



Synthèse de polymères poreux à base de PEG-DA par voie microfluidique et pour une application en tant qu'isolant acoustique

Alexandre Turani-I-Belloto

► To cite this version:

Alexandre Turani-I-Belloto. Synthèse de polymères poreux à base de PEG-DA par voie microfluidique et pour une application en tant qu'isolant acoustique. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université de Bordeaux, 2018. Français. NNT : 2018BORD0189 . tel-01949717

HAL Id: tel-01949717

<https://theses.hal.science/tel-01949717>

Submitted on 10 Dec 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse

pour obtenir le grade de docteur délivré par

L'Université de Bordeaux

École doctorale des Sciences Chimiques

Spécialité : Chimie Physique

Synthèse de polymères poreux à base de PEG-DA par voie microfluidique et pour une application en tant qu'isolant acoustique

présentée et soutenue publiquement par

Alexandre Turani-I-Belloto

le 19 Octobre 2018

Directeur de thèse : **Jacques Leng**

Jury

M. Philippe Barois,	Directeur de Recherche CNRS, CRPP	Président du jury
Mme. Fabienne Gauffre,	Directrice de Recherche CNRS,	Rapportrice
Mme. Anniina Salonen,	Maître de Conférences CNRS, LPS	Rapportrice
M. Patrick Maestro,	Directeur Scientifique, Solvay	Examineur
M. Marco Faustini,	Maître de Conférences, UPMC	Examineur

**Laboratoire du Futur - UMR 5258
178, Avenue du Dr. Schweitzer, 33600 PESSAC**

Remerciements

Réaliser une thèse est une réussite personnelle mais cette réussite serait impossible sans les rencontres et les discussions de tous les jours. Les collaborations et la bonne entente au quotidien sont primordiales. Je vais donc ici essayer de remercier toutes les personnes qui m'ont soutenu et amené à cette réussite. J'espère n'oublier personne au moment où j'écris ces lignes.

J'aimerais commencer par remercier le jury de ma thèse pour avoir bien voulu juger mon travail et pour avoir pris le temps de le faire. Merci, tout d'abord, aux rapportrices, Mmes Fabienne GAUFFRE et Anniina SALONEN. Leurs critiques et remarques sur mon travail ont été très constructives et m'ont permis d'avoir une vision différente sur certains points. Merci, également, aux examinateurs, M. Marco FAUSTINI et Patrick MAESTRO. Leurs questions pointilleuses ont toujours été bien à propos et m'ont permis de jongler entre les mondes académique et industriel. Pour finir, j'aimerais remercier le président de ce jury, M. Philippe BAROIS. Cette rencontre restera pour moi le tournant dans ma carrière professionnelle. J'ai eu la chance de pouvoir travailler avec lui il y a quelques années de cela, et être jugé par lui pour ma thèse a été un grand honneur.

Maintenant, il est temps pour moi de remercier toutes les personnes que j'ai rencontré au cours de ces trois années de thèse. Ces travaux ayant été réalisés au Laboratoire du Futur à Pessac, je vais commencer par remercier le personnel Solvay. Merci aux directeurs successifs que j'ai pu rencontrer, M. Paul DESCHRIJVER, Patrick MAESTRO et Kazuhiko YOKOTA. Merci à eux pour m'avoir bien intégré au laboratoire et pour leur proximité. J'aimerais également remercier tous les gens que j'ai pu croiser dans les laboratoires pendant ces trois années d'expériences, surtout les personnes des laboratoires Fresnel, Hansen, Poiseuille, Lavoisier et Reynolds. Les discussions et la bonne ambiance étaient de rigueur et c'était un bonheur de travailler dans ce cadre. Je ne pourrais citer toutes les personnes tellement il y en a mais le cœur y est. Je me souviendrai à vie des bons moments tels que les repas de Noël, les barbecues l'été (même si le temps n'a pas été clément cette année!) et, bien sûr, cette journée team building d'octobre 2017 sur la Garonne. J'oublierai pas ce barbecue pendant l'Euro 2016 avec cette victoire surprise du Pays de Galles sur la Belgique. Je n'oublierai pas le tournoi de pronostiques biannuel du laboratoire ni les tournois de futsal. Que de bons souvenirs gravés à jamais.

J'aimerais faire un remerciement tout particulier aux personnes de l'administration et de l'accueil qui m'ont facilité la vie dans toutes mes démarches. Merci à Claire, Guilaine, Christiane, Hélène ainsi que Nathalie, Jean et Céline pour leur aide.

Pendant cette thèse, j'ai été rattaché à l'équipe UMR du laboratoire. J'aimerais remercier son directeur Pierre G. pour sa proximité et pour les discussions autour de la machine à café. Il m'a proposé beaucoup de solutions lorsque mes travaux étaient au ralenti. Je le remercie pour tous ses bons conseils. Merci, également, aux personnes rat-

tachées à l'UMR : Jean-Baptiste, Guillaume, Emmanuel et Pierre L.. Leurs aides ont été importantes pour chacun des domaines dans lesquels j'ai travaillé.

Mes remerciements vont maintenant à mon directeur de thèse Jacques LENG. Sans lui, je n'aurais pu réussir ce travail. Je m'estime chanceux d'avoir pu travailler avec lui. Ses connaissances que ce soit en chimie ou en physique sont impressionnantes et j'ai gagné énormément en expérience à ses côtés. Ces trois ans de travail furent un réel plaisir, toujours dans la bonne humeur. Je me revois à mon arrivée au laboratoire il y a trois ans et je me rends compte que je n'ai plus rien à voir avec cette personne et que j'ai beaucoup évolué grâce à lui. Je le remercie d'avoir été mon mentor et de m'avoir guidé sur les chemins de la recherche. En remerciant Jacques, je ne peux pas m'empêcher de remercier également les personnes qui ont fait partie de ce projet. Merci aux personnes du Centre de Recherche Paul Pascal pour leur aide : Olivier M.-. M., Artem et Raj. Et merci aux personnes de l'Institut de Mécanique et d'Ingénierie : Thomas et Olivier P.. Un grand merci à Thomas pour avoir su être patient avec moi, simple chimiste, pour m'apprendre les rouages de l'acoustique. Je le remercie pour m'avoir soutenu et remotivé lorsque les résultats obtenus n'étaient pas à la hauteur de nos espérances. J'aimerais, pour finir, remercier les personnes avec lesquelles j'ai travaillé au sein du Laboratoire du Futur. Merci à Alexandre, Nathan, Paola, Lezhen, Veronica et Moncef pour avoir fait avancer à pas de géant mon projet. Leur aide a été précieuse et a permis de me rassurer sur mon travail.

J'en viens maintenant à l'open space où j'ai travaillé pendant trois ans, le fameux open space Saint Estèphe. J'y ai rencontré énormément de personnes. J'aimerais d'abord remercier les personnes qui étaient présentes à mon arrivée, qui m'ont très bien intégré et qui m'ont accordé leur soutien : Charles, Tristan et Anne. Ils ont été une source d'inspiration pour moi et ils m'ont été indispensable quand les moments étaient durs. J'oublierai pas les naissances, les crémaillères, les déménagements, les soirées raclette, les parties de palet breton, les barbecues et bien d'autre. Merci à eux d'avoir partagé un bout de leur vie avec moi. Un grand merci à Anne pour m'avoir soutenu durant la rédaction. Le fait que nous écrivions en même temps a été salvateur pour moi et m'a motivé. Merci également aux personnes que j'ai rencontré dans ce bureau tout au long de ma thèse. Merci à Laetitia, qui a été ma voisine de bureau pendant ces trois ans, de m'avoir supporté. Nos débats ont parfois été houleux mais j'ai toujours apprécié nos conversations. J'ai enfin compris ce qu'était un vrai clafoutis ! Merci à Sara D. C. pour les discussions scientifiques ou non et les bons moments. Nos séminaires sur les métamatériaux et les journées du LabEx vont me manquer. Merci à Maxime pour son sens de l'humour aiguisé. Son second degré imperceptible et ses talents d'acteur vont me manquer. Merci à Julien, le Oliver Kahn du futsal ! Les tournois et ses explications sur l'impression 3D et la programmation Python vont me manquer. Merci à Sara K. pour sa bonne humeur constante et virale. Merci également à Camille et Moncef pour l'ambiance dans le bureau, toujours à se chamailler, on aurait dit un vieux couple. À croire que les parisiens ne peuvent pas se supporter entre eux. J'ai également une pensée pour Swati, Sandy et les personnes qui sont partis au cours de ma thèse : Benoît, Stéphane, Laura R. et Jérémy. Merci à toutes ces personnes d'avoir rendu ces trois ans magnifiques. Je n'en garderai que de très bons souvenirs. Je passe maintenant dans la catégorie des alumni, comme bien d'autre avant moi, mais avec la chance d'avoir rencontré des personnes fantastiques.

Pour finir mes remerciements, j'en viens à ma famille et mes amis proches. Merci à mes

amis proches Loïc, Baptiste et Benjamin pour leur soutien sans faille. Une petite pensée pour Laura qui a fait les hauts et les bas de cette thèse mais qui m'a soutenu pendant plus de 2 ans. Merci, maintenant, à mes parents. Sans eux, rien de tout ça n'aurait été possible. Ils m'ont toujours laissé libre de mes choix et ils ont fait tout ce qu'ils pouvaient pour que je puisse réaliser mes rêves. J'ai eu une chance incroyable de pouvoir évoluer dans ce cadre et je leur dois entièrement cette réussite. La dernière personne que je dois remercier, la plus importante, c'est mon frère, Mathieu. J'ai toujours marché dans ses traces. Il m'a appris énormément de choses et c'est lui qui m'a donné l'étincelle pour travailler dans la chimie. Je suis fier d'avoir suivi son exemple et d'en être arrivé là où je suis aujourd'hui. Cette réussite, c'est aussi la sienne.

Table des matières

Introduction Générale	13
1 Contexte et État de l’art	17
1.1 Métamatériaux acoustiques	19
1.1.1 Un peu d’histoire	19
1.1.1.1 Premiers métamatériaux dans le domaine des ondes élec- tromagnétiques	19
1.1.1.2 Analogie Électromagnétisme/Acoustique	20
1.1.2 Métamatériaux désordonnés	22
1.1.2.1 Approche d’un matériau localement résonnant	22
1.1.2.2 Résonances de Mie dans les microparticules poreuses . . .	23
1.2 Particules de polymères poreux par voie microfluidique	27
1.2.1 La microfluidique	27
1.2.1.1 Présentation et bénéfices de la méthode	27
1.2.1.2 Application de la microfluidique à la formation de gouttes	28
1.2.2 Voies de synthèse pour les microparticules poreuses	30
1.2.2.1 Utilisation d’un porogène gazeux : les mousses	30
1.2.2.2 Utilisation d’un porogène liquide : les émulsions	31
1.2.2.3 Utilisation d’un porogène solide : les dispersions	34
1.3 La photopolymérisation UV dans le domaine de la microfluidique	35
1.3.1 Principe de la méthode	35
1.3.2 Nombreux exemples de particules obtenues	37
1.3.2.1 Particules sphériques	37
1.3.2.2 Particules anisotropes	39
1.3.2.3 Capsules obtenues par émulsions multiples	41
1.4 Poly(éthylèneglycol Diacrylate) (PEG-DA)	42
1.4.1 Propriétés physiques intéressantes et modulables	43
1.4.2 Le PEG-DA dans le domaine des microparticules	46
2 Étude et modélisation de la photopolymérisation frontale	51
2.1 Objectif de l’étude et problématiques	53
2.2 Mécanismes réactionnels et modèles envisagés dans la littérature	55
2.2.1 Modèles cinétiques pour la photopolymérisation de milieux non dif- fusants	55
2.2.1.1 Modèle cinétique sans la présence d’inhibition	55

