Figure 4-II.4 :**

Matériau ( $\langle D_{cell} \rangle = 15 \mu\text{m}$ ,  $(1-\Phi)_{mousse} = 0,22$  et  $R = 0,35/0,65$ ) après un test de compression mécanique.

Dans les autres cas, lorsque les matériaux se fissurent, la composition de la matrice joue un rôle sur la valeur de la déformation seuil de rupture. En effet, les matériaux élaborés avec beaucoup de réticulant ( $R = 0,65/0,35$ ) cassent à des déformations plus faibles que les matériaux de composition de matrice  $R = 0,35/0,65$ . Les matériaux se fissurent de manière macroscopique dans une gamme de déformations comprise entre 0,04 et 0,12. D'une manière



générale, la rupture des matériaux se produit à des déformations sensiblement plus élevée lorsque la taille des cellules des matériaux diminue.

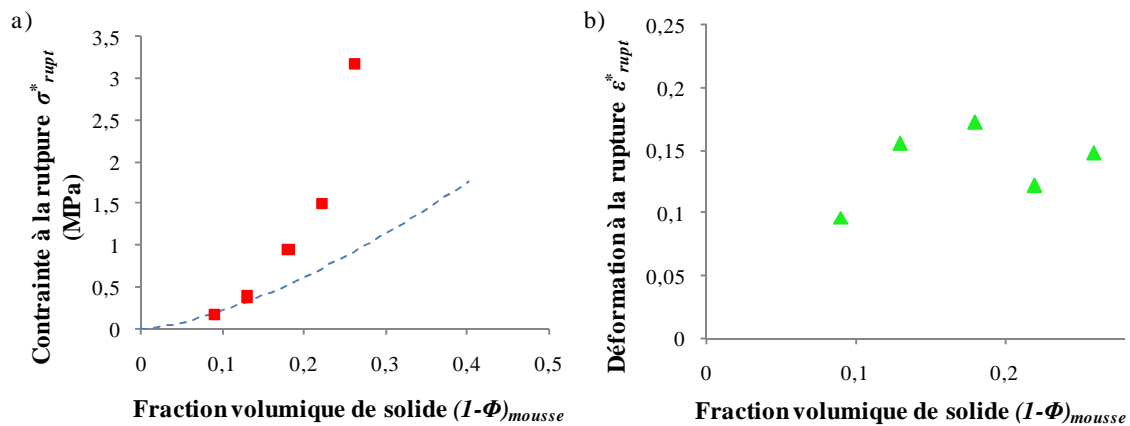
Des deux matrices étudiées, la matrice la plus réticulée ( $R = 0,65/0,35$ ) est la plus fragile.

#### 1.4- Effet de la fraction volumique

Nous avons également étudié l'influence de la fraction volumique sur la contrainte à la rupture. Sur la figure 4-II.5a, nous pouvons observer que la contrainte à la rupture augmente avec l'augmentation de la fraction volumique de solide des matériaux mais dévie de la dépendance en loi de puissance  $3/2$  prévue par Gibson et Ashby :

$$\sigma_{rupt} = C_3 \left( \frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^{3/2} \quad (\text{éq. 4-II.1})$$

Les ruptures des matériaux se produisent à déformation semblable de l'ordre de 10 % (Figure 4-II.5b).



**Figure 4-II.5 :**

a) Contrainte à la rupture,  $\sigma_{rupt}^*$  ; b) Déformation à la rupture,  $\varepsilon_{rupt}^*$  en fonction de la fraction volumique de solide pour des matériaux avec  $\langle D_{cell} \rangle = 8 \mu\text{m}$  et  $R = 0,35/0,65$ .

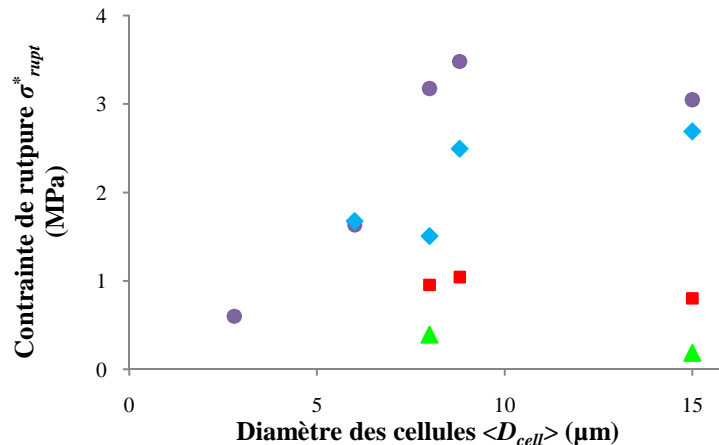
La courbe discontinue correspond à l'équation (4-I.1) du modèle de Gibson et d'Ashby avec  $C_3 = 7$ .

### 1.5- Généralisation

Nous avons procédé à la mesure plus systématique de la contrainte à la rupture en fonction de la taille des cellules pour différentes porosités. Les résultats sont reportés sur la figure 4-II.6. Il semblerait que le phénomène observé sur l'exemple des matériaux avec des diamètres de cellules de 8  $\mu\text{m}$  et de densité égale à 0,22 soit généralisable. En effet, le graphique met en évidence deux régimes distincts :

- Les matériaux comportant des tailles de cellules de 2,8  $\mu\text{m}$  (pour cette taille, seuls les matériaux avec  $\Phi_{mousse} = 74\%$  cassent sous la compression), 6  $\mu\text{m}$  et 8  $\mu\text{m}$  se rompent sous l'effet de la compression et la contrainte à la rupture augmente avec la taille des cellules.

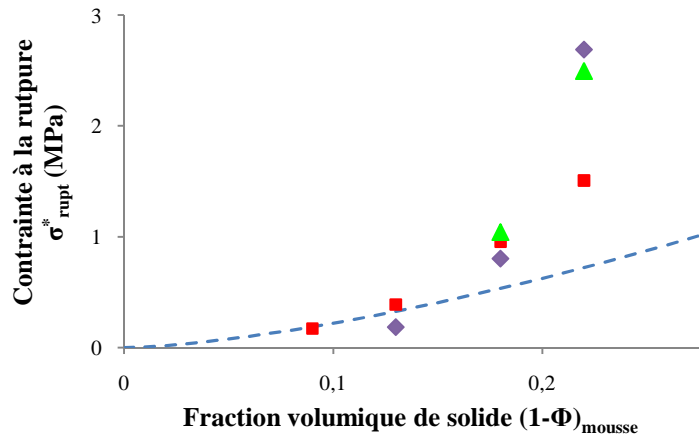
- En revanche, au-delà d'une taille de cellule de 8  $\mu\text{m}$ , la contrainte à la rupture n'évolue plus.



**Figure 4-II.6 :**

*Évolution de la contrainte à la rupture,  $\sigma_{rupt}^*$  en fonction du diamètre des cellules pour des matériaux avec des porosités de (●) 74 % ; (◆) 78 % ; (■) 82 % ; (▲) 87 % et composés de la matrice  $R = 0,35/0,65$ .*

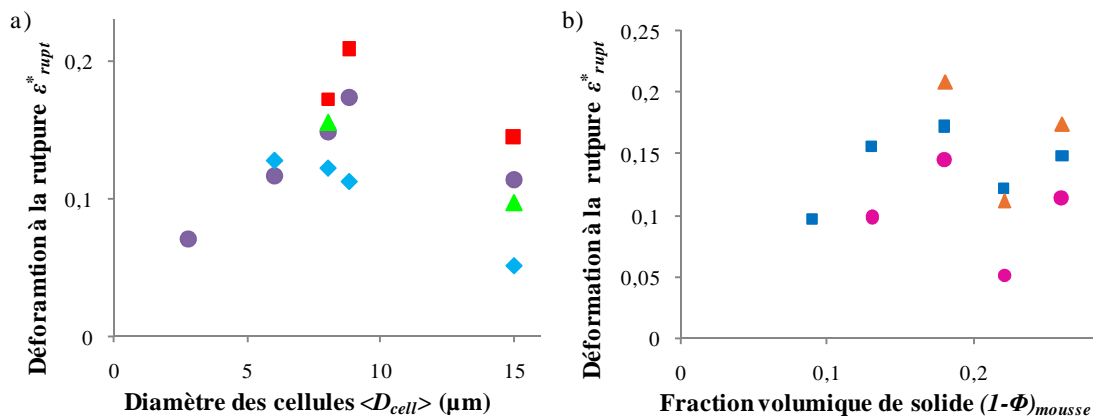
La densité du matériau a une forte influence sur les valeurs de la contrainte à la rupture. Celle-ci augmente avec la fraction solide du matériau comme nous pouvons le voir sur la figure 4-II.7 qui présente l'évolution de la contrainte à la rupture en fonction de la fraction volumique de solide pour des matériaux de grandes tailles de cellules ( $8 \mu\text{m} < D_{cell} < 15 \mu\text{m}$ ). Les données expérimentales ne suivent pas la tendance donnée par Gibson et Ashby (éq. 4-II.1).



**Figure 4-II.7 :**

Contrainte à la rupture,  $\sigma^*_{rupt}$  en fonction de la fraction volumique de solide pour des matériaux de taille variable ( $\blacklozenge$ ) 15  $\mu m$  ; ( $\blacktriangle$ ) 8,8  $\mu m$  ; ( $\blacksquare$ ) 8  $\mu m$  et composés de la matrice  $R = 0,35/0,65$ . La courbe discontinue représente la théorie de Gibson et d'Ashby (— — éq. (4-II.1) avec  $C_3 = 7$ ).

D'après les graphiques 4-II.8 a et b, la déformation à la rupture varie assez peu pour l'ensemble des matériaux étudiés.



**Figure 4-II.8 :**

Évolution de la déformation seuil,  $\epsilon^*_{seuil}$  en fonction a) du diamètre des cellules à densités variables de ( $\bullet$ ) 0,26 ; ( $\blacklozenge$ ) 0,22 ; ( $\blacksquare$ ) 0,18 ; ( $\blacktriangle$ ) 0,13 et b) de la fraction volumique de solide à différentes tailles de cellules ( $\bullet$ ) 15  $\mu m$  ; ( $\blacktriangle$ ) 8,8  $\mu m$  et ( $\blacksquare$ ) 8  $\mu m$  pour des matériaux composés de la matrice  $R = 0,35/0,65$ .