2.2.1.2	Étude des profils de conversion et de la profondeur de polymérisation à partir d'un modèle simplifié	57
2.2.1.3	Modèle cinétique avec la présence d'inhibition	60
2.2.2	Modèle physique pour la photopolymérisation de milieux diffusants	63
2.3	Étude expérimentale d'un milieu non diffusant	67
2.3.1	Étude d'un milieu non diffusant et sans inhibition	68
2.3.2	Étude d'un milieu non diffusant et avec inhibition	70
2.3.2.1	Diffusion du dioxygène négligeable : Modèle pour les échantillons épais	71
2.3.2.2	Effet de la diffusion du dioxygène : Modèle pour les échantillons fins ou sphériques	72
2.4	Étude expérimentale d'un milieu essentiellement diffusant (avec CaCO_3) .	74
2.4.1	Comparaison de nos résultats avec le modèle de J. W. Halloran . .	75
2.4.2	Description et modélisation du transport de la lumière dans un milieu diffusant	76
2.5	Conclusion : compétition entre diffusion de la lumière et inhibition par le dioxygène	83
2.5.1	Compétition aux grandes échelles	84
2.5.2	Compétition aux petites échelles	84
3	Synthèse de polymères poreux à base de PEG-DA : De l'échantillon massique à la particule microscopique	87
3.1	Synthèse de mousses solides à différentes échelles pour une application en tant que résonateurs acoustiques	90
3.1.1	Protocole expérimental étudié pour l'obtention de mousses solides .	90
3.1.1.1	Résine aqueuse étudiée et formulation pour les mousses . .	90
3.1.1.2	Étapes de fabrication	91
3.1.2	Monolithes de mousses solides	92
3.1.3	Mise en forme avancée des mousses solides à l'aide de montages milli-microfluidiques	93
3.1.3.1	Présentation des montages utilisés	93
3.1.3.2	Particules de mousses obtenues à l'aide d'un montage millifluidique	96
3.1.3.3	Essai de réalisation de particules de mousses à l'aide d'un montage microfluidique	100
3.2	Synthèse de matériaux poreux à partir de la dissolution d'un porogène solide, le CaCO_3 : Choix optimal pour les résonateurs acoustiques.	102
3.2.1	Protocole expérimental pour l'obtention de poreux à partir de CaCO_3	102
3.2.1.1	Formulation étudiée	102
3.2.1.2	Procédé de fabrication	104
3.2.1.3	Étude de la dispersion du CaCO_3 par microscopie optique	105
3.2.1.4	Étude de la dispersion par diffusion de la lumière	106
3.2.1.5	Validation des études par diffusion statique de la lumière .	109
3.2.2	Monolithes poreux obtenus par dissolution de CaCO_3	110
3.2.2.1	Principe de l'obtention de la porosité par dissolution de CaCO_3 en milieu acide	111

3.2.2.2	Estimation de la porosité par la densité	113
3.2.2.3	Estimation et caractérisation de la porosité par le traitement d'images	117
3.2.3	Mise en forme avancée des matériaux poreux obtenus par dissolution de CaCO_3	120
3.2.3.1	Émulsification manuelle	120
3.2.3.2	Particules poreuses obtenues à l'aide du montage millifluidique	121
3.2.3.3	Particules poreuses obtenues à l'aide des montages microfluidiques avec une phase continue à base d'huile silicone .	124
3.2.3.4	Particules poreuses obtenues à l'aide des montages microfluidiques avec une phase continue à base d'huile fluorée .	127
3.2.3.5	Matériaux poreux obtenus par une technique de moulage .	132
3.3	Conclusion et perspectives	133
4	Intermédiaires de fabrication	135
4.1	Étude de la dissolution de CaCO_3 à travers des hydrogels de PEG-DA et en milieu acide : Compétition diffusion-cinétique	137
4.1.1	Mesures expérimentales de l'avancée du front de dissolution	137
4.1.2	Présentation du modèle physique étudié	142
4.1.3	Mesure du coefficient de diffusion de l'acide à travers le PEG-DA en fonction de la porosité	146
4.1.3.1	Mesure du coefficient de diffusion de l'acide à l'aide d'un indicateur coloré	146
4.1.3.2	Mesure du coefficient de diffusion d'un colorant à travers l'hydrogel de PEG-DA	149
4.1.4	Conclusion sur le modèle	150
4.2	Étude du séchage et de l'imbibition des hydrogels de PEG-DA par microscopie	151
4.2.1	Études préliminaires : Diagramme de phases et synérèse	152
4.2.2	Étude macroscopique du séchage des hydrogels de PEG-DA	155
4.2.2.1	Étude du séchage en milieu confiné	155
4.2.2.2	Estimation de τ_e à partir du séchage d'une goutte d'eau pure	157
4.2.2.3	Étude du séchage des hydrogels de PEG-DA non poreux .	157
4.2.2.4	Étude du séchage des hydrogels de PEG-DA poreux	162
4.2.2.5	Conclusion sur le séchage macroscopique	164
4.2.3	Étude microscopique du séchage des hydrogels de PEG-DA	165
4.2.4	Étude par spectroscopie infrarouge du séchage des hydrogels de PEG-DA	168
4.2.5	Étude macroscopique de l'imbibition	172
4.3	Conclusion : Des monolithes à forte hygroscopie et à porosité confirmée et variable	175
5	Étude acoustique de matériaux poreux à base de PEG-DA	177
5.1	Objectifs visés et principe des mesures	180
5.1.1	Objectifs visés	180
5.1.2	Mesures mécaniques sur les monolithes et les particules	181

5.1.2.1	Mesures et études mécaniques sur les monolithes pour déterminer le module de cisaillement G_0	181
5.1.2.2	Mesures et études mécaniques sur les particules pour déterminer le module de Young E	182
5.1.3	Mesures acoustiques sur les monolithes et les particules	183
5.1.3.1	Méthode et modèle physique utilisés pour la détermination de la vitesse de phase dans les monolithes	183
5.1.3.2	Méthode et modèle physique utilisés pour la détermination de la vitesse de phase dans le matériau effectif contenant les inclusions résonantes	185
5.2	Étude de la vitesse de phase à travers les monolithes	187
5.2.1	Acoustique des monolithes non poreux	187
5.2.2	Acoustique des monolithes poreux	190
5.3	Étude acoustique des dispersions	191
5.3.1	Particules millimétriques suspendues dans une matrice gel, le carbopol	192
5.3.2	Particules micrométriques dans du PDMS réticulé	195
5.3.3	Particules micrométriques dispersées dans des huiles silicones	198
5.3.3.1	Recherche de la matrice adéquate	198
5.3.3.2	Mesures acoustiques : Absence de résonances pour les dispersions	200
5.3.4	Conclusion sur l'absence de résonances et perspectives envisageables	201
5.4	Étude de résonance d'épaisseur sur des films fins à base de PEG-DA poreux	203
5.4.1	Présentation du dispositif et principe de la mesure	203
5.4.2	Valeurs expérimentales obtenues pour un film poreux d'environ 150 μm d'épaisseur	204
5.5	Conclusion : Obtention d'un matériau résonant et d'un miroir acoustique .	206
Conclusion Générale		209
A Synthèse du carbonate de calcium par précipitation		213
B Réalisation de simulations Monte-Carlo par Matlab pour l'étude de la diffusion de la lumière		215
C Résolution d'équations différentielles par Matlab pour l'étude de la compétition diffusion-réaction		225
Bibliographie		229

Introduction Générale

Cette thèse repose sur trois points clés : la synthèse de polymères poreux, la microfluidique et l'isolation acoustique. Nous les associons dans ces travaux dans l'optique de réaliser un métamatériau acoustique solide et fin qu'il serait possible d'utiliser comme revêtement sur différentes surfaces. Les métamatériaux sont des matériaux composites qui présentent des propriétés que l'on ne retrouve pas dans la nature. Le premier a été conçu dans le domaine de l'électromagnétisme en 1999 par Pendry et al [1], une association de différents matériaux leur a permis d'obtenir une permittivité diélectrique et une perméabilité magnétique négatives. Plusieurs années plus tard [2], ils réussirent à mettre au point un métamatériau pouvant rendre invisible un objet dans le domaine des microondes. Ces premières avancées dans le domaine de l'optique ont permis d'ouvrir la voie au domaine de l'acoustique. Dans ce domaine, il ne s'agit plus d'ondes électromagnétiques mais d'ondes de pression. La vitesse de ces ondes à travers un matériau est contrôlée par la compressibilité et la densité. Pour avoir un métamatériau acoustique, il faut donc moduler ces paramètres et les rendre exotiques pour atténuer les ondes. Le matériau final doit être composé de petites particules, appelées résonateurs, dispersées dans une matrice, qui vont résonner sous l'effet de l'onde acoustique et conférer les propriétés finales voulues. Ces résonateurs doivent être le plus compressible et le plus dense possible. Les candidats idéaux sont les matériaux poreux : la porosité confère une forte compressibilité et le squelette du matériau permet de conserver une bonne densité. Des travaux précédents [3] ont fait état de la synthèse de métamatériaux acoustiques dans le domaine ultrasonore à partir de microparticules poreuses à base de silice dispersées dans une matrice gel. Ces travaux de thèse ont pour objectif de s'appuyer sur ces dernières recherches pour réaliser un nouveau type de métamatériau acoustique à partir de microparticules de polymères poreuses dispersées dans une matrice solide.

Les particules de polymères poreuses étudiées dans cette thèse devront être inférieures à 100 μm et monodisperses pour obtenir la réponse acoustique optimale dans le domaine des ultrasons. Pour répondre à ces critères, nous utiliserons la synthèse par voie microfluidique [4]. Cette technique permet la formation d'objets finaux très bien définis à partir d'écoulements contrôlés. À partir de montages microfluidiques, il est possible d'obtenir des écoulements fragmentés permettant la formation, après une étape chimique, de particules solides et monodisperses. Les tailles caractéristiques de ces montages microfluidiques sont de l'ordre du millimètre à la dizaine de micromètres.

Pour obtenir les particules solides, nous nous intéresserons à la photopolymérisation frontale, qui consiste à induire une réaction en chaîne par rayonnement UV [5]. Un photon de haute énergie permet l'activation d'une molécule très réactive, appelée radical, qui va se lier au monomère et forcer leur réaction, les uns avec les autres, pour former le polymère final solide. Cette méthodologie est très utilisée depuis le milieu du 20^{ème} siècle.

Ses applications sont très variées dans le domaine du médical ou bien dans le domaine de l'impression 3D. Cette technique permet un très bon contrôle de la forme et de la taille des objets, le tout avec une très bonne résolution et dans un temps court. Cette voie de synthèse est également biocompatible car elle permet de s'affranchir des solvants toxiques dans les formulations de départ. Dans cette thèse, nous associerons la photopolymérisation frontale à la microfluidique pour obtenir des microparticules sphériques et de petites tailles.

Les méthodologies précédentes permettent l'obtention d'objets identiques et solides. Il faut ajouter à cela une étape de chimie pour obtenir la porosité, indispensable à notre objectif acoustique final. Pour induire cette porosité, il faut ajouter au monomère un porogène qui peut être solide, liquide ou gazeux [6]. Suivant l'utilisation du porogène, la porosité obtenue peut s'échelonner de la microporosité à la macroporosité. Lors de l'utilisation d'un porogène gazeux, la porosité est obtenue directement à la fin de la synthèse alors que dans les autres cas, une étape chimique supplémentaire est nécessaire pour retirer le porogène. Dans ces travaux de thèse, nous étudierons la synthèse de polymères poreux à partir d'un porogène gazeux (l'air) et à partir d'un porogène solide sacrificiel (le carbonate de calcium, CaCO_3). Dans le cas du porogène solide, nous utiliserons de l'acide chlorhydrique pour le dissoudre et obtenir la porosité. La synthèse de matériaux poreux à partir de CaCO_3 permettant un meilleur contrôle de la porosité que la méthode avec le porogène gazeux, elle deviendra notre choix optimal pour la réalisation du métamatériau acoustique.

Comme expliqué plus haut, les résonateurs doivent posséder les bonnes propriétés mécaniques pour atténuer les ondes acoustiques : le choix du polymère de départ est donc déterminant. Il faut qu'il soit mou et réticulable par UV. Dans cette thèse, il faut également qu'il soit hydrophile et dispersable dans une matrice hydrophobe. Notre choix s'est porté sur le Poly(ÉthylèneGlycol DiAcrylate) (PEG-DA). Il s'agit d'un polymère avec une grande affinité pour l'eau et possédant des fonctions acrylates réticulables par UV. Nous l'avons choisi car il présente des propriétés mécaniques adéquates pour notre application et car celles-ci sont modulables par des étapes de formulation. De plus, il permet la dispersion de notre porogène solide et il est biocompatible.

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres. Dans le Chapitre 1, nous ferons un état de l'art sur les métamatériaux acoustiques ainsi que sur la synthèse de polymères poreux par voie microfluidique et par photopolymérisation. Nous décrirons également les travaux déjà réalisés sur le PEG-DA. Ce Chapitre présentera le fil conducteur qui nous a amené à envisager toutes les expériences et synthèses présentées dans ce manuscrit.

Dans le Chapitre 2, nous nous intéresserons à l'étude et la modélisation de la photopolymérisation frontale. Nous présenterons en détails les mécanismes réactionnels et nous exposerons une nouvelle méthode pour décrire la photopolymérisation de milieux très diffusant. En effet, nous utilisons dans nos synthèses du CaCO_3 de petite taille qui diffuse la lumière.

Une fois la photopolymérisation décrite, nous détaillerons dans le Chapitre 3 les différentes synthèses de matériaux poreux que nous avons effectuées. Nous traiterons les synthèses d'objets massiques ainsi que les synthèses de particules micrométriques par voie microfluidique. Nous évoquerons les synthèses à partir d'un porogène gazeux et d'un porogène solide.

Dans le Chapitre 4, nous parlerons des intermédiaires de réaction amenant à la for-

mation des polymères poreux à base de PEG-DA. Nous évoquerons et détaillerons le processus de dissolution du CaCO_3 par l'acide chlorhydrique à travers le réseau polymère. Nous étudierons également le séchage et l'imbibition des hydrogels de PEG-DA, car nos formulations de départ contiennent une quantité importante d'eau.

Le Chapitre 5 permettra de donner une réponse à l'objectif initial de cette thèse, à savoir la réalisation d'un métamatériau acoustique. Nous présenterons les mesures effectuées ainsi que les résultats obtenus. Nous parlerons également des différents montages utilisés pour étudier la réponse acoustique de notre matériau final.

Chapitre 1

Contexte et État de l'art

Sommaire

1.1	Métamatériaux acoustiques	19
1.1.1	Un peu d'histoire	19
1.1.1.1	Premiers métamatériaux dans le domaine des ondes électromagnétiques	19
1.1.1.2	Analogie Électromagnétisme/Acoustique	20
1.1.2	Métamatériaux désordonnés	22
1.1.2.1	Approche d'un matériau localement résonnant	22
1.1.2.2	Résonances de Mie dans les microparticules poreuses	23
1.2	Particules de polymères poreux par voie microfluidique	27
1.2.1	La microfluidique	27
1.2.1.1	Présentation et bénéfices de la méthode	27
1.2.1.2	Application de la microfluidique à la formation de gouttes	28
1.2.2	Voies de synthèse pour les microparticules poreuses	30
1.2.2.1	Utilisation d'un porogène gazeux : les mousses	30
1.2.2.2	Utilisation d'un porogène liquide : les émulsions	31
1.2.2.3	Utilisation d'un porogène solide : les dispersions	34
1.3	La photopolymérisation UV dans le domaine de la microfluidique	35
1.3.1	Principe de la méthode	35
1.3.2	Nombreux exemples de particules obtenues	37
1.3.2.1	Particules sphériques	37
1.3.2.2	Particules anisotropes	39
1.3.2.3	Capsules obtenues par émulsions multiples	41
1.4	Poly(éthylèneglycol Diacrylate) (PEG-DA)	42
1.4.1	Propriétés physiques intéressantes et modulables	43
1.4.2	Le PEG-DA dans le domaine des microparticules	46

L'objectif de cette thèse est de réaliser un nouveau type de métamatériau acoustique dans le domaine des ultrasons, à base de microparticules de polymère poreux et à partir de l'approche de matériau localement résonnant. Cette technique a été déjà très largement utilisée dans les domaines de l'acoustique et de l'électromagnétisme. Elle consiste à disperser en grande quantité des particules de tailles très petites devant la longueur d'onde dans une matrice. Celles-ci vont résonner sous l'effet de l'onde et conférer au matériau des propriétés acoustiques qu'on ne pourrait atteindre avec un matériau naturel, comme une vitesse de phase et un indice de réfraction négatifs. Des résultats concrets ont déjà été obtenus pour des dispersions dans des matrices aqueuses liquides (Figure 1.1) [7]. La nouveauté de ce projet réside dans le fait que nous espérons réaliser un revêtement

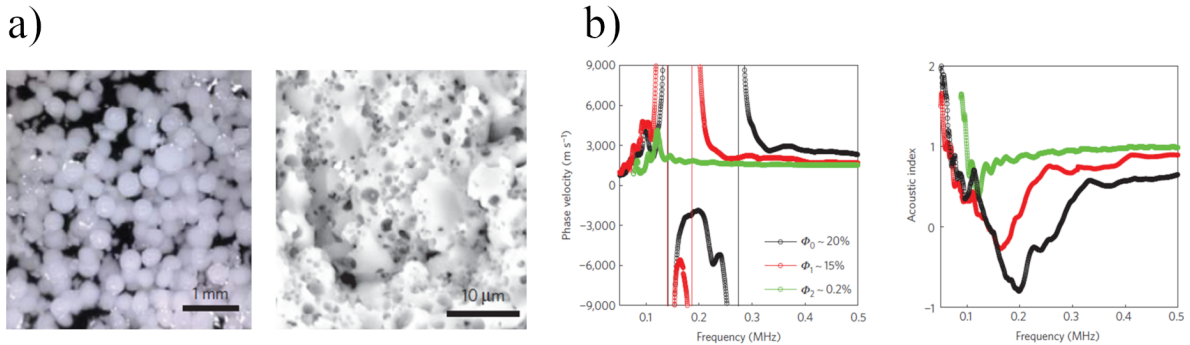


FIGURE 1.1 – a) Exemple de microparticules poreuses réalisées à base de silicone poreux. b) Résultats acoustiques obtenus après dispersion dans un gel aqueux [7]

solide et fin à partir de ce matériau composite, chose qui n'a jamais été faite jusque là. Pour arriver à nos fins, nous allons avoir besoin de particules solides, monodisperses et de tailles micrométriques. Elles devront également posséder les bonnes propriétés mécaniques pour atténuer le son, à savoir une bonne compressibilité et une bonne densité. C'est pour cette raison que nous avons besoin de particules poreuses car leur squelette leur permet d'être denses et la porosité d'être compressibles. Ces bonnes propriétés mécaniques vont entraîner une chute de la vitesse du son et faire entrer en résonance les particules. La diminution de la vitesse du son va faire diminuer la longueur d'onde jusqu'à ce qu'elle soit de taille proche de la particule, des résonances de Mie s'opéreront alors. Nous travaillerons dans le domaine des ultrasons ($\lambda \approx 1$ mm) donc nous aurons besoin de particules de l'ordre de la centaine de microns. Nous utiliserons la microfluidique pour répondre à cet objectif de taille et de dispersité. Le choix du polymère est un critère prépondérant pour l'obtention de notre matériau final. Nous décidons de choisir un polymère simple d'utilisation, le Poly(éthylèneglycol Diacrylate) (PEG-DA). Il s'agit d'un polymère mou qui semble avoir les bonnes propriétés mécaniques et qui semble facile à mettre en forme par photopolymérisation.

Ce chapitre sur l'état de l'art est divisé en quatre parties. La première permettra de décrire les métamatériaux acoustiques en faisant un rappel historique et en décrivant les derniers résultats majeurs obtenus dans le domaine. Ensuite, nous présenterons les différents travaux réalisés sur la synthèse de polymères poreux par voie microfluidique. Pour finir, nous présenterons le principe et les avantages de la photopolymérisation et du

PEG-DA. Nous exposerons les travaux réalisés sur le PEG-DA qui nous ont permis de l'envisager comme un sérieux candidat pour notre projet.

1.1 Métamatériaux acoustiques

Le terme métamatériau a été utilisé pour la première fois dans la littérature en 2000 [8]. Il désigne une classe de matériaux présentant des propriétés hors du commun. Cette thématique est vaste et touche de nombreux domaines de la physique tels que l'acoustique, l'optique et la thermique. Ces travaux de thèse s'intéressent plus particulièrement à la réponse de ces métamatériaux aux ondes acoustiques. Une définition simple de ces composés peut être donnée : ce sont des composites artificiels présentant des résonateurs de tailles très inférieures à la longueur d'onde d'utilisation qui leur permet d'obtenir des propriétés effectives homogènes qui ne se retrouvent pas dans les composés naturels.

1.1.1 Un peu d'histoire

1.1.1.1 Premiers métamatériaux dans le domaine des ondes électromagnétiques

Les premiers métamatériaux ont été réalisés dans le domaine de l'électromagnétisme. La vitesse de phase de ces ondes v_p , lorsqu'elle traverse un matériau, dépend de deux paramètres : la perméabilité magnétique μ et la permittivité diélectrique ϵ (Éq. 1.1),

$$v_p = \pm \sqrt{\frac{1}{\epsilon\mu}} = \frac{c_0}{n}, \quad (1.1)$$

avec c_0 la vitesse de l'onde dans le vide et n l'indice de réfraction du matériau étudié. Il est alors possible de définir cet indice de réfraction à partir des propriétés physiques du matériau (Éq. 1.2),

$$n = \pm \sqrt{\epsilon_r \mu_r}, \quad (1.2)$$

avec μ_r décrivant la façon dont un milieu acquiert une magnétisation locale sous l'effet d'un champ magnétique extérieur et ϵ_r décrivant la polarisabilité du milieu. La propriété extraordinaire des métamatériaux est qu'ils peuvent obtenir des valeurs exotiques pour l'indice de réfraction : soit il sera inférieur à 1 et la vitesse de phase dans le matériau sera supérieure à la vitesse dans le vide, soit il sera négatif et la vitesse de phase sera négative.

L'idée du premier métamatériau vit le jour en 1968 dans un article écrit par V. G. Veselago [9]. Il y étudia le comportement d'une onde électromagnétique dans un milieu possédant une perméabilité magnétique et une permittivité diélectrique relatives négatives. Il montra que la propagation de cette onde était possible et qu'elle se faisait avec une vitesse de phase opposée à celle attendue pour des matériaux avec des valeurs positives. Cette hypothèse resta longtemps sans confirmation expérimentale du fait de l'inexistence de matériaux à perméabilité négative. Ce n'est que plus tard, en 1999, que Pendry et al. [1] mirent en lumière l'existence de ces composés. Ils ont été conçus à partir de métaux qui possèdent une permittivité négative et de microcircuits résonants conférant une perméabilité négative. Il s'agit de « Split Ring Resonators » (SRR), ce sont des boucles ouvertes de cuivre de taille millimétrique, espacées les unes des autres et insérées dans une matrice

diélectrique. Ces microcircuits de type RLC génèrent à leur fréquence de résonance des courants et donc des moments magnétiques intenses qui modulent ainsi la perméabilité magnétique du matériau effectif. Pour des paramètres bien précis, cette perméabilité peut devenir négative pour une gamme de fréquences réduite se situant dans les microondes. Des composés doublement négatifs ont été ainsi obtenus. Des travaux réalisés dans les années suivantes prouvèrent que ces composés hors du commun possédaient un indice de réfraction négatif [10]. Ceci implique une réfraction de l'onde électromagnétique dans le matériau du même côté du plan que le rayon incident (Figure 1.2).