Comme pour le module et le seuil, les données expérimentales relatives à la rupture des matériaux ne peuvent pas être décrites par le modèle de Gibson et d'Ashby.

## 2- Energie absorbée

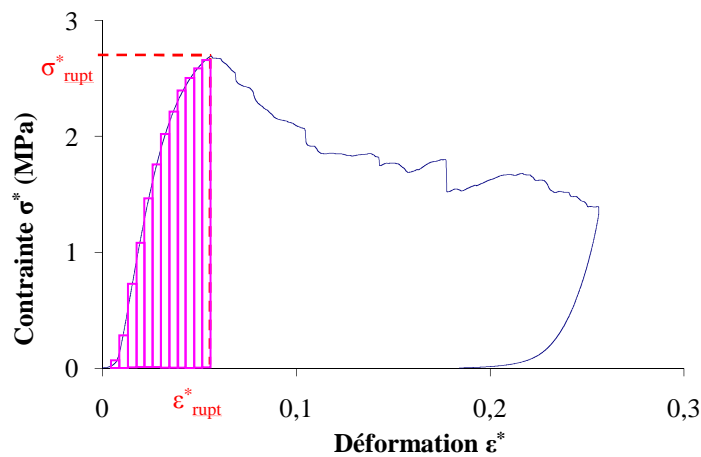
### 2.1- Principe

L'une des applications possibles des matériaux poreux que nous fabriquons est la capacité à absorber les chocs, c'est pourquoi, l'énergie absorbée par ces matériaux est un facteur important. Nous avons choisi de calculer l'énergie absorbée par unité de volume en fonction de la déformation appliquée. Pour cela, nous calculons l'aire sous la courbe contrainte-déformation. Nous incrémentons les déformations d'un pas  $p = \varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i$  constant et égal à  $5 \cdot 10^{-5}$  et nous lui attribuons la valeur moyenne des contraintes à  $\varepsilon_i$  et  $\varepsilon_{i+1}$ , c'est-à-dire

$$f(\varepsilon_i) = \frac{\sigma(\varepsilon_i) + \sigma(\varepsilon_{i+1})}{2} \quad (\text{éq. 4-II.2})$$

Il s'agit ensuite de faire la somme des aires  $S_{<i}$  où  $S_{<i}$  est la surface d'un rectangle de hauteur  $f(x_i)$  et de largeur  $p$ .

Cette méthode est schématisée sur la figure 4-II.8 pour un matériau de taille de cellules moyennes de  $14 \mu\text{m}$ , de porosité de 78 % et de matrice  $R = 0,35/0,65$ . Afin de comparer nos données expérimentales, nous présentons les résultats jusqu'à la déformation correspondant soit à la rupture d'un type de matériau, soit à l'arrêt expérimental de la déformation.

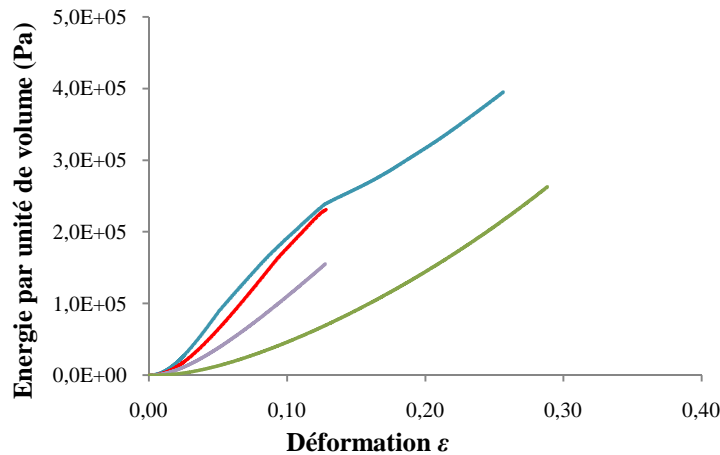


**Figure 4-II.8 :**

*Présentation de la méthode de mesure de l'énergie emmagasinée par unité de volume d'un matériau (aire de la zone hachurée) de caractéristiques  $\langle D_{cell} \rangle = 15 \mu\text{m}$ ,  $(1-\Phi)_{mousse} = 0,22$ ,  $R = 0,35/0,65$ .*

## 2.2- Influence de la taille des cellules

Sur la figure suivante (Figure 4-II.9), nous avons reporté l'énergie emmagasinée par unité de volume en fonction de la déformation appliquée pour des matériaux avec des diamètres de cellules compris entre 2,8 et 15  $\mu\text{m}$  à porosité constante de 78 % et provenant de la matrice  $R = 0,35/0,65$ .



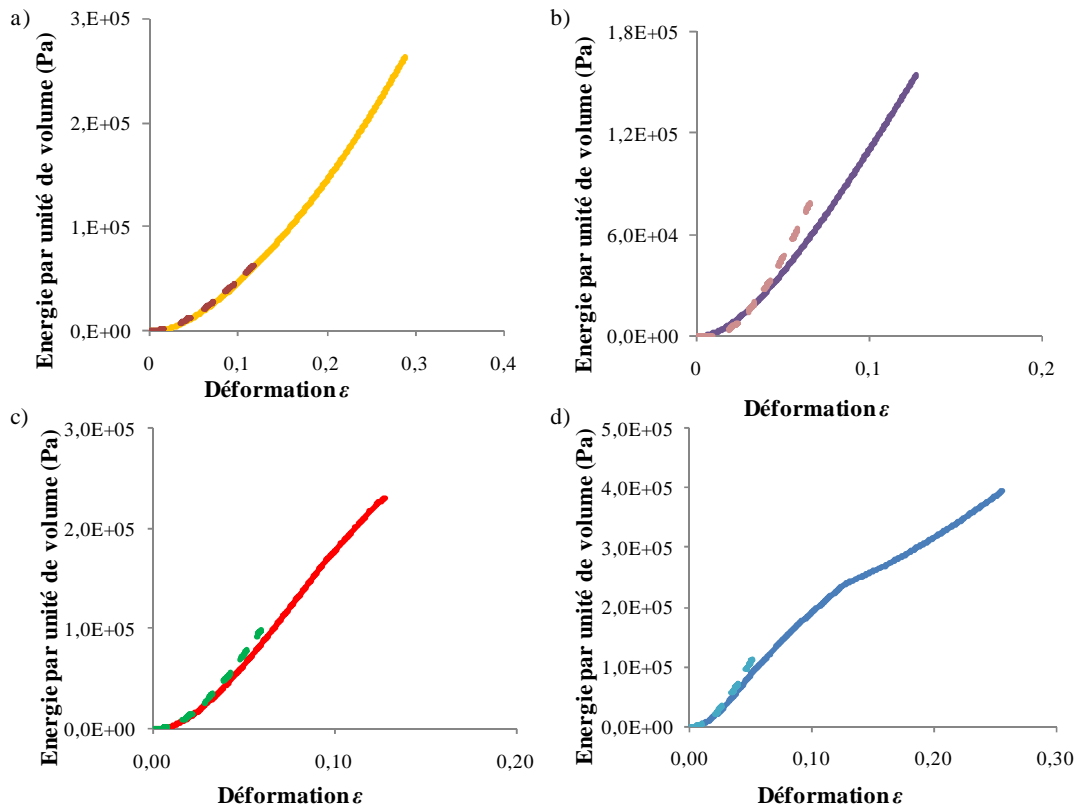
**Figure 4-II.9 :**

*Évolution de l'énergie emmagasinée par unité de volume en fonction de la déformation pour des matériaux de fraction volumique de solide  $(1-\Phi)_{mousse} = 0,22$ , de matrice  $R = 0,35/0,65$  avec des tailles de cellules de (—) 15  $\mu\text{m}$  ; (—) 8,8  $\mu\text{m}$  ; (—) 6  $\mu\text{m}$  et (—) 2,8  $\mu\text{m}$ .*

L'énergie absorbée dépend fortement de la taille des cellules des matériaux. En effet, plus le matériau a une taille de cellules élevée, plus son énergie absorbée est importante. L'arrêt des courbes des matériaux avec des tailles de cellules de 6 et de 8,8  $\mu\text{m}$  correspond, soit à la rupture de ces matériaux (6  $\mu\text{m}$ ), soit à l'arrêt de la sollicitation des matériaux (8,8  $\mu\text{m}$ ). Nous ne pouvons donc pas conclure quant à la tendance de ces courbes à des déformations supérieures à 0,125. Cependant, nous remarquons que pour les matériaux de taille de cellules de 15  $\mu\text{m}$ , la pente de la courbe diminue pour des déformations supérieures à 0,125. Cela traduit un changement de comportement mécanique des matériaux, c'est-à-dire le passage du domaine élastique au plateau de flambage.

### 2.3- Influence de la matrice

D'une manière générale, les courbes obtenues avec les deux types de matrice se superposent montrant que les densités d'énergie absorbées sont les mêmes (Figure 4-II.10). Cependant, les matériaux les moins réticulés peuvent subir des déformations plus grandes car leur seuil de rupture est supérieur à celui des matériaux les plus réticulés.