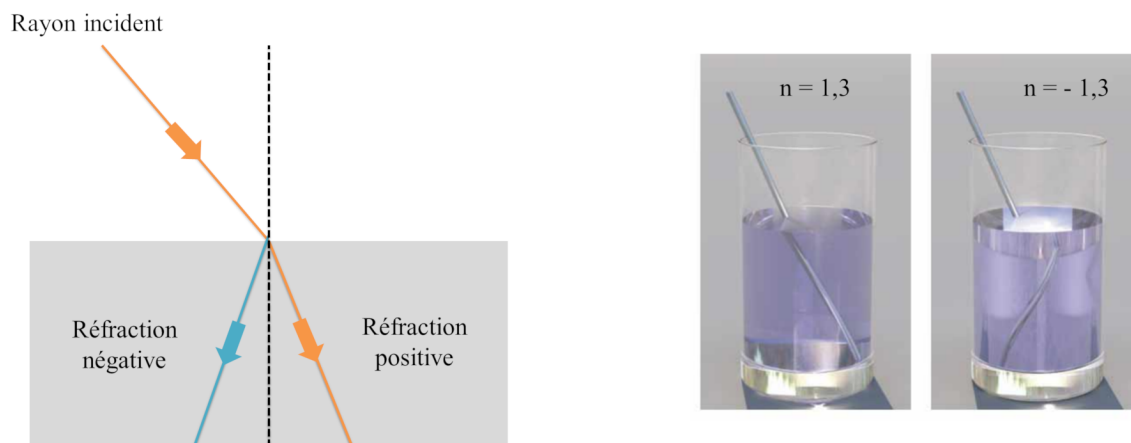


FIGURE 1.2 – Représentations schématiques d'une réfraction positive et d'une réfraction négative [11]

Après la découverte de ces propriétés inédites, de nombreuses applications ont été envisagées. Certaines semblent plus réalisables que d'autres. La plus connue à l'heure actuelle est le camouflage optique, bien que sa réalisation semble très compliquée. Pendry proposa en 2006 un modèle mathématique décrivant les déviations des ondes électromagnétiques dans ces matériaux [2]. Il montra qu'il était possible de rendre un objet « invisible » aux ondes en le plaçant au centre d'une couronne de métamatériau déviant les ondes de façon à empêcher toute interaction avec l'objet comme la transmission et l'absorption. Les rayons sont alors récupérés à la sortie dans le même état qu'à l'entrée. Son hypothèse fut vérifiée par son équipe dans les mois qui suivirent [12]. Ils réussirent à mettre au point un matériau rendant un objet « invisible » aux microondes (Figure 1.3). Cependant, l'idée de réaliser un composé permettant de rendre invisible une personne ou toute autre chose semble plus tenir du rêve, actuellement, que de la réalité.

1.1.1.2 Analogie Électromagnétisme/Acoustique

Il est possible de faire une analogie entre électromagnétisme et acoustique. Les ondes acoustiques sont des ondes de pression qui se propagent de façon longitudinale ou transversale suivant le milieu traversé. Ces variations de pression entraînent des variations de densité et de compressibilité du matériau étudié, ces propriétés physiques sont donc la clé des métamatériaux pour l'acoustique. La vitesse de phase de l'onde acoustique v_p peut

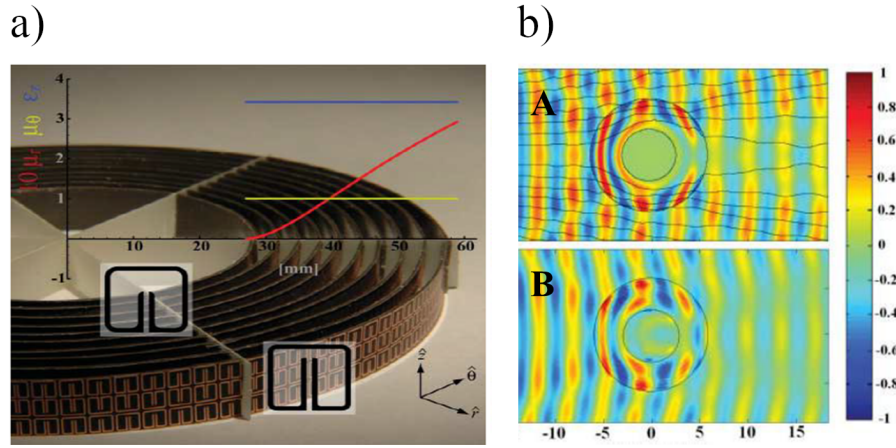


FIGURE 1.3 – a) Photographie du premier métamatériau pour l'invisibilité. b) Représentations de la propagation d'un champ électrique à travers ce métamatériau (A : simulations, B : Valeurs expérimentales). [12]

être décrite de la même manière que précédemment (Éq. 1.3),

$$v_p = \pm \sqrt{\frac{1}{\rho\chi}}, \quad (1.3)$$

avec ρ la masse volumique du matériau et χ sa compressibilité. De la même manière que pour l'électromagnétisme, un indice de réfraction acoustique peut être décrit (Éq. 1.4),

$$n = \pm \sqrt{\rho_r \chi_r}. \quad (1.4)$$

Pour les métamatériaux acoustiques, la densité ou la compressibilité peuvent prendre des valeurs négatives pour une certaine gamme de fréquences proche de la fréquence de résonance. Les objets résonants vibrent en opposition de phase avec l'onde pour une fréquence légèrement supérieure à la fréquence de résonance, ce qui confère au matériau effectif ces propriétés physiques négatives. C'est le principe de déphasage mécanique [3]. De nombreuses équipes ont étudié cet effet de façon théorique [13, 14]. Les résonances acoustiques peuvent être obtenues de différentes manières. Les toutes premières ont été obtenues à partir de résonateurs de Helmholtz [15–18]. Ces métamatériaux sont réalisés à partir d'un arrangement ordonné de membranes qui vont vibrer sous l'effet d'une onde acoustique. Lorsque les membranes vont entrer en résonance, les propriétés physiques du matériau effectif vont passer par des valeurs exotiques (Figure 1.4).

Il est également possible de réaliser des métamatériaux acoustiques à partir de résonances de Minnaert qui correspondent aux résonances de bulles d'air [19–21]. La taille, l'arrangement et la polydispersité de ces bulles permettent de contrôler la réponse acoustique du matériau et de bloquer la transmission de ces ondes. Les bulles d'air dans les mousses étant très compressibles, les effets obtenus sont très marqués. Les problématiques de ces matériaux résident dans la stabilité des mousses et leur forte atténuation.

Les résonances que nous aborderons dans ces travaux de thèse sont les résonances de Mie qui correspondent à des résonances de cavité. Nous y reviendrons plus en détails dans une prochaine partie.

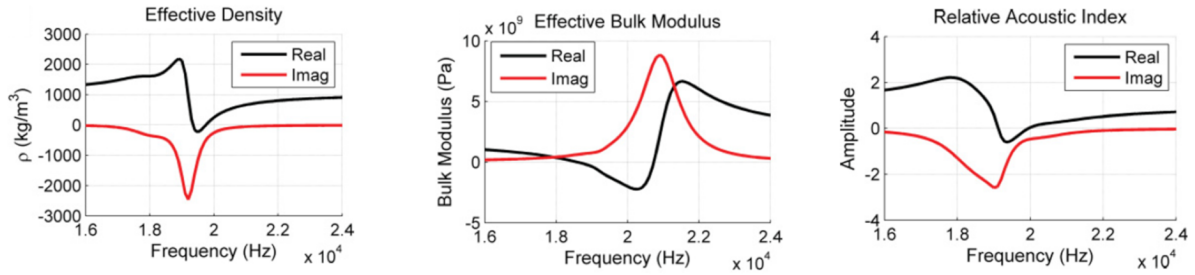


FIGURE 1.4 – Propriétés effectives obtenues à partir d’un métamatériau composé de résonateurs de Helmholtz [16].

1.1.2 Métamatériaux désordonnés

1.1.2.1 Approche d’un matériau localement résonnant

Dans les travaux présentés ici, nous utilisons l’approche du matériau localement résonnant qui s’oppose aux cristaux phononiques.

Dans les cristaux phononiques, l’arrangement périodique de petites entités conférant des propriétés acoustiques variables entraîne une gamme de fréquence du son interdite : les ondes sont diffractées. La différence d’impédance acoustique entre le matériau inclusionnaire et la matrice, qui entraîne des variations de la vitesse de l’onde, est l’élément clé de ce phénomène. La gamme de fréquence atténuée dans ces matériaux est directement liée à la taille des inclusions et à leur distance les unes des autres [22].

Dans les métamatériaux désordonnés, l’atténuation des ondes acoustiques ne dépend pas de la position des inclusions mais surtout de leur fraction volumique. Le principe consiste à disperser des particules de très petites tailles devant la longueur d’onde et en grande quantité dans une matrice. Le matériau obtenu est considéré comme un matériau effectif homogène ayant les propriétés des inclusions, plus leur quantité est importante, plus les effets obtenus seront marqués. Ce phénomène peut être observé dans les différents types de métamatériaux.

Pour l’optique, ces matériaux sont essentiellement réalisés à partir de nanoparticules métalliques dispersées dans des matrices diélectriques. Les propriétés effectives sont alors déterminées par des lois de mélange telles que la relation de Maxwell-Garnett ou bien celle de Bruggeman [23]. Dans ces matériaux, l’effet de résonance est obtenu à partir de la résonance plasmon, à l’interface entre les nanoparticules et la matrice, le nuage d’électrons oscille sous l’effet d’une onde [24]. Dans ces cas-là, il est possible d’obtenir des indices de réfraction négatifs pour des longueurs d’ondes dans le visible.

Pour l’acoustique, le principe est le même, des particules aux propriétés mécaniques adéquates sont dispersées dans une matrice [25]. La réponse obtenue sera liée au contraste de vitesses de phase entre la matrice et les inclusions, à la taille des inclusions et leur polydispersité [3]. Le milieu sera considéré comme un milieu effectif homogène et les propriétés acoustiques seront directement liées à la réponse moyenne de tous les diffuseurs [26]. De nombreux modèles existent pour décrire les propriétés effectives, dans cette thèse

nous utiliserons le modèle de Foldy [27] qui permet de décrire le nombre d'onde k en fonction des diffusions de toutes les entités pour estimer l'atténuation α et la transmission du milieu effectif à partir de la relation suivante :

$$k^2 = \left(\frac{\omega}{c} + i\alpha\right)^2. \quad (1.5)$$

avec ω la pulsation et c la vitesse de phase. Ce modèle sera décrit plus en détails dans le Chapitre 5 qui présentera nos résultats acoustiques.

1.1.2.2 Résonances de Mie dans les microparticules poreuses

Comme nous l'avons expliqué en début de chapitre, les propriétés exotiques des métamatériaux acoustiques sont obtenues en modulant la masse volumique et la compressibilité du matériau. Les inclusions doivent avoir une vitesse différente de la matrice et plus basse. Pour arriver à cela, la compressibilité et la densité du matériau doivent être importantes. Cependant, ces propriétés sont opposées, il est difficile d'imaginer un composé dense et compressible à la fois. Toutefois, les matériaux poreux sont des candidats sérieux car la porosité entraîne une forte compressibilité alors que le squelette permet de conserver une bonne densité.