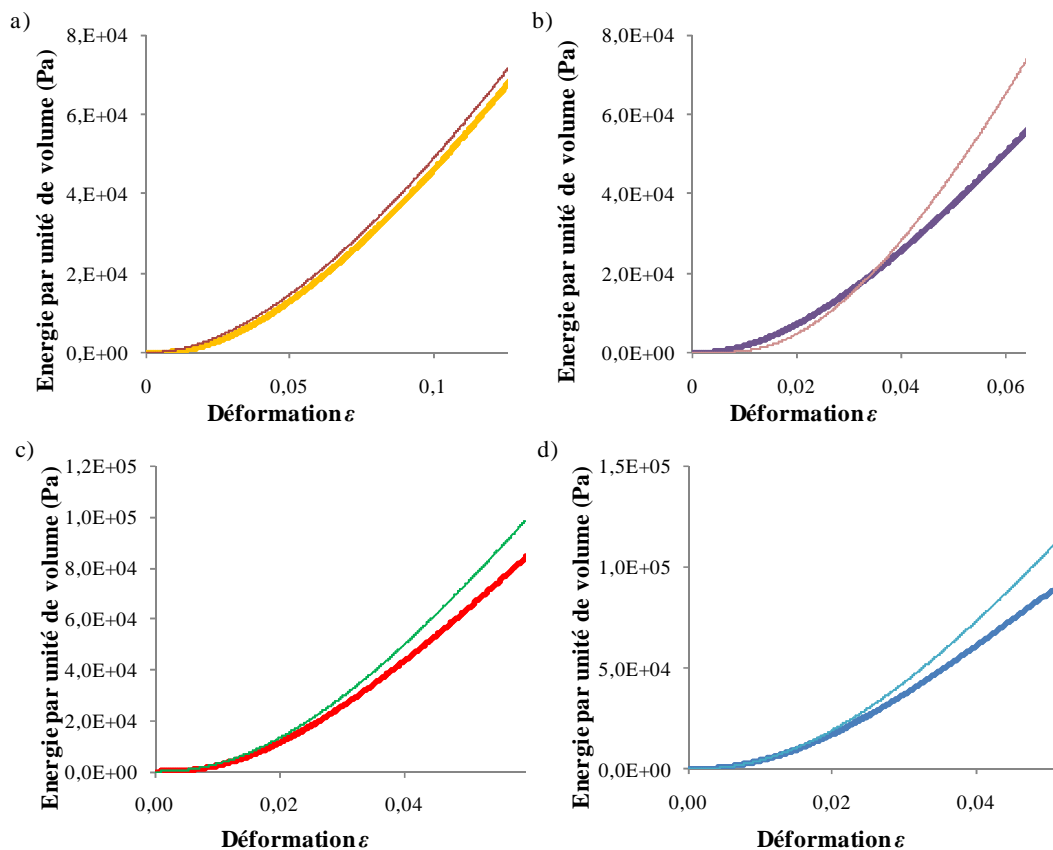
**Figure 4-II.10 :**

*Comparaison de l'énergie emmagasinée par unité de volume en fonction de la déformation pour des matériaux de fraction volumique de solide  $(1-\Phi)_{mousse} = 0,22$ , avec différentes tailles de cellules a) 2,8 μm ; b) 6 μm ; c) 8,8 μm et d) 15 μm pour les deux types de matrices  $R = 0,65/0,35$  (représentée en lignes discontinues --) et  $R = 0,35/0,65$  (correspondant aux traits pleins —).*

Examinons maintenant l'énergie dissipée par unité de volume dans la gamme de déformation dans laquelle tous les matériaux testés sont encore intacts macroscopiquement (Figure 4-II.11).

Pour les matériaux avec des tailles de cellules de 2,8 μm de composition de matrice  $R = 0,65/0,35$  et  $R = 0,35/0,65$ , les courbes, représentant l'énergie emmagasinée par unité de volume en fonction de la déformation appliquée, sont identiques. A cette gamme de taille, le taux de réticulation n'a donc pas d'influence sur l'énergie absorbée par le matériau.

Pour les matériaux dont les diamètres des cellules varient de 6 à 15  $\mu\text{m}$ , la composition de la matrice n'a pas d'effet sur l'évolution de l'énergie absorbée par unité de volume en fonction des déformations appliquées dans le cas où ces dernières sont inférieures ou égales à 0,025. En revanche, de 2,5 à 5 % de déformation, les courbes ne se superposent plus exactement. En effet, les échantillons provenant de la matrice  $R = 0,65/0,35$  absorbent un peu plus d'énergie à même déformation que ceux préparés avec la matrice  $R = 0,35/0,65$ . Passée cette limite, les matériaux les plus réticulés sont plus fragiles et cassent à des déformations assez faibles alors que ceux provenant de la matrice  $R = 0,35/0,65$  continuent à résister à la compression. Ce sont donc les matériaux de plus faibles taux de réticulation qui permettent d'emmagasiner au total le plus d'énergie.

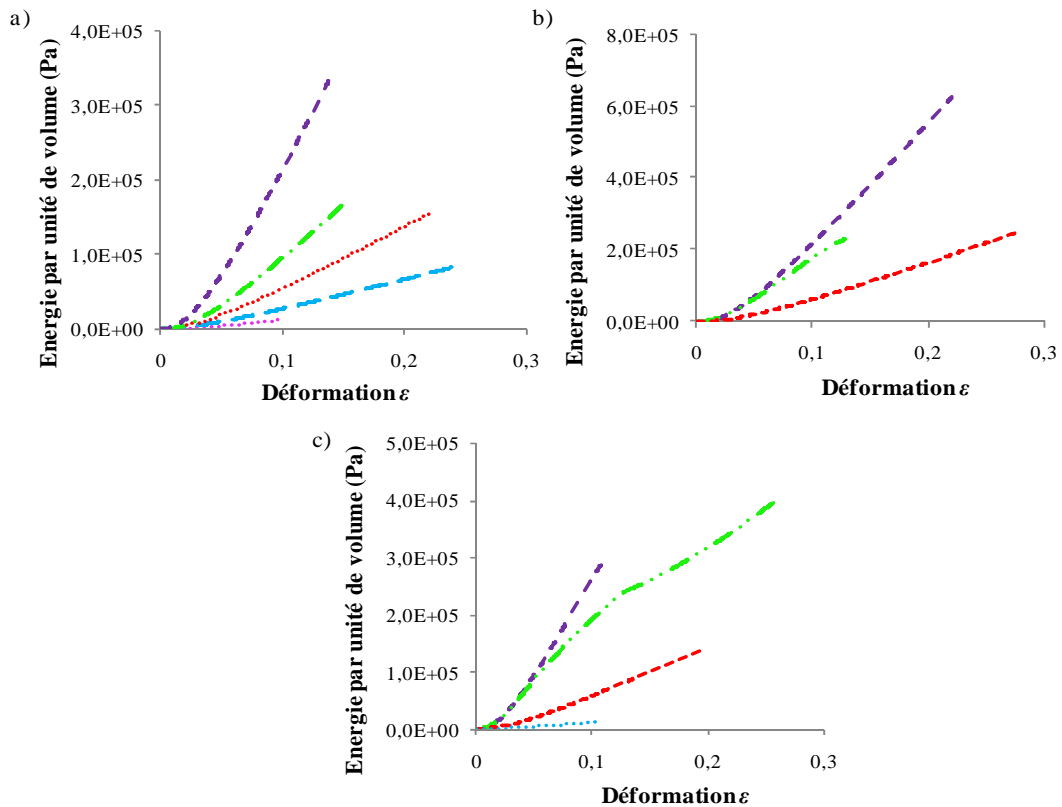


**Figure 4-II.11 :**

*Comparaison de l'énergie emmagasinée par unité de volume en fonction de la déformation pour des matériaux de fraction volumique de solide  $(1-\Phi)_{mousse} = 0,22$ , de matrice  $R = 0,35/0,65$  avec différentes tailles de cellules a) 2,8  $\mu\text{m}$  ; b) 6  $\mu\text{m}$  ; c) 8,8  $\mu\text{m}$  et d) 15  $\mu\text{m}$  pour les deux types de matrices  $R = 0,65/0,35$  (représentée en lignes fines  $\rightarrow$ ) et  $R = 0,35/0,65$  (correspondant aux traits pleins épais  $\rightarrow$ ).*

### 2.4- Effet de la fraction volumique

A même taille de cellules, les matériaux les plus poreux absorbent moins l'énergie que ceux contenant une quantité de solide plus élevée. Ainsi pour des matériaux de taille moyenne de cellules de  $8 \mu\text{m}$ , l'énergie absorbée est quatre fois plus importante pour ceux ayant une porosité de 74 % que pour ceux de porosité égale à 82 % (Figure 4-II.12a). Cette différence s'amointrit avec l'augmentation des diamètres des cellules des échantillons. Pour des matériaux avec  $\langle D_{cell} \rangle = 8,8 \mu\text{m}$ , à 15 % de déformation, l'énergie emmagasinée est de  $3.10^5 \text{ J.m}^{-3}$  pour les matériaux avec 74 % de porosité et seulement de  $1.10^5 \text{ J.m}^{-3}$  pour ceux ayant une porosité de 82 % (Figure 4-II.12b).



**Figure 4-II.12 :**

Évolution de l'énergie emmagasinée par unité de volume en fonction de la déformation pour des matériaux de différentes tailles de cellules a)  $8 \mu\text{m}$  ; b)  $8,8 \mu\text{m}$  ; c)  $14 \mu\text{m}$  et de porosités variables (--) 74 % ; (-.-) 78 % ; (···) 82 % ; (---) 87 % ; (-.-.-) 91 % et composées de la matrice  $R = 0,35/0,65$ .



## 2.5- Modèles proposés

Gibson et Ashby définissent l'énergie élastique stockée  $W$  dans le domaine élastique comme suit :

$$W = \frac{1}{2} \frac{\sigma_{el}^{*2}}{E^*} \quad (\text{éq. 4-II.3})$$

Nous souhaitons comparer les valeurs des énergies stockées pour chaque modèle en fonction de la taille des cellules des matériaux et de la fraction volumique de solide.

Rappelons brièvement les équations des modules de compression pour chaque modèle.

Tout d'abord, Gibson et Ashby écrivent que le module d'Young est proportionnel au carré de la densité des mousses solides :

$$E^* = C_1 E_S (1 - \Phi_{mousse})^2 \quad (\text{éq. 4-II.4})$$

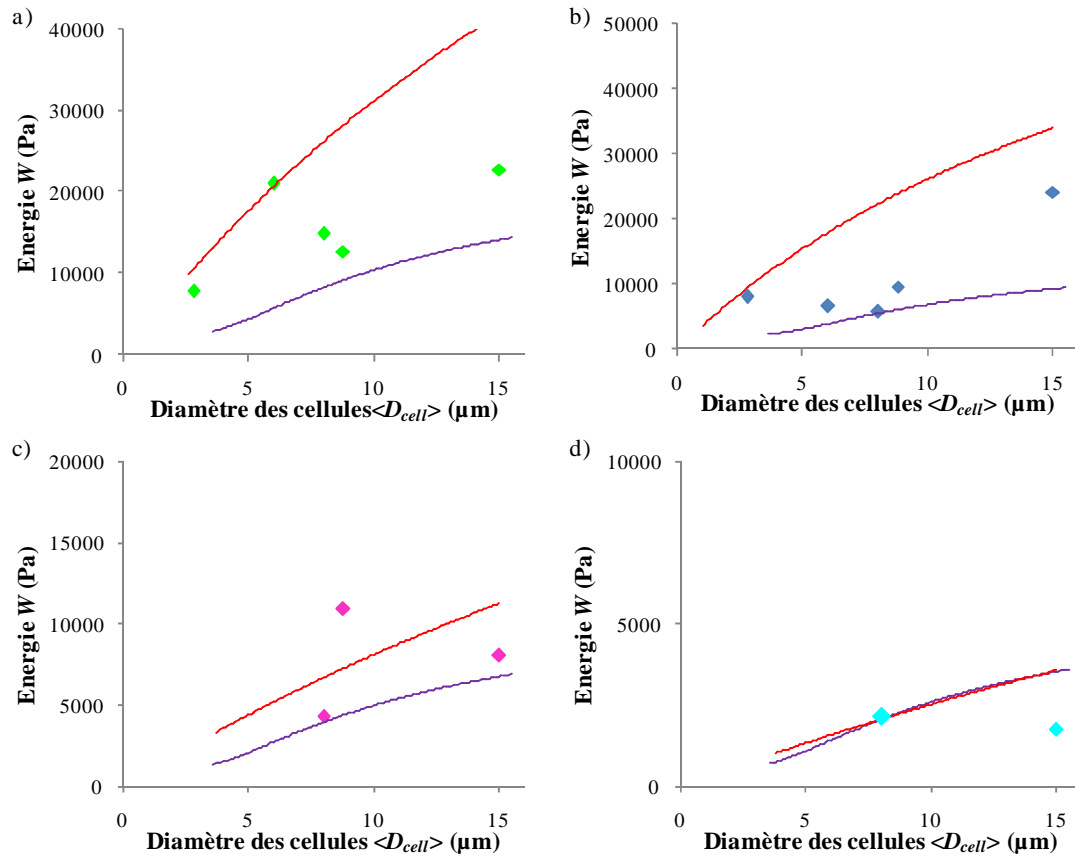
Dans le modèle macroscopique que nous avons développé, la dépendance du module d'Young avec la taille des cellules et la fraction volumique de solide s'écrit :

$$E^* = C_1 \frac{(1 - \phi_{mousse})^3 D_{cell} E_{surf} E_{vol}}{6\delta \phi_{mousse} (E_{vol} - E_{surf}) + (1 - \phi_{mousse}) D_g E_{surf}} \quad (\text{éq. 4-II.5})$$

Le modèle analytique prévoit également une dépendance module d'Young avec le diamètre des cellules et la densité ;

$$E^* = C_1 (1 - \Phi)^2 E_{surf} \left\{ \left[ 1 - \left( 1 - \frac{2\delta}{0,18D_{cell}} \right)^4 \right] + \frac{E_{vol}}{E_{surf}} \left( 1 - \frac{2\delta}{0,18D_{cell}} \right)^4 \right\} \quad (\text{éq. 4-II.6})$$

En insérant les  $\sigma_{el}^*$  obtenues pour chacun des deux modèles (équations (4-I.7) et (4-I.8) et en fixant la valeur de la constante  $C_I$  à 1, nous pouvons comparer les valeurs expérimentales de l'énergie stockée par unité de volume avec ces expressions. L'énergie augmente avec l'augmentation du diamètre des cellules des matériaux (Figure 4-II.13). Cette augmentation dépend néanmoins de la porosité des matériaux et l'influence de la taille des cellules diminue lorsque les matériaux sont très peu denses.

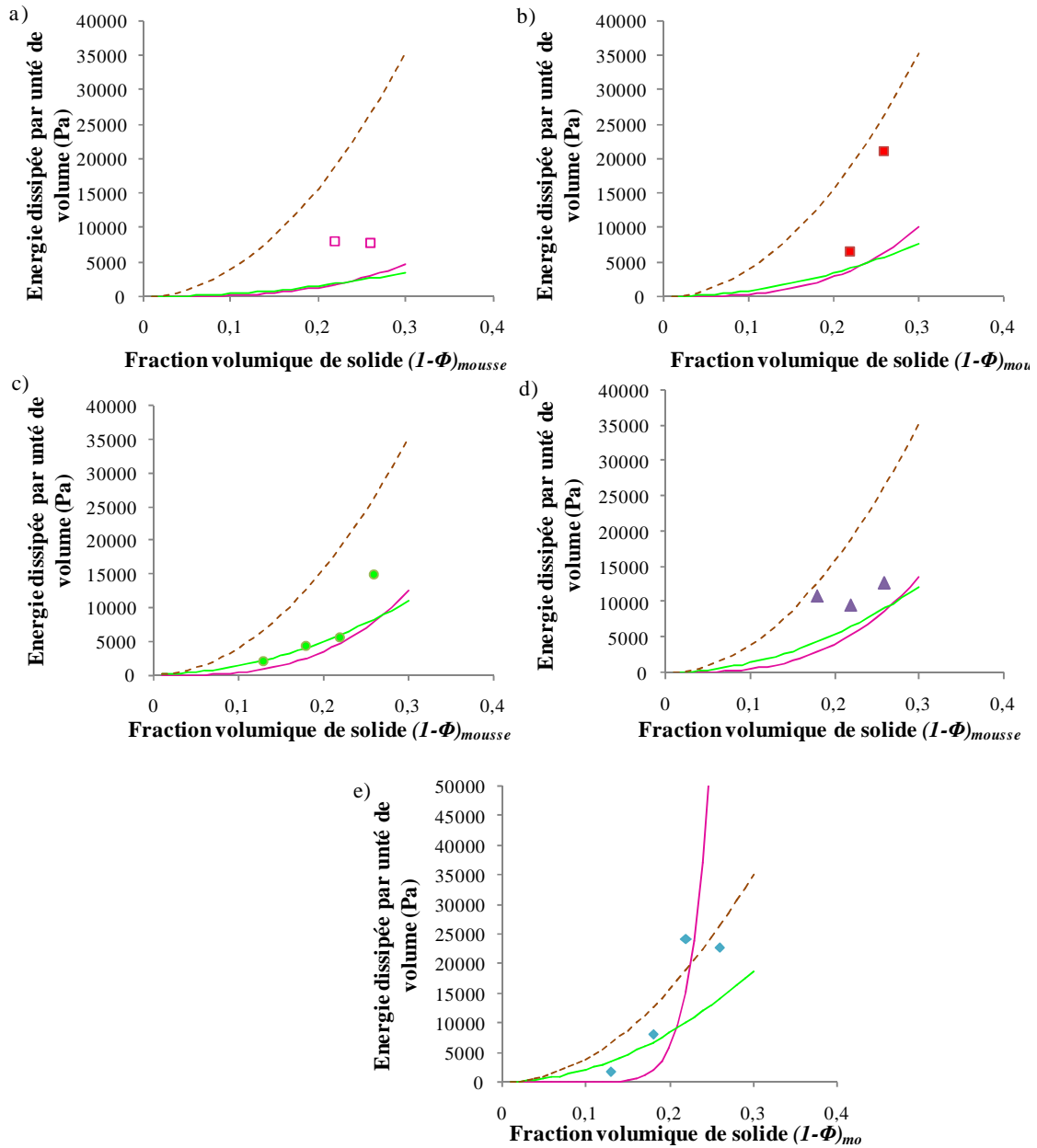


**Figure 4-II.13 :**

*Evolution de l'énergie dissipée par unité de volume  $W$  en fonction de la taille des cellules des matériaux de matrice  $R = 0,35/0,65$  à densités variables de : a) 74 % ; b) 78 % ; c) 82 % et d) 87 %.*

*Les courbes continues symbolisent le modèle (—) macroscopique et (—) analytique.*

D'autre part, l'énergie stockée par unité de volume diminue avec l'augmentation de la porosité dans les matériaux (Figure 4-II.14).



**Figure 4-II.14 :**

Energie dissipée par unité de volume  $W$  en fonction de la taille des cellules des matériaux de matrice  $R = 0,35/0,65$  à densités variables de : a)  $2,8 \mu\text{m}$  ; b)  $6 \mu\text{m}$  ; c)  $8 \mu\text{m}$  ; d)  $8,8 \mu\text{m}$  et e)  $15 \mu\text{m}$ .

La courbe discontinue (--) représente la théorie de Gibson et d'Ashby.

Les courbes continues symbolisent le modèle (—) macroscopique et (—) analytique.

### III- Conclusion

Pour l'ensemble des mousses synthétisées, le domaine élastique s'étend jusqu'à une déformation de l'ordre de 2 % indépendamment de la taille des cellules ou de la fraction de solide. Au-delà de cette déformation, elles se comportent comme des élastomères même lorsque les taux de réticulation sont élevés. Les mousses se déforment par flambage des parois verticales.

Plusieurs paramètres influencent le comportement mécanique non linéaire des matériaux :

- Selon la matrice, ils sont plus ou moins fragiles. Les matériaux les plus réticulés sont les plus fragiles et cassent à des déformations de plus en plus petites quand la taille des cellules augmente.

- La rupture se produit à déformation constante mais pour des contraintes d'autant plus élevées que le taux de solide augmente.

- Enfin, l'énergie emmagasinée par unité de volume augmente, d'une part, avec la taille des cellules et, d'autre part, avec la fraction de solide des matériaux.

De façon générale, les deux modèles développés permettent de rendre compte des évolutions des grandeurs mécaniques mesurées avec la taille des cellules des matériaux.

## **Chapitre 5 :**

# **Formulation et caractérisation des mousses contenant un plastifiant**

## Sommaire

Introduction .....	166
I- Formulation des émulsions et des matériaux .....	166
II- Comportement mécanique sous compression .....	167
1- Comportement linéaire.....	168
2- Etude de la structure.....	171
3- L'énergie absorbée.....	173
III- Conclusion .....	174

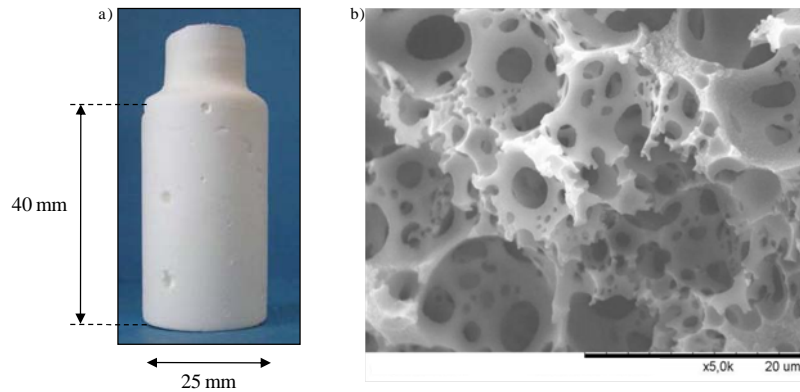
## Introduction

Un plastifiant est une molécule ou un oligomère ajouté aux formulations de différents types de matériaux pour les rendre plus flexibles, plus résistants, plus résilients et/ou plus faciles à manipuler. Il abaisse la température de transition vitreuse du matériau final en s'insérant entre les chaînes macromoléculaires et en remplaçant une partie des interactions polymère-polymère par des interactions polymère-plastifiant. La température de transition vitreuse, notée  $T_g$ , correspond à l'intervalle de température à travers laquelle le matériau passe d'un état vitreux à un état caoutchouteux. Lorsque la température de travail est très inférieure à la  $T_g$ , les mouvements de segments de chaînes macromoléculaires sont limités. Ce chapitre est dédié à l'étude des émulsions et aux caractérisations structurale et mécanique des matériaux formulés avec un plastifiant. L'ajout d'un plastifiant dans nos matériaux permet d'obtenir des propriétés mécaniques modulables. Le plastifiant utilisé est le 2-éthylhexyl acrylate, noté ACRYL dans la suite du manuscrit.