Dans nos métamatériaux, nous cherchons à obtenir des résonances de Mie, qui correspondent à des résonances de cavité. Les résonances de Mie sont plus connues dans le domaine de l'optique. Elles correspondent à la diffusion des ondes électromagnétiques par des particules de tailles proches de la longueur d'onde, c'est-à-dire des particules de l'ordre du micron pour la lumière visible. Dans le domaine de l'acoustique, ces résonances correspondent à la vibration de particules sous l'effet de l'onde de pression. Il est nécessaire que la longueur d'onde soit de l'ordre du diamètre des particules. Lorsque ce critère est respecté, les particules peuvent subir différents modes de résonance. Il est possible de relier la fréquence de résonance au diamètre de la particule pour les différents modes de résonances :

$$f_{res} = \frac{nv}{2\emptyset}, \quad (1.6)$$

avec n un entier correspondant au mode de résonance, v la vitesse de l'onde et $\emptyset$ le diamètre de la particule. Le premier mode correspond à une compression et à une dilatation successives de la particule et joue directement sur la compressibilité du matériau final. Le deuxième correspond à l'oscillation du centre de gravité de la particule [3]. Lors de la vibration en opposition de phases de ce mode, la masse volumique du matériau effectif sera négative. L'Éq. 1.6 montre que la fréquence de résonance est directement liée au diamètre des particules et à la vitesse du son à l'intérieur de celles-ci. Dans ce type de métamatériau, il est impératif d'avoir un fort contraste de vitesses entre la matrice et les particules. La diminution de la vitesse entraîne une décroissance de la longueur d'onde qui va pouvoir alors entrer en résonance avec les particules étudiées. C'est dans cette optique que l'utilisation de matériaux poreux est primordiale. À partir de matériaux poreux et de résonances de Mie, il est alors possible de créer des matériaux avec un indice acoustique négatif.

Brunet et al. ont très nettement exploré ce domaine. Les premiers travaux consistaient à étudier ces résonances dans des dispersions aléatoires de gouttes monodisperses dans une matrice gel [28]. Ils ont alors réussi à observer les modes de résonances de ces

gouttes et l'effet que cela pouvait avoir sur la vitesse de phase. Ils ont pu décrire ces résonances à partir du modèle de Foldy. La Figure 1.5 présente un des résultats marquants

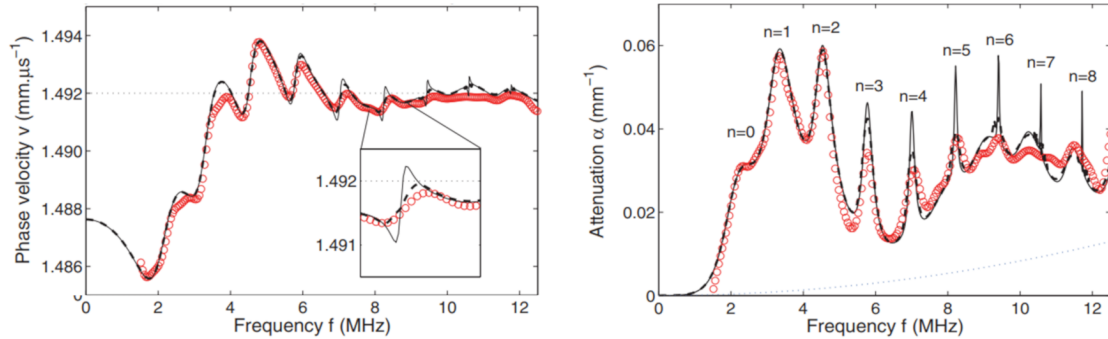


FIGURE 1.5 – Vitesse de phase et atténuation d’une dispersion de gouttes en fonction de la fréquence. Les cercles rouges correspondent aux valeurs expérimentales, les courbes pleines correspondent aux valeurs obtenues par le modèle de Foldy et les courbes en pointillés correspondent aux valeurs obtenues pour un échantillon sans gouttes. [28]

de cette étude. Chaque résonance entraîne une variation de la vitesse due aux variations des propriétés physiques. Chaque résonance est également accompagnée d’une hausse de l’atténuation.

Ils ont ensuite décidé d’étudier les résonances de Mie obtenues à partir de particules poreuses. Pour cela, ils ont commencé par chercher le matériau adéquat pour les inclusions poreuses. Leur choix s’est porté sur des silicones poreux [29]. Les premiers travaux ont été d’étudier la vitesse du son à travers ces matériaux. Les silicones poreux sont réalisés à partir de l’approche polyLIPE qui consiste à réaliser une émulsion stable avec un taux en phase continue inférieur à 40% volumique. Dans ce cas, la phase continue est de l’eau qui est retirée après solidification du silicone par UV : le matériau final obtenu est poreux. Ils ont mesuré la vitesse du son pour différentes fractions en porosité (Figure 1.6). Ils ont pu donner une expression de la vitesse longitudinale du son c_l en fonction de la porosité ϕ et des propriétés mécaniques du matériau (Éq. 1.7),

$$c_l = \frac{c_0}{\sqrt{(1 - \phi)(1 + \frac{3K_0}{4G_0}\phi)}}, \quad (1.7)$$

avec K_0 le module en compression et G_0 le module de cisaillement. Cette expression permet de mettre en lumière l’effet des propriétés mécaniques sur la vitesse, et la nécessité d’un matériau mou. Plus le ratio des modules sera important, plus la chute de la vitesse sera importante. Cette étude a permis de confirmer que les silicones poreux étaient de bons candidats pour le matériau inclusionnaire.

L’étude suivante a consisté à caractériser la réponse acoustique d’une dispersion de particules de silicone poreux dans une matrice gel [7]. La Figure 1.7 présente les valeurs expérimentales de la vitesse de phase et de l’indice acoustique, obtenues pour cette dispersion. Pour une gamme de fréquences restreinte et une fraction en particules supérieure à 15% volumique, il est possible d’atteindre des valeurs négatives pour la vitesse de phase

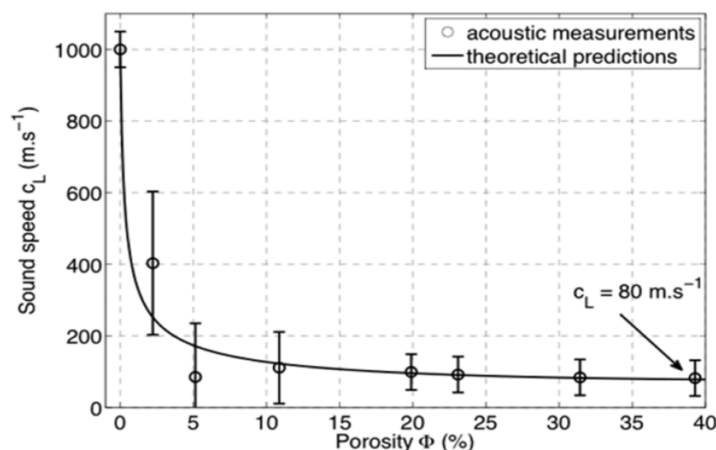


FIGURE 1.6 – Évolution de la vitesse du son dans des silicones poreux en fonction de la porosité [29].

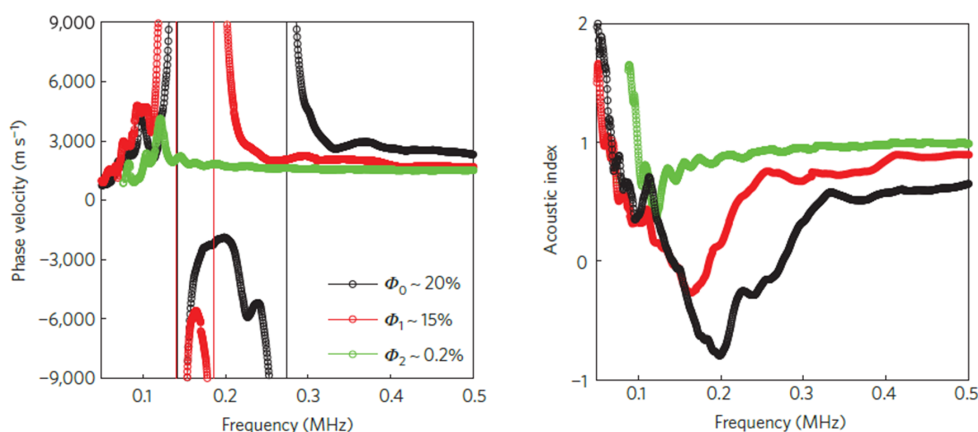


FIGURE 1.7 – Évolutions de la vitesse de phase et de l'indice acoustique d'une dispersion de particules de silicone poreux pour différentes fractions volumiques en particules [7].

et l'indice acoustique. Ces derniers travaux ont permis de valider la possibilité de réaliser un métamatériau acoustique à partir de particules poreuses soumises à des résonances de Mie. Des travaux similaires réalisés dans la thèse de S. Raffy [3] ont permis de mettre en évidence une deuxième bande de vitesse négative correspondant aux différentes résonances des premiers modes (Figure 1.8). Les particules réalisées dans ces travaux sont des particules de silice poreuse obtenues par voie sol-gel et à l'aide d'un montage microfluidique.

Un dernier détail sur les métamatériaux acoustiques à partir des résonances de Mie est à notifier, il s'agit de l'effet de la polydispersité des inclusions. Mascaro et al. [30] ont étudié l'impact de la polydispersité de gouttes sur la réponse acoustique de dispersions. Ils ont étudié l'évolution des résonances pour des polydispersités allant de 1 à 13%. La Figure 1.9 montre que l'augmentation de la polydispersité entraîne une diminution du

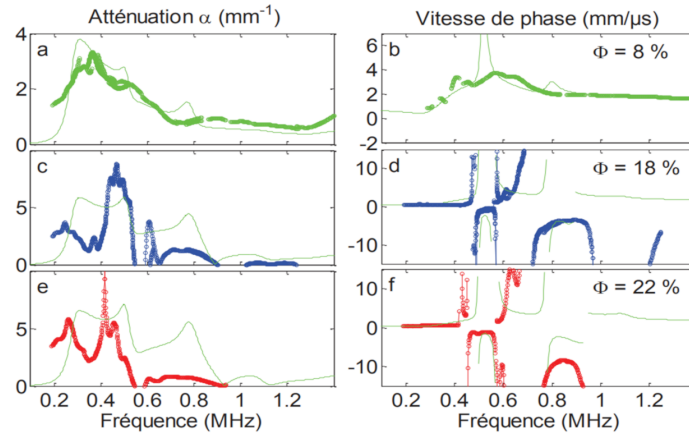


FIGURE 1.8 – Évolutions de la vitesse de phase et de l'indice acoustique d'une dispersion de particules de silice poreuse pour différentes fractions volumiques en particules [3].

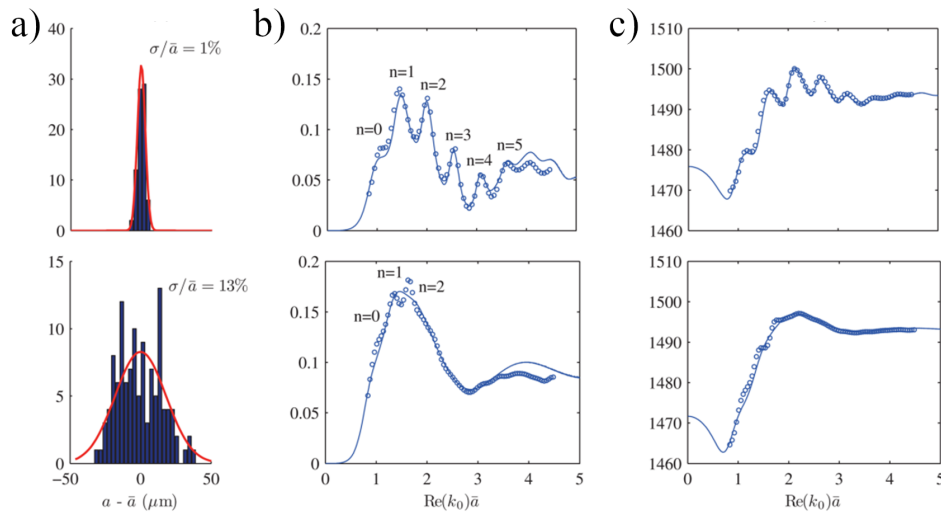


FIGURE 1.9 – a) Distributions en taille des gouttes, b) atténuations acoustiques et c) vitesses de phase pour deux dispersions de gouttes. [30].

nombre de modes de résonance observable et un lissage des modes restants.