## I- Formulation des émulsions et des matériaux

Les émulsions utilisées dans ce chapitre sont obtenues par dilution de l'émulsion mère ( $\Phi_{émulsion} = 90 \%$ ,  $\langle D_g \rangle = 7 \mu\text{m}$  et  $R = 0,35/0,65$ ) avec la phase organique contenant différentes quantités d'acrylate (Tableau 2-I.2 du chapitre 2). La taille des gouttes n'est pas modifiée par la dilution et la fraction volumique est fixée à 75 %. Ainsi, le taux d'acrylate est varié de 0 à 50 % volumique. Au-delà de cette concentration, les matériaux s'effondrent macroscopiquement, rendant leur usinage difficile.

Il s'agit d'étudier l'effet de la concentration en plastifiant à taille de cellules constante de 8  $\mu\text{m}$ , à fraction de solide fixée à 22 % et pour un rapport réticulant/monomère  $R = 0,35/0,65$ . Un matériau contenant 30 % d'acrylate est présenté sur la figure 5-I.1.

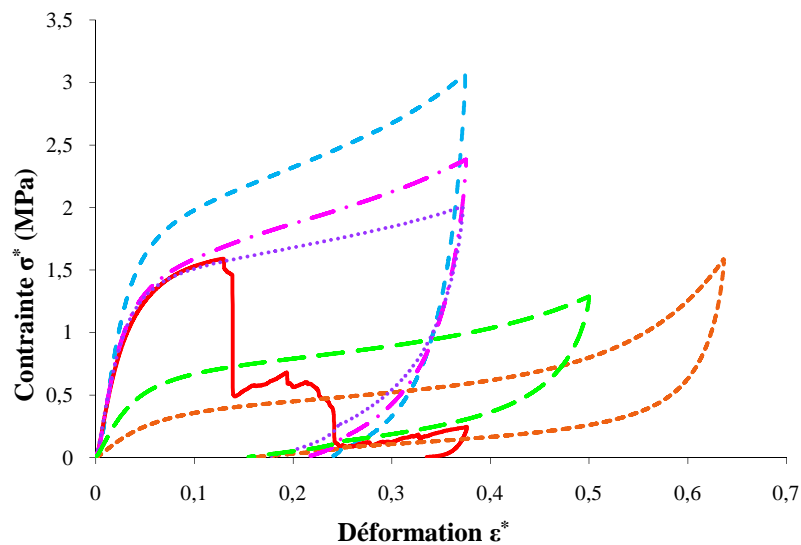


**Figure 5-I.1 :**

a) Photographie d'un matériau contenant 30 % d'acrylate ( $\langle D_{cell} \rangle = 8 \mu m$ ,  $(1-\Phi)_{mousse} = 0,22$  et  $R = 0,35/0,65$ ) ; b) Cliché de microscopie électronique à balayage du-dit matériau.

## II- Comportement mécanique sous compression

Les matériaux composés de différents taux d'acrylate ont été testés mécaniquement. Leur comportement sous compression sont reportés sur la figure 5-II.1.



**Figure 5-II.1 :**

Courbes contrainte/déformation des matériaux à porosité constante  $\Phi_{mousse} = 78 \%$ , de matrice  $R = 0,35/0,65$  et à taille de cellules fixée  $\langle D_{cell} \rangle = 8 \mu m$  pour différents pourcentages de plastifiant (—) 0 % ; (---) 10 % ; (-.-) 20 % ; (···) 30 % ; (-.-) 40 % et (-.-) 50 %.

L'ajout d'acrylate empêche le matériau de se rompre aux déformations appliquées. En effet, sur la figure 5-II.1, seul le matériau qui n'était pas élaboré avec du plastifiant casse lors de la compression.



De plus, l'acrylate semble influencer :

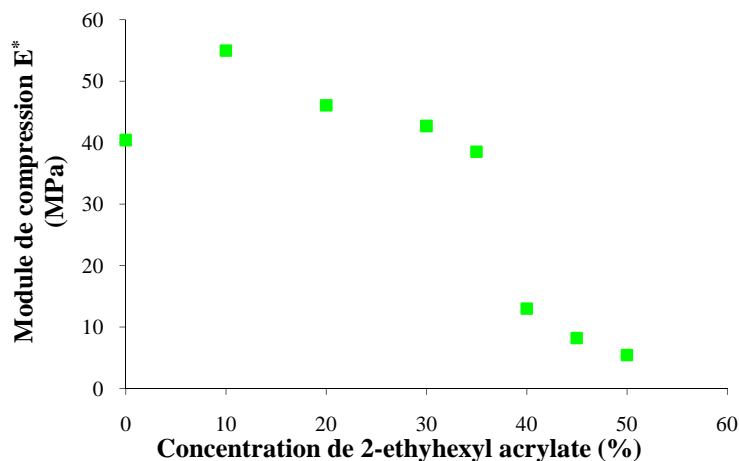
- le module d'Young ;
- la contrainte seuil d'élasticité ;
- l'extension du plateau ;
- la densification.

Ces analyses sont détaillées plus loin.

### 1- Comportement linéaire

#### - Module d'Young

Le module de compression des mousses solides dépend de la concentration d'acrylate (Figure 5-IV.1). Nous pouvons distinguer deux régimes. Pour des teneurs en acrylate inférieures à environ 35 %, le module de compression est quasiment constant tandis que nous observons une chute brutale du module pour des concentrations supérieures à 35 % d'acrylate.

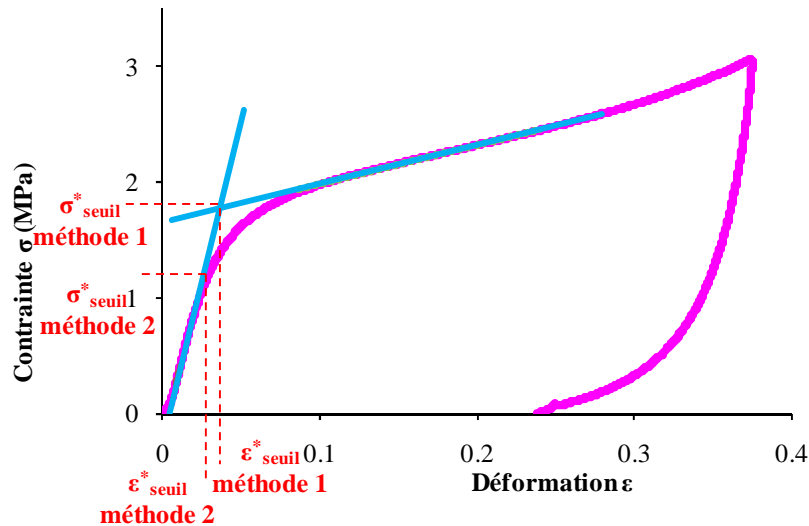


**Figure 5-IV.1 :**

*Module de compression en fonction de la concentration de plastifiant pour des matériaux de  $\langle D_{cell} \rangle = 8 \mu m$ ,  $R = 0,35/0,65$  et  $(1-\Phi)_{mousse} = 78 \%$ .*

#### -Limite de la linéarité

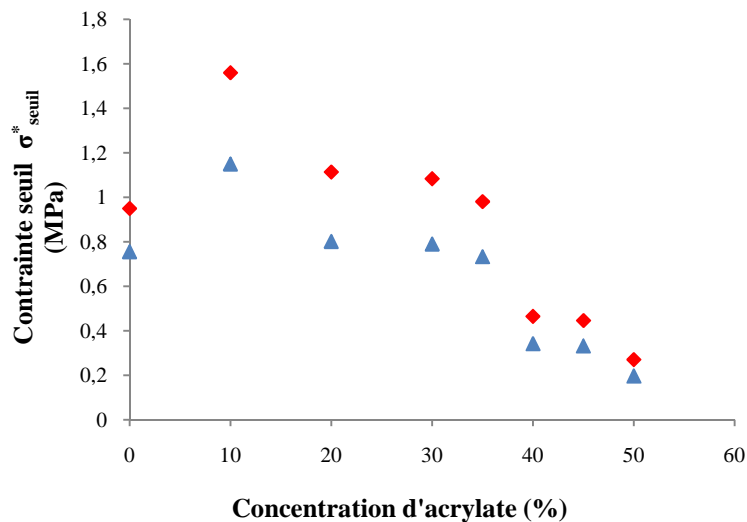
De la même manière que précédemment, deux méthodes sont possibles (méthode 1 et méthode 2). Ces deux méthodes sont schématisées sur une courbe contrainte-déformation d'un matériau avec  $\langle D_{cell} \rangle = 8 \mu m$ ,  $R = 0,35/0,65$ ,  $(1-\Phi)_{mousse} = 0,13$  et  $C_{ACRYL} = 10 \%$  (Figure 5-IV.2).



**Figure 5-IV.2 :**

Exemple de la mesure de la contrainte seuil,  $\sigma^*_{seuil}$  et de la déformation seuil,  $\varepsilon^*_{seuil}$  sur une courbe contrainte-déformation d'un matériau ( $\langle D_{cell} \rangle = 8 \mu m$ ,  $R = 0,35/0,65$ ,  $(1-\Phi)_{mousse} = 0,13$  et  $C_{ACRYL} = 10 \%$ ) en fonction de la méthode utilisée (méthode 1 ou méthode 2).

Sur la figure 5-IV.3 sont reportées les données expérimentales de la contrainte seuil en fonction de la concentration de plastifiant suivant les deux méthodes.



**Figure 5-IV.3 :**

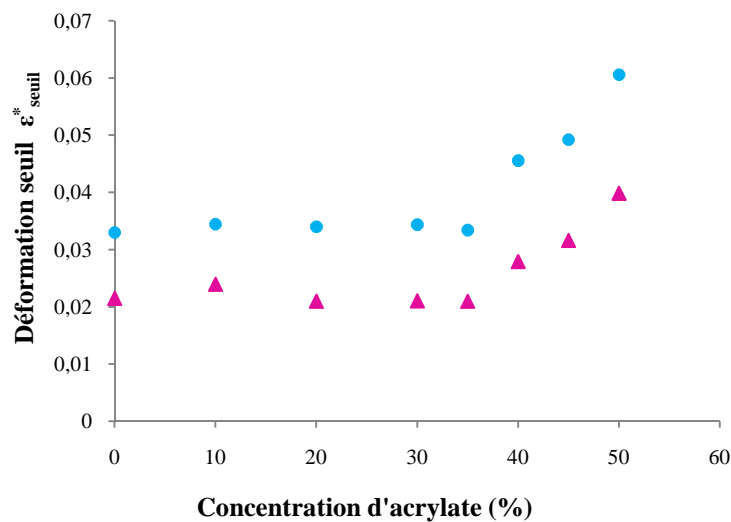
Courbes représentant les contraintes seuils en fonction de la concentration d'acrylate ( $\langle D_{cell} \rangle = 7 \mu m$ ,  $R = 0,35/0,65$ ,  $(1-\Phi)_{mousse} = 0,22$ ) mesurées par la méthode 1 (♦) et par la méthode 2 (▲).

Les deux méthodes aboutissent à des résultats semblables avec des valeurs inférieures de la contrainte seuil mesurées par la méthode 2 par rapport à la méthode 1.

La concentration d'acrylate a un effet sur la contrainte seuil. Celle-ci diminue avec l'augmentation de la concentration d'acrylate. D'après le graphique, deux zones distinctes sont visibles, caractérisées par deux tendances différentes. La contrainte seuil est constante pour des matériaux contenant un taux d'acrylate de 0 à 35 %. Une chute de la valeur de la contrainte seuil a lieu pour des teneurs supérieures à 35 %.

Les tendances sont les mêmes que pour le module d'Young.

La figure 5-IV.4 représentant la déformation seuil en fonction de la concentration en plastifiant permet de visualiser deux tendances distinctes.



**Figure 5-IV.4 :**

*Courbes représentant les déformations seuils en fonction de la concentration d'acrylate ( $\langle D_{cell} \rangle = 7 \mu m$ ,  $M_2$ ,  $(1-\Phi)_{mousse}=0,22$ ) mesurées pour la méthode 1 (●) et par la méthode 2 (▲).*

Les matériaux comportant de 0 à 35 % d'acrylate ont une déformation seuil constante de 3,5 %. Au-delà de ce taux, la déformation seuil augmente avec l'augmentation de la concentration en plastifiant. Une hypothèse possible pour le changement brutal de comportement des grandeurs mécaniques mesurées pourrait être que, sous l'effet de l'ajout de plastifiant, le comportement mécanique de la mousse passe du type élastomère au type élastique-plastique lorsque le taux de plastifiant dépasse 35%. Ces hypothèses peuvent se vérifier par l'aspect des cellules des mousses sur les images MEB.

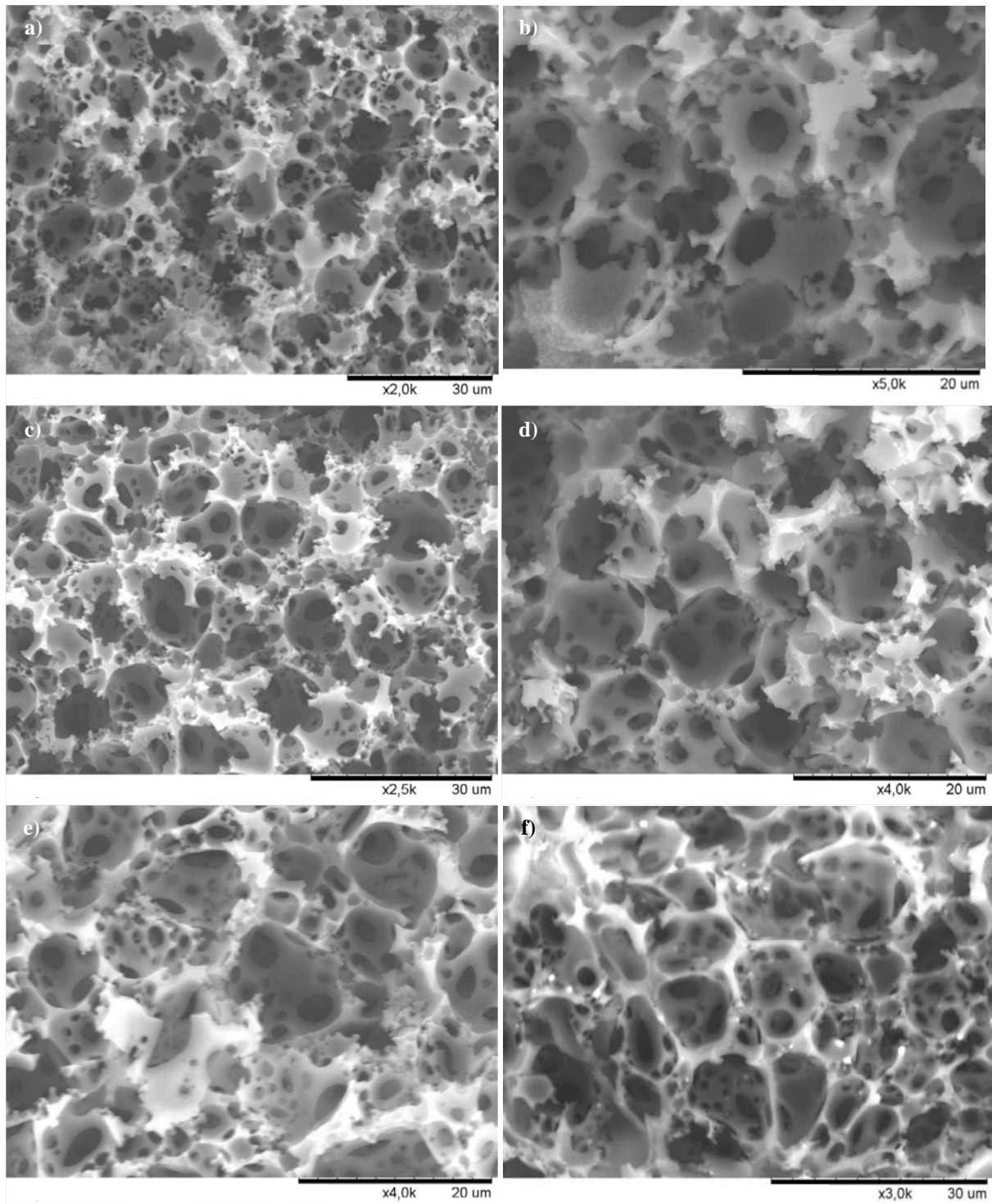
## 2- Etude de la structure

Puisque les matériaux contenant du plastifiant n'ont pas été détériorés de manière macroscopique lors des tests de compression mécanique, ils ont pu être observés par MET avant et après tests mécaniques afin de voir l'effet de la compression sur les cellules des matériaux. Ils ont en effet subi une déformation irréversible qui peut être détectée par la forme des cellules.

Les clichés de matériaux comportant différentes concentrations en acrylate, obtenus par MET, sont montrés sur la figure 5-III.1.

La quantité de plastifiant introduit dans les matériaux induit un changement de morphologie des cellules. En effet, les cellules des matériaux se déforment avec l'incorporation de taux progressive de plastifiant. Les cellules sphériques avec des concentrations en acrylate inférieure à 30 % (Figure 5-III.1a) prennent la forme d'une goutte d'eau partant d'une stalactite (forme de larme) au fur et à mesure de l'ajout de plastifiant dans les matériaux poreux (Figure 5-III.1c) pour être complètement déformées lorsque la concentration en acrylate atteint 50 % (Figure 5-III.1e).

Les clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) des matériaux avec une faible concentration en acrylate (ACRYL = 10%) semblent identiques avant et après les tests mécaniques et cela malgré une densification des matériaux lors de la compression mécanique. Les cellules restent sphériques, nous pouvons penser que ces matériaux adoptent un comportement de type élastomère. Nous retrouvons les quelques cellules initialement déformées après les tests mécaniques pour les matériaux avec 30 % d'acrylate. La structure des cellules en forme de larme des matériaux à taux élevé de plastifiant (ACRYL = 50 %) semble être aggravée par la compression mécanique. D'après les courbes de mécanique contrainte-déformation, les matériaux subissent tous une densification aux grandes déformations, responsable de l'écrasement des cellules des matériaux. Il semblerait alors que la déformation des cellules dans les matériaux comportant un taux de plastifiant élevé soit irréversible, contrairement à celle subie par les cellules des matériaux ayant peu d'acrylate. Ces matériaux semblent avoir un comportement de type plastique. Cependant, pour pouvoir conclure sans ambiguïté, les matériaux devraient être observés après une déformation égale à 0,2 par exemple car la déformation permanente des cellules pourraient résulter d'une densification plus marquée.



**Figure 5-III.1 :**

*Clichés obtenus par MEB des matériaux ( $\langle D_{cell} \rangle = 8 \mu\text{m}$ ,  $(1-\Phi)_{mousse} = 22 \%$ ,  $R = 0,35/0,65$ ) contenant différents taux d'acrylate de 10 % a) avant test mécanique et b) après test mécanique ; 30 % c) avant compression ; d) après compression ; 50 % e) avant test mécanique ; f) après test mécanique.*

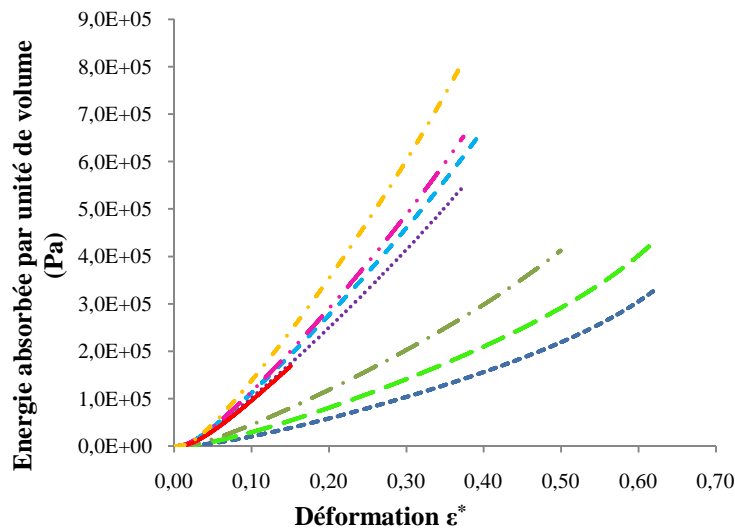
Il semblerait que la concentration de plastifiant détermine le type de comportement des matériaux. Ainsi, deux familles se distinguent : les matériaux avec des concentrations

d'acrylate de 0 à 35 % se comportent comme des élastomères, alors que les matériaux contenant au moins de 40 % d'acrylate sont de type élastique-plastique.