En conclusion de cette partie, pour réaliser un métamatériau acoustique à partir de l'approche de matériau localement résonant et de résonances de Mie, plusieurs critères à remplir sont indispensables. Tout d'abord, il est nécessaire d'avoir des particules de tailles inférieures à la longueur d'onde pour pouvoir satisfaire à l'approximation de milieu effectif. Ensuite, il faut des particules poreuses ayant les bonnes propriétés mécaniques de manière à observer un ralentissement de la vitesse du son favorable à l'apparition des résonances de Mie. Dernier point non négligeable, il est préférable d'avoir des particules monodisperses pour observer au mieux les résonances.

1.2 Particules de polymères poreux par voie microfluidique

Dans cette thèse, pour répondre aux critères précédents, nous décidons de réaliser les particules poreuses à l'aide d'un montage microfluidique nous permettant d'atteindre la taille et la polydispersité adéquates. Ici, nous passons en revue différents travaux permettant d'obtenir les objets désirés à partir de la microfluidique.

1.2.1 La microfluidique

1.2.1.1 Présentation et bénéfices de la méthode

La microfluidique est une technologie apparue au début des années 1990 qui étudie les petits volumes et les écoulements. Manz et al., en 1990, ont été les premiers à proposer un nouveau concept théorique de système d'analyse chimique miniaturisé qui permettrait d'améliorer grandement les analyses, d'utiliser le moins possible de réactifs et de réduire la taille des instruments [31]. Par la suite, de nombreux systèmes sont apparus à partir d'une méthode de photolithographie, qui consiste souvent à modifier la surface d'un wafer en silicium pour créer des structures dans la gamme du micromètre [32]. La microfluidique a vécu un tournant lors de l'année 1998 lorsque Whitesides et al. ont proposé une nouvelle méthode, la lithographie douce, pour réaliser les systèmes [33, 34]. Ce principe consiste à réaliser un moule en résine photosensible sur un wafer en silicium par photolithographie à travers un masque. Ensuite, du Poly(diméthylsiloxane) (PDMS) est coulé sur le wafer pour obtenir le moule inverse. Le tout est alors scellé sur une surface plane et les systèmes microstructurés sont obtenus (Figure 1.10). À partir de cette période, la microfluidique a

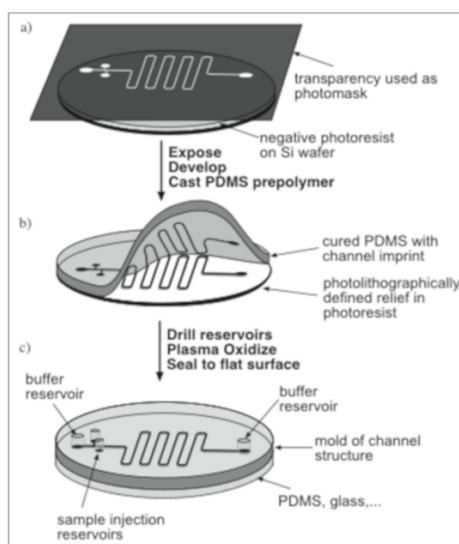


FIGURE 1.10 – Description des différentes étapes permettant d'obtenir le montage microfluidique de Whitesides et al. [33]

vécu un essor considérable du fait du développement rapide de cette méthode, de son bas

prix et de sa capacité à s'adapter à tout type de chimie et d'analyse.

Comme évoqué au début de cette partie, la microfluidique est la science des petits volumes et des écoulements. La taille caractéristique de l'étude de ces écoulements s'échelonne du micromètre jusqu'au millimètre. Les volumes étudiés vont de 10^{-6} à 10^{-15} L. Dans ce type de configuration, le transport est très bien contrôlé ce qui permet d'analyser des mélanges, des transferts thermiques et des évolutions de concentration. L'écoulement d'un fluide est contrôlé par l'équation de Navier-Stokes qui prend en compte les forces visqueuses, les forces de pression ainsi que les forces inertielles. Pour rendre compte des écoulements étudiés, le nombre de Reynolds est utilisé et il compare les forces inertielles aux forces visqueuses (Éq. 1.8),

$$Re = \frac{\rho L v}{\eta}, \quad (1.8)$$

avec ρ la masse volumique du liquide, v sa vitesse d'écoulement, η sa viscosité et L la largeur du montage microfluidique. Les montages étudiés étant de tailles très petites, Re est souvent très inférieur à 1 en microfluidique ce qui entraîne des écoulements laminaires. À l'inverse, des valeurs grandes de Re entraînent des écoulements turbulents. Ce transport laminaire est très intéressant car il permet de faire s'écouler côte à côte des liquides miscibles sans qu'ils se mélangent et les écoulements sont réversibles [35]. Le seul mélange qui peut se passer entre les deux liquides s'effectuera par diffusion moléculaire. La microfluidique est donc très intéressante pour étudier des phénomènes de diffusion-convection [36, 37].

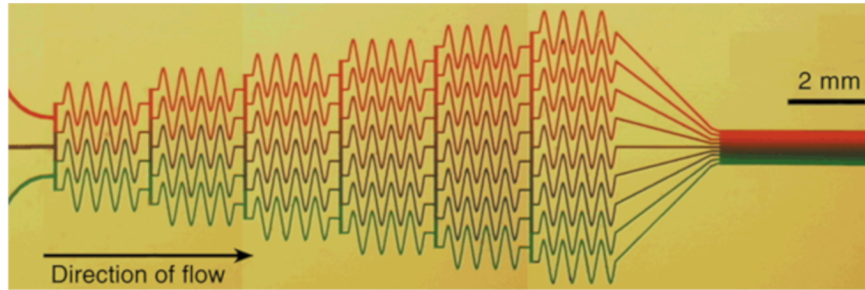


FIGURE 1.11 – Génération d'un gradient de concentration dans un montage microfluidique. [37]

1.2.1.2 Application de la microfluidique à la formation de gouttes

Dans les montages microfluidiques, les gouttes sont généralement formées par émulsion de deux liquides non miscibles. Le premier liquide est considéré comme la phase continue et mouille les parois du montage microfluidique alors que le deuxième est considéré comme la phase à disperser et n'a aucune affinité avec le montage. Le matériau choisi pour les montages microfluidiques est donc déterminant pour l'application envisagée. Il est également possible de réaliser des traitements de surface pour obtenir l'affinité voulue et disperser la phase adéquate. Lors du mélange des deux phases, des instabilités à l'interface

peuvent se produire ce qui entraîne la formation de gouttes calibrées. Ces instabilités sont gouvernées par le nombre capillaire Ca (Éq. 1.9),

$$Ca = \frac{\eta v}{\gamma}, \quad (1.9)$$

avec γ la tension de surface. Ca compare les forces visqueuses à la tension de surface. Pour des valeurs inférieures à 1, l'écoulement de la phase à disperser sera instable et il y aura formation de gouttes calibrées. Dans cette situation, les gouttes obtenues sont monodisperses. Pour des valeurs supérieures à 1, les forces visqueuses vont dominer et un jet stable aura tendance à se former et il n'y aura plus de fragmentation. Il existe de nombreux régimes intermédiaires qui entraîne la formation de gouttes déformées ou bien polydisperses (Figure 1.12).

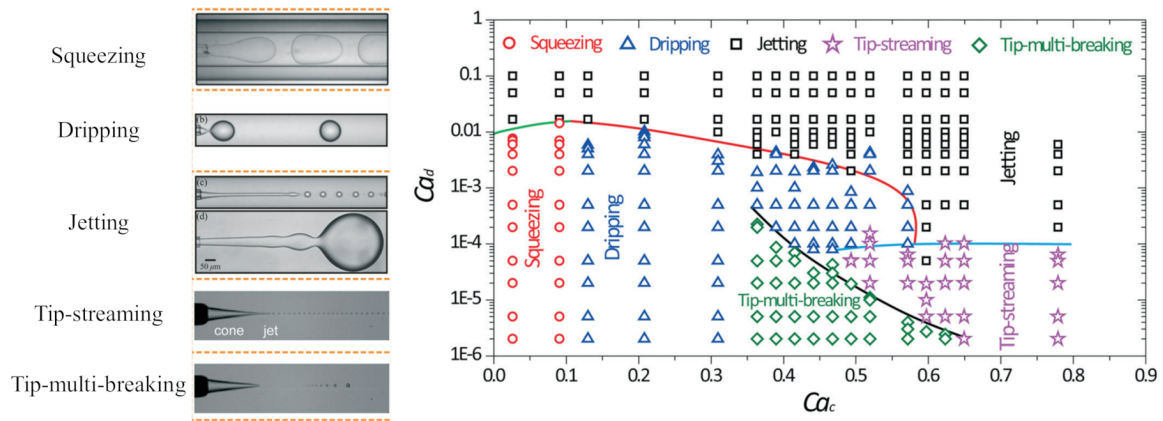


FIGURE 1.12 – Régimes d'écoulement obtenus pour des valeurs de Ca pour les phases continue Ca_c et à disperser Ca_d variables. [4]

Deux principaux montages microfluidiques sont employés pour la formation de gouttes : les puces en PDMS réalisées par photolithographie douce et les capillaires en verre imbriqués. Il existe trois géométries différentes amenant à la formation de gouttes : les géométries « flow-focusing » et « co-flow » pour les deux montages et la géométrie en jonction T, en plus, pour les puces (Figure 1.13) [3, 4]. Dans la géométrie « co-flow », la phase à disperser débouche directement dans la phase continue et les gouttes formées ont tendance à avoir la taille du canal de sortie. Dans la géométrie « flow-focusing », la phase à disperser passe par une constriction qui entraîne des instabilités et les gouttes formées sont de taille proche de celle de la constriction. Cette méthode est fréquemment utilisée pour la formation de petites gouttes. Pour la géométrie en T, la phase continue vient cisailer la phase à disperser et forcer la formation des gouttes qui auront la taille du canal de sortie.

En conclusion, pour réaliser des gouttes en microfluidique, il est nécessaire de penser au préalable au type de montage envisagé, à sa géométrie et aux liquides utilisés pour l'émulsion. Il sera important d'étudier la viscosité et la tension de surface des fluides pour obtenir un train de gouttes calibrées et monodisperses.

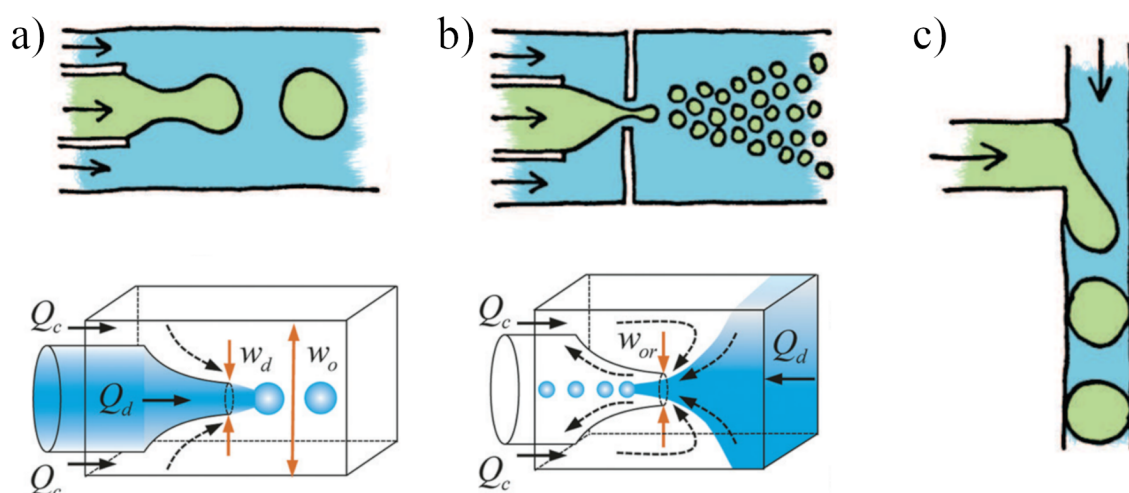


FIGURE 1.13 – Trois principales géométries utilisées en microfluidique : a) « co-flow », b) « flow-focusing » et c) jonction T. [3,4]

1.2.2 Voies de synthèse pour les microparticules poreuses

Nous détaillons dans cette partie les différentes voies de synthèse utilisées pour la réalisation de microparticules poreuses par microfluidique. Pour arriver à ces particules poreuses, il faut disperser un mélange contenant un porogène dans une autre phase non miscible à l'aide du montage microfluidique. Des gouttes contenant le porogène sont alors obtenues, il faut ensuite les solidifier par une étape de chimie. Le porogène peut être de différentes constitutions : solide, liquide ou gaz. Lorsqu'il s'agit d'un gaz, le matériau obtenu est déjà poreux et il n'est pas nécessaire de réaliser une nouvelle étape chimique. Dans le cas des porogènes solides et liquides, il est parfois nécessaire de réaliser des étapes supplémentaires pour obtenir la porosité telles que la dissolution ou bien l'évaporation.

1.2.2.1 Utilisation d'un porogène gazeux : les mousses

Les différents travaux trouvés dans la littérature ne parlent pas de mousses fines mais plutôt d'encapsulation d'un nombre fini de bulles dans une goutte. Nous présentons ici seulement la méthode la plus proche de celle que nous envisagerons dans les travaux de cette thèse. Wan et al. étudient la production de microbulles d'air par microfluidique et leur encapsulation dans un polymère dans l'optique de réaliser des microparticules poreuses [38]. Les montages microfluidiques utilisés sont en PDMS et réalisés par photolithographie. Ils étudient deux géométries différentes dans ces travaux : la géométrie « flow-focusing » et la géométrie en T. Dans le cas des mousses, il faut réussir à stabiliser trois phases avec des affinités différentes : l'air, une phase hydrophile et une phase hydrophobe. Ils utilisent alors deux montages microfluidiques, l'un après l'autre, pour réaliser des émulsions successives. Ils étudient deux cas différents : le premier correspond à la réalisation d'un train de bulles d'air dans la phase hydrophile à l'aide d'un « flow-focusing » puis à la fragmentation de cet écoulement dans une phase hydrophobe à l'aide d'une jonction T, le deuxième correspond au même principe mais avec deux « flow-focusing »

(Figure 1.14).

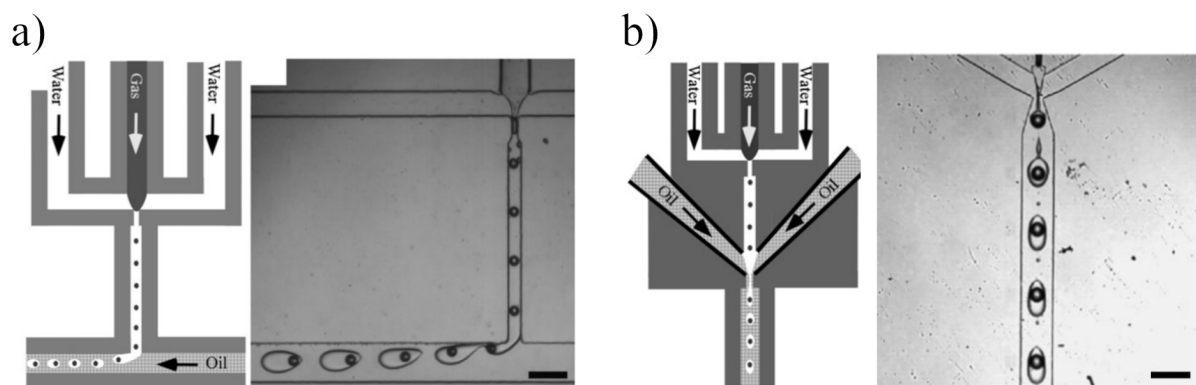


FIGURE 1.14 – Schémas et clichés obtenus par microscope optique des deux voies de synthèse étudiées : a) « flow-focusing » puis jonction T, b) double « flow-focusing ». La barre d'échelle correspond à 150 μm . [38]

Les premiers tests réalisés ont été faits sur la fragmentation d'un écoulement d'eau contenant des bulles d'air dans une phase huile. Ils ont commencé par quantifier le nombre de bulles dans les gouttes, ainsi que leurs tailles, en fonction des débits. Ils en sont venus à la conclusion que le paramètre déterminant était le ratio entre le débit de l'eau et le débit de l'huile. Ils ont remarqué qu'il existait plusieurs régimes différents en fonction de ce ratio : pour des valeurs inférieures à 0,15 et supérieures à 1, il est impossible d'obtenir le train de bulles, pour des valeurs comprises entre 0,3 et 0,6 le nombre de bulles est indépendant de la pression du gaz, et pour le reste des valeurs, le nombre est directement dépendant de la pression du gaz. Ensuite, ils ont étudié la taille des gouttes et des bulles obtenues dans le cas de la formation d'une seule bulle par goutte. La taille des gouttes ne dépend pas énormément du ratio des débits alors que l'épaisseur de la couche d'eau oui. Ils ont également remarqué que la pression de gaz n'avait pas beaucoup d'impact dans le cas de la géométrie en double « flow-focusing » alors que c'est l'inverse dans le cas de la géométrie « flow-focusing » suivi de la jonction T. En conclusion, la géométrie affecte les résultats obtenus et le ratio des débits permet de jouer sur la taille et le nombre des bulles. Pour finir, dans cette étude, ils ont fabriqués des microparticules poreuses à base de polyacrylamide à partir du montage avec la jonction T. Ils ont alors montré qu'il était possible de réaliser des microparticules poreuses à partir d'un train de bulles dans un montage microfluidique (Figure 1.15).

1.2.2.2 Utilisation d'un porogène liquide : les émulsions

Nous nous focalisons ici sur l'utilisation de solvants ou de phases non miscibles comme porogène [6]. L'idée consiste à réaliser une émulsion à l'aide d'un montage microfluidique d'une phase à disperser contenant une autre phase liquide d'affinité diverse dans une phase continue non miscible. La nature du solvant a un rôle déterminant sur la taille de la porosité finale obtenue, nous discuterons des effets des bons et mauvais solvants. Nous évoquerons aussi l'utilisation de phase non miscible avec la méthode HIPE.

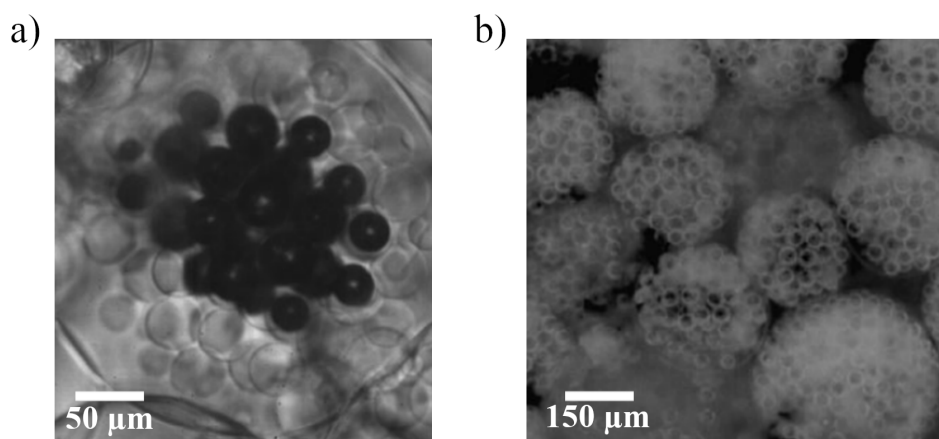


FIGURE 1.15 – Clichés obtenus par microscopie optique de particules poreuses de polyacrylamide : a) champ clair et b) champ noir. [38]

Les premières microparticules poreuses obtenues par microfluidique et à partir d'un porogène liquide ont été présentées en 2005 par Xu et al. [39]. Ils ont réalisé un mélange préalable entre un mauvais solvant, le dioctyle phtalate, et un monomère acrylate, le Tripropylèneglycol Diacrylate (TPGDA), polymérisable par UV. L'émulsion est réalisée dans un montage « flow-focusing » à l'aide d'une phase non miscible, l'eau. L'utilisation d'un mauvais solvant entraîne une séparation de phases très tôt dans le processus de polymérisation, ce phénomène est appelé la synérèse χ -induite. Lors de l'initiation de la polymérisation, il se forme des nucléis de polymères indépendamment du solvant qui s'agglomèrent pour former la particule finale contenant des poches de solvant. Il est possible d'utiliser un autre solvant pour éliminer les dernières traces de porogène, ici de l'acétone. La porosité finale obtenue est essentiellement macroscopique ce qui induit une faible surface spécifique et une taille des pores importante, ici proche de 1 μm .

Dans la même équipe, ils ont ensuite étudié l'effet de l'affinité du solvant sur la taille de la porosité [40]. Ils ont utilisé, de la même manière, un montage microfluidique « flow-focusing » pour disperser une phase contenant un mélange de monomères acrylates avec le porogène, dans une phase aqueuse. Ils ont utilisé quatre solvants avec des affinités différentes : deux ayant une bonne affinité avec les acrylates et deux autres ayant une mauvaise affinité. Ils ont montré que pour les deux premiers porogènes, il se déroulait une synérèse ν -induite, c'est-à-dire que le polymère est soluble dans le solvant au départ et que la séparation de phases s'opère bien après le point gel. La conséquence de cette synérèse est la formation d'une microporosité ou d'une mésoporosité de taille inférieure à la centaine de nanomètres. Dans ces travaux, ils ont réussi à relier le paramètre de solubilité des solvants à la taille de la porosité finale obtenue et sa surface spécifique. La Figure 1.16 montre bien que la taille de la porosité augmente avec un mauvais solvant.