### 3- L'énergie absorbée

Aucun échantillon contenant de l'acrylate n'a cassé sous l'effet de la compression mécanique. En fonction des échantillons, l'énergie dissipée par unité de volume s'étend à des déformations plus ou moins grandes car nous avons compressé les échantillons à différents taux de déformations.

L'énergie stockée, par les matériaux par unité de volume, dépend fortement de la concentration en plastifiant des matériaux pour une énergie fixée. Plus la concentration est élevée, plus l'énergie dissipée est faible (Figure 5-IV.5).



**Figure 5-IV.5 :**

*Courbes représentant l'énergie dissipée par unité de volume en fonction de la déformation pour des matériaux de taille de cellules moyen  $\langle D_{cell} \rangle = 7 \mu\text{m}$  à  $(1-\Phi)_{mousse} = 0,22$  pour différents taux d'acrylate par rapport à la phase organique de (—) 0 % ; (-.-) 10 % ; (-.-.-) 20% ; (-.-) 30 % ; (... ) 35 % ; (-.-) 40 % ; (-) 45 % et (-.-) 50 %.*

Le cas particulier des matériaux sans plastifiant échappe à cette tendance. En effet, ils se comportent comme les matériaux contenant 35 % d'acrylate.

De la même manière que précédemment, nous trouvons deux comportements différents mis en évidence par les deux faisceaux de courbes visibles sur la figure 5-IV.5. L'énergie est gouvernée par différents paramètres : le module d'Young et la contrainte plateau. Lorsque la concentration d'acrylate augmente dans le premier faisceau de courbes (10

$\% \leq C_{ACRYL} \leq 35 \%$ ), le module est quasiment constant, la variation d'énergie est donnée par la contrainte plateau qui diminue entre 10 et 35 % (Figure 5-II.1). Dans le second faisceau de courbes, le module et la contrainte plateau diminuent, résultant en une diminution de l'énergie.

### III- Conclusion

L'incorporation d'un plastifiant dans un matériau initialement élastique-fragile permet d'éliminer le phénomène de rupture du matériau et donc d'améliorer la capacité du matériau à emmagasiner l'énergie de compression. Les matériaux ne cassent pas sous l'effet de la compression mécanique, l'incorporation d'acrylate permet donc de repousser la limite de rupture des matériaux. Ces matériaux sont ductiles (et non plus fragiles comme ce qui est le cas des matériaux fabriquées dans le chapitre 3).

Nos mesures mettent en évidence une transition de comportement qui apparaît lorsque le taux d'acrylate excède 35%. L'ensemble des données confirment en effet la présence de deux régimes de comportement. Les observations de MEB mettent, par ailleurs, en évidence un changement de structure du matériau dans lequel les cavités passent d'une forme sphérique à faible concentration à une forme plus ovale, de type sphérique déformée, aux plus hauts taux d'acrylates.

# Conclusion générale



Le contrôle des émulsions initiales a permis de produire des polyHIPEs modèles à cellules ouvertes de polystyrène réticulé. Ainsi, nous avons montré que les cellules des mousses solides est l’empreinte des gouttes des émulsions dont les mousses sont issues. Par ailleurs, nous avons également montré que la taille moyenne des interconnexions entre cellules était égale au rayon des films de contact entre gouttes comprimées de l’émulsion de départ.

L’étude de différents paramètres (taille des cellules, fraction volumique de solide et composition de la matrice) sur le comportement mécanique a mis en évidence une dépendance des propriétés mécaniques avec la structure des matériaux (taille des pores et porosité) différente de celle prévue par le modèle de Gibson et d’Ashby. En effet, une influence de la taille des cellules sur le module d’Young a été observée. En outre, expérimentalement, le module d’Young ne varie pas de la même manière que décrite par le modèle de mécanique. L’observation des matériaux par microscopie électronique en transmission et l’utilisation d’une technique d’analyse d’image montre l’existence d’une hétérogénéité des parois du matériau. Cette hétérogénéité résulte, au moins en partie, de la présence d’un excès de tensio-actif dans la phase continue des émulsions initiales. Par ailleurs, nous montrons également que le tensio-actif est également à l’origine d’une porosité additionnelle, d’échelle nanométrique, dans les parois de la mousse.

Deux modèles s’inspirant de celui de Gibson et d’Ashby ont été proposés pour tenir compte de cette hétérogénéité et décrire la dépendance du module d’Young avec la taille des cellules. Il semblerait que le module d’Young des mousses est régi par l’existence de deux modules d’Young différents, l’un caractérisant une zone proche de l’interface initiale entre la phase dispersée et la phase continue et s’étendant sur une épaisseur de l’ordre de 210 nm et l’autre caractérisant le cœur de la paroi. Cette différence de module pourrait être due à la différence de longueur des chaînes obtenues après polymérisation suivant la distance à l’interface air-polymère. Enfin, ces modèles permettent de privilégier l’hypothèse que la déformation élastique des mousses solides est liée à une flexion des parois du matériau dans la direction perpendiculaire à celle de la compression.

L’analyse mécanique dans le domaine non linéaire a montré que les propriétés mécaniques des matériaux sont liées à la composition de leur phase solide. Ainsi, les matériaux les plus réticulés adoptent un comportement élastique-fragile alors que les

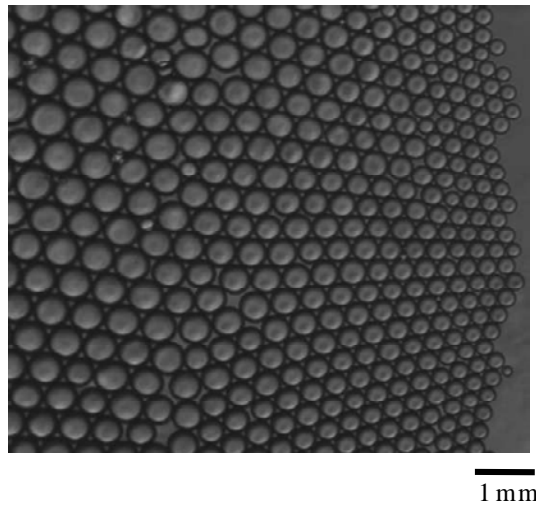
matériaux contenant moins de points de réticulation sont semblables à des élastomères fragiles. Enfin, l'ajout d'un plastifiant module les propriétés structurales et mécaniques des mousses solides qui présentent un plateau suivi d'une densification lors de la compression mécanique. Deux comportements différents se distinguent en fonction de la concentration d'acrylate dans le système : nous pouvons obtenir un matériau avec un comportement de type élastomère ( $C_{ACRYL} < 30 \%$ ) ou avec un comportement de type élastique-plastique ( $C_{ACRYL} > 30 \%$ ). Par ailleurs, nos expériences mettent également en évidence que l'énergie stockée par unité de volume du matériau est dominée par la valeur du module d'Young plutôt que par l'étendue du plateau observé sur les courbes contrainte-déformation.

Cette étude a permis de dégager les tendances des différents paramètres sur la structure et les propriétés mécaniques. Il serait maintenant intéressant de confirmer ces résultats sur des matériaux variés et d'élargir la gamme de porosité des polyHIPEs en diminuant la fraction volumique de la phase dispersée des émulsions initiales. Selon l'état de dispersion de des émulsions initiales, des matériaux à porosité ouverte ou fermée pourraient être obtenus.

De nombreuses perspectives, en termes de réalisation de matériaux originaux, peuvent être proposées comme suite de nos travaux, ce qui permettrait, entre autre, d'établir des lois expérimentales indépendantes des systèmes et de leur chimie.

Nous avons ainsi réalisé une étude préliminaire sur différents types d'émulsions :

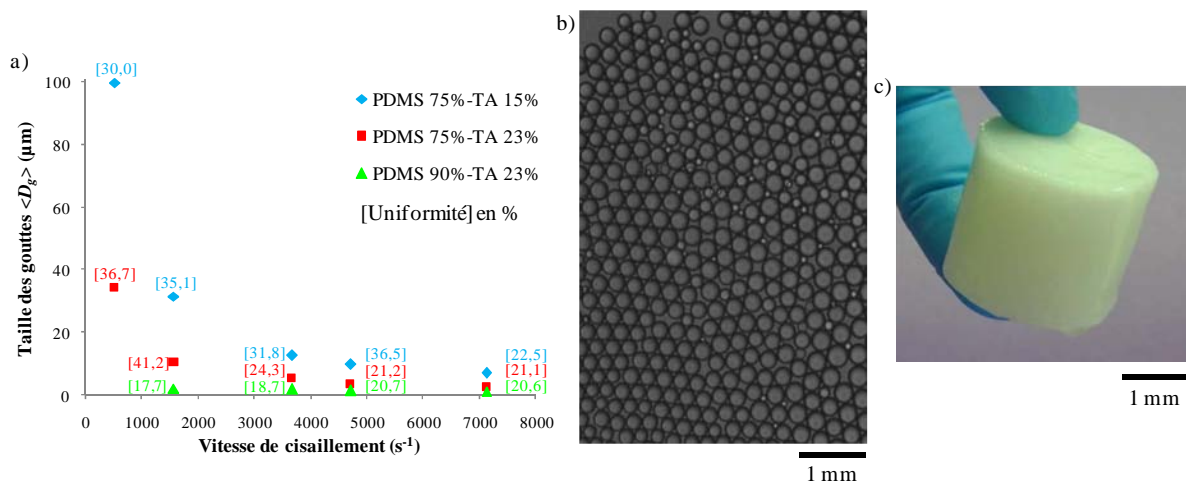
Des émulsions à base d'acide acrylique (A.A.) ont été élaborées <sup>1</sup>. Le cliché de microscopie optique montre que ce type d'émulsion permet d'obtenir des tailles de gouttes monodisperses avec des distributions de tailles très resserrées.



**Figure 1 :**

*Cliché d'une émulsion d'acide acrylique, obtenue par microscopie optique.*

En collaboration avec H. Deleuze <sup>2</sup>, nous avons également formulé des émulsions directes avec un autre monomère, le 1-vinyl-1,2,4-triazole (V.T.). En variant le gradient de vitesse, nous avons pu aisément varier la taille des gouttes (figure 2a).



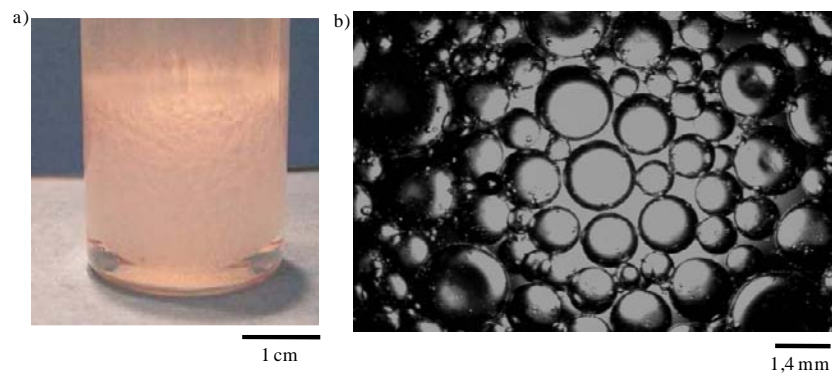
**Figure 2 :**

- a) *Évolution de la taille des gouttes des émulsions en fonction du gradient de vitesse ;*
- b) *Cliché d'une émulsion obtenue par microscopie optique ;*
- c) *Obtention d'un matériau provenant de la polymérisation du V.T.*

Cependant, les huiles conduisant à des distributions étroites sont trop visqueuses pour être facilement évacuées lors des étapes de lavage.

Par ailleurs, le tensio-actif semblant être à l'origine de la porosité dans le cœur des parois des matériaux, nous pouvons envisager de nous en affranchir en utilisant des émulsions de Pickering. Celles-ci sont stabilisées par des particules solides (Figure 3). À cause de l'ancrage irréversible des particules à l'interface, il est possible de produire des émulsions de taille calibrée par le processus de coalescence limitée. Ce type d'émulsion donne également accès à une très large gamme de taille des gouttes (entre le micron et le millimètre). Cette stratégie devrait également conduire à des tailles de cellules variant dans les mêmes limites. Nous avons d'ores et déjà exploré quelques pistes.

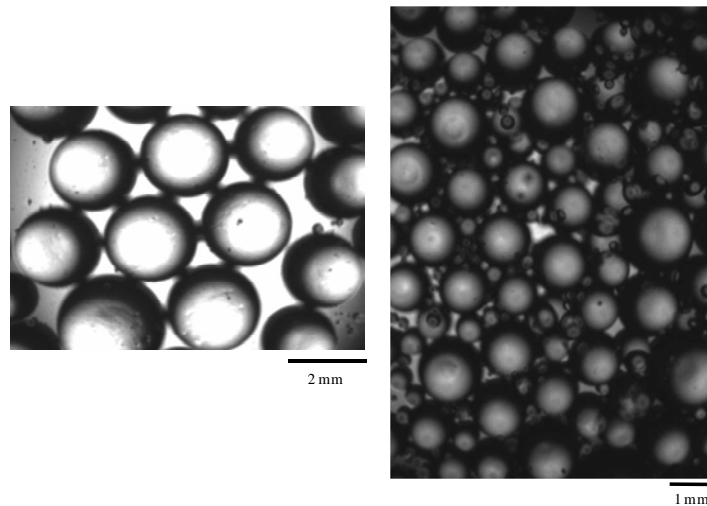
Pour fabriquer ce type de systèmes, différentes particules peuvent être envisagées, comme des particules de silice fonctionnalisées en surface pour leur conférer un mouillage partiel par les deux fluides.



**Figure 3 :**

- a) Photographie d'une émulsion de Pickering stabilisée par des particules de silice ;  
b) Cliché de l'émulsion, obtenue par microscopie optique.

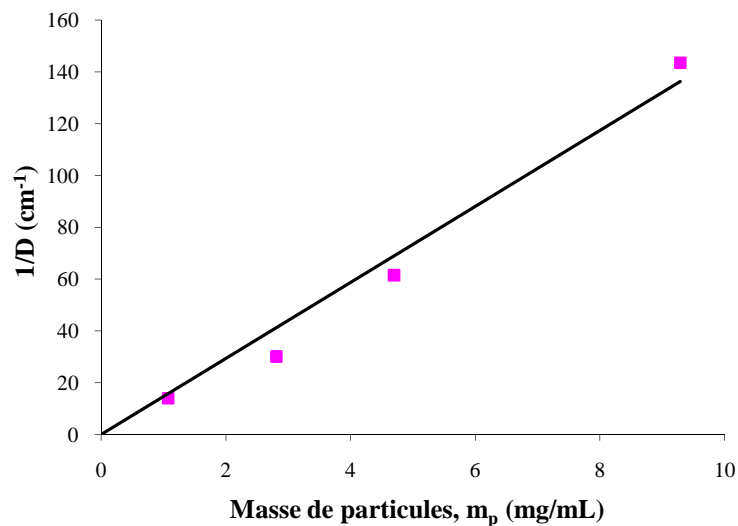
Les émulsions obtenues se déstabilisent lors de la mise en présence avec l'AIBN (amorceur soluble dans la phase continue) ou alors la phase continue ne polymérise que partiellement lorsque nous utilisons du KPS (amorceur soluble dans la phase dispersée).



**Figure 4 :**

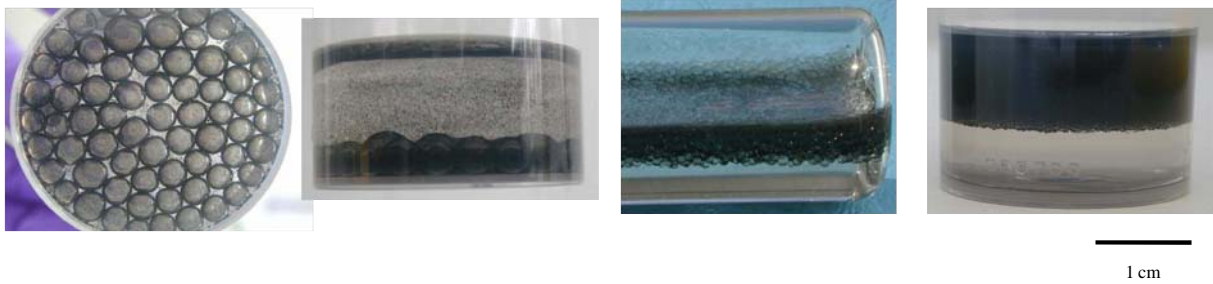
*Clichés des émulsions de Pickering, obtenus par microscopie optique.*

Les nanotubes de carbons (NTC) peuvent également s'adsorber à l'interface. Lorsqu'ils sont fonctionnalisés, les NTC permettent d'obtenir des émulsions inverses par un procédé de coalescence limitée comme cela est présenté sur la figure 5 où l'inverse de la taille des gouttes est reporté en fonction de la masse de NTC incorporée. La gamme de taille accessible s'étend de 50 à 700  $\mu\text{m}$ . La figure 6 présente un panel de différentes émulsions ainsi obtenues.



**Figure 5 :**

*Diagramme de coalescence limitée des émulsions de Pickering stabilisées par des NTC.*



**Figure 6 :**

*Exemple de l'obtention de différentes tailles de gouttes.*

Ces NTC peuvent également être incorporés dans la phase continue pour agir en tant que charges et modifier ainsi les propriétés mécaniques et électriques des mousses.

La stratégie proposée dans cette étude peut se généraliser à l'élaboration de matériaux fonctionnels variés et à la détermination de l'influence de différents paramètres sur des propriétés d'origines diverses comme les propriétés électriques, optiques...

## Références

1. Krajnc, P.; Štefanec, D.; Pulko, I., *Macromolecular Rapid Communications* **2005**, 26, (16), 1289-1293.
2. Audouin, F.; Birot, M.; Pasquinet, E.; Besnard, O.; Palmas, P.; Poullain, D.; Deleuze, H., *Macromolecules* **2011**, 44, (12), 4879-4886.

## Résumé :

Des mousses de polymères modèles sont élaborées à partir d'émulsions afin d'en étudier les propriétés. De telles mousses sont intéressantes dans des applications variées d'amortisseurs (sécurité passive), de filtres ou d'isolation. Les objectifs de cette étude sont de comprendre l'origine des propriétés mécaniques des mousses et d'identifier les paramètres structuraux les plus pertinents. Pour cela, la première étape consiste en la fabrication de mousses de morphologies contrôlées à partir d'émulsions monodisperses très concentrées. Par polymérisation de la phase continue des émulsions, des mousses solides modèles à taille de cellules contrôlées et de porosité ouverte sont obtenues. Ensuite la structure de ces matériaux poreux est analysée et comparée à celle des émulsions initiales. Enfin, ces mousses sont caractérisées mécaniquement en compression. Nous présentons les résultats obtenus en variant de manière contrôlée la taille des pores et leur fraction volumique et les confrontons aux modèles existants.

*Mots clefs : Emulsion calibrée, polymérisation, matériaux poreux, compression mécanique.*

## Abstract:

Polymer foams are cellular materials commonly used for safety applications in many industrial sectors (aeronautic, passive safety, gears...). To even improve their performances, the link between their structural parameters (cell sizes, density...) and their mechanical behaviour should be better understood and modelled. A way of producing such foams is to polymerize the continuous phase of highly concentrated emulsions. The advantage of such an emulsion-based strategy is that it becomes possible to take advantage of the good control over emulsion parameters (drop size, dispersed phase volume fraction, continuous phase composition) to elaborate model foams with cells and pores having narrow size distributions. The production of model foams makes it possible to determine independently the influence of each parameter on the compression modulus and to compare the results with existing models.

*Keys works: Calibrated emulsion, polymerization, porous materials, mechanical compression.*