Les deux cas précédents présentaient des solvants très ou peu miscibles. Maintenant, nous évoquons le cas des phases liquides non miscibles comme porogène, avec la méthode des poly(HIPE), poly(High Internal Phase Emulsion) [41]. L'idée consiste à stabiliser au préalable une phase liquide non miscible par tensioactifs dans la phase à polymériser. Cette méthode est appelée poly(HIPE) car la fraction volumique en porogène est supé-

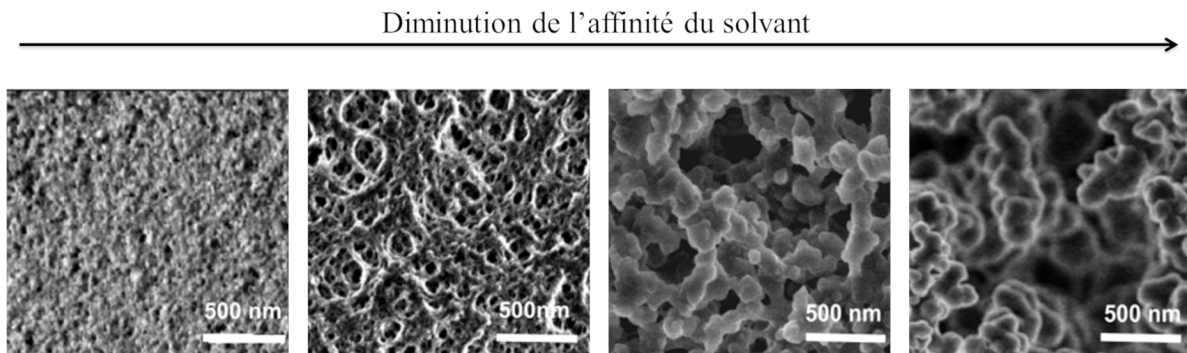


FIGURE 1.16 – Effet de l'affinité du solvant sur la taille de la porosité finale. [40]

rieure à 74% ce qui crée des matériaux très poreux. Il existe la même méthode pour des porosités finales plus faibles : les poly(LIPE) pour les faibles fractions et les poly(MIPE) pour les fractions intermédiaires. Dans les travaux de Gokmen et al. [41], les particules sont obtenues après une double émulsion. La première émulsion est réalisée au préalable et concerne la phase à disperser, un monomère acrylate est mélangé vigoureusement à une très grande quantité d'eau et le tout est stabilisé à l'aide de tensioactifs. La deuxième émulsion est réalisée dans une jonction T où la phase HIPE est fragmentée en gouttes dans une phase aqueuse contenant également des tensioactifs. Les gouttes sont finalement polymérisées par UV. Les particules finales obtenues sont alors monodisperses et présentent une porosité importante et de taille supérieure à la dizaine de micromètres.

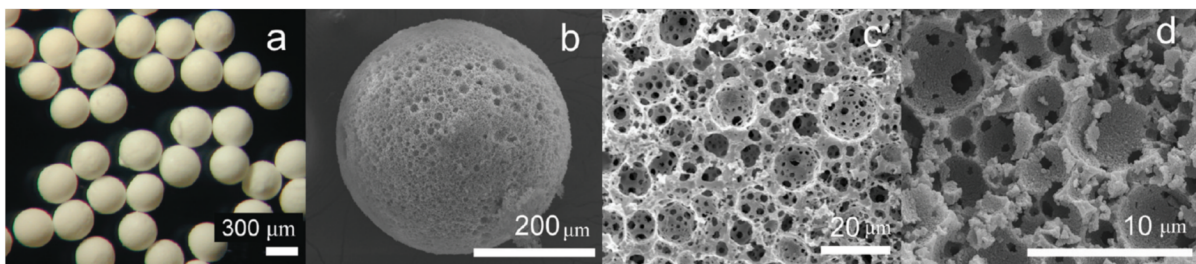


FIGURE 1.17 – Clichés obtenus au microscope optique a) et b) des particules obtenues par microfluidique et c) et d) de la porosité finale obtenue. [41]

En conclusion de cette partie sur les porogènes liquides, il est possible de contrôler la porosité finale obtenue en fonction de la phase liquide envisagée. En changeant la nature et l'affinité de la phase, la porosité peut alors passer de l'ordre de la dizaine de nanomètres à une macroporosité de l'ordre de la dizaine de micromètres. Ceci permet alors d'envisager tous types d'applications telles que la filtration ou bien le relargage de médicaments. L'utilisation de la microfluidique associée à cette voie de synthèse permet d'envisager des taux de production importants et la formation de particules identiques.

1.2.2.3 Utilisation d'un porogène solide : les dispersions

La dernière voie de synthèse présentée concerne les porogènes solides et donc les dispersions. Nous présentons ici deux synthèses permettant d'obtenir des microparticules poreuses à partir de carbonate de calcium (CaCO_3) comme porogène. Nous présenterons la polymérisation de suspensions mais pas dans des montages microfluidiques, nous parlerons seulement de la technique de base. La transposition aux montages microfluidiques est tout à fait envisageable et nous en présenterons un exemple dans les travaux de cette thèse.

La technique est similaire à celles présentées dans les précédentes parties à l'exception que nous ne parlons plus de mousses ou d'émulsions mais de dispersions. L'application visée par les deux travaux que nous présentons concerne la chromatographie [42,43]. Deux méthodes sont évoquées dans ces travaux : une à partir de CaCO_3 comme porogène et une autre avec du CaCO_3 mais également un porogène liquide dans l'optique d'obtenir une porosité avec deux tailles caractéristiques.

Pour le premier test avec seulement le CaCO_3 , le milieu contient au départ un mélange de monomères acrylates auquel on ajoute une quantité finie de particules de CaCO_3 de taille fine (0,8 μm). L'ensemble est ensuite dispersé dans une phase aqueuse non miscible puis agité vigoureusement et stabilisé par tensioactifs. Le tout est polymérisé par UV et les particules obtenues sont polydisperses du fait de la méthode employée. Une fois les particules obtenues, celles-ci sont rincées puis plongées dans un bain d'acide chlorhydrique dans le but de dissoudre le carbonate et, enfin, elles sont rincées à l'eau pure puis séchées. Les particules finales présentent une macroporosité de taille proche du micron et qui est directement liée à la taille initiale des particules de CaCO_3 .

Pour le deuxième test avec le CaCO_3 et un porogène liquide, le mélange est identique au précédent à part que l'on rajoute un solvant qui va permettre d'amener une porosité plus fine que celle du CaCO_3 . Le principe est le même, le mélange est dispersé et stabilisé dans une phase aqueuse puis les gouttes sont polymérisées. Les particules de carbonate sont dissoutes par acide et, ici, une étape de rinçage supplémentaire permet d'extraire le solvant des particules poreuses. Ils ont également réalisé des particules sans utiliser le CaCO_3 pour montrer la différence de porosité obtenue. Comme présenté dans la partie précédente, l'utilisation d'un porogène liquide permet de moduler la taille de la porosité en fonction de son affinité avec le polymère. Ici, la taille caractéristique de la porosité est comprise entre 10 et 200 nm. Lorsque le CaCO_3 est ajouté, la distribution en taille de la porosité devient bidisperse : la taille obtenue avec le solvant ne change pas et une seconde distribution en taille apparaît proche du micromètre qui correspond à la taille initiale des particules minérales (Figure 1.18).

Cette voie de synthèse permet de créer des structures avec des macroporosités connectées ce qui la rend très intéressante du point de vue de la chromatographie car elle permet de laisser passer les molécules de grandes tailles. L'utilisation du porogène solide permet de contrôler directement la taille de la porosité finale obtenue. De plus, associé à un autre type de porogène, cette méthode permet de créer des objets avec des tailles de porosité très large allant de la microporosité à la macroporosité ce qui permet, en chromatographie, de laisser passer au choix une large gamme de molécules.

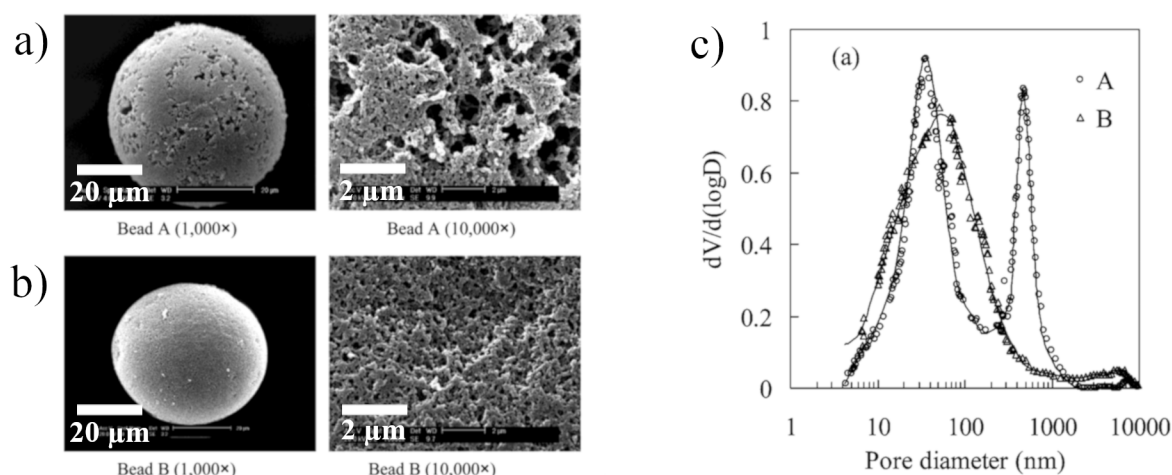


FIGURE 1.18 – Clichés obtenus au microscope électronique à balayage a) d’une particule présentant les deux types de porosité et b) d’une particule présentant une porosité par le solvant. c) Distribution en taille des pores pour les deux types de particules poreuses. [42]

1.3 La photopolymérisation UV dans le domaine de la microfluidique

Nous avons présenté dans la partie précédente la synthèse de polymères poreux par microfluidique et, maintenant, nous présentons la chimie principale permettant d’obtenir ces polymères solides, à savoir la photopolymérisation UV. Nous nous focaliserons surtout sur l’utilisation de cette technique pour la réalisation de particules par microfluidique. Nous n’évoquerons pas ici les mécanismes réactionnels car ils seront détaillés dans le Chapitre 2.

1.3.1 Principe de la méthode

La photopolymérisation correspond à l’initiation par la lumière d’une réaction de polymérisation [5]. Cette méthode est très employée depuis le milieu du 20ème siècle. La photopolymérisation UV consiste à créer une espèce instable et très réactive, appelée radical, à l’aide d’un rayonnement, qui va par la suite initier une réaction en chaîne. Le rayonnement UV de haute énergie va entraîner le passage d’un électron de valence à un état excité et favoriser le clivage d’une liaison covalente. Ce clivage entraîne la formation de deux radicaux avec un nombre non apparié d’électrons sur leurs couches de valence ce qui les rend très réactifs. Du fait de leur instabilité, ils vont alors venir se greffer à une nouvelle molécule et former un nouveau radical, la réaction est alors en chaîne. Dans la plupart des réactions de photopolymérisation, les monomères n’ont pas une efficacité quantique assez importante pour initier eux-mêmes la formation des radicaux et la réaction. En général, une espèce intermédiaire, appelée photoinitiateur, est utilisée pour initier la polymérisation. Cette espèce a une importante efficacité quantique, c’est-à-dire une valeur importante du nombre de radicaux formés par photons absorbés. Les radi-

caux sont formés rapidement et en grande quantité et peuvent réagir avec les monomères pour initier la formation du polymère. Les radicaux sont les espèces capitales qui vont déterminer l'efficacité de la polymérisation.

Un nombre important de réactions peut se dérouler lors de ce type de polymérisation. La première concerne la formation des radicaux à partir du photoinitiateur. Ces premiers radicaux peuvent réagir de plusieurs manières : soit ils se recombinent et stoppent la réaction, soit ils réagissent avec un monomère et initient la réaction de polymérisation, soit ils réagissent avec un composé parasite et la réaction est inhibée. Les monomères qui ont réagi sont à leur tour des radicaux et peuvent réagir de la même manière avec toutes les espèces présentes. Une fois que tous les monomères ou alors tous les radicaux ont été consommés, la réaction se termine.

Cette méthode permet de changer une formulation de monomères liquide en un polymère solide. Cette technique de photopolymérisation par UV est très intéressante car elle permet d'atteindre des taux de conversion des monomères en polymères proche de 1 et des hautes vitesses de polymérisation du fait de la forte intensité lumineuse envoyée sur l'échantillon. Il existe de nombreux avantages à cette méthode comme le fait que la polymérisation est limitée à la zone illuminée, il est possible de réaliser des structures de formes variées à l'aide de masques [44]. Ce point est très utile dans le domaine de l'impression 3D. La photopolymérisation UV permet également de s'affranchir de certaines problématiques de réaction comme le fait de travailler à température ambiante, ce qui peut être indispensable dans le cas des polymères, ou bien de travailler sans solvants toxiques. Tous ces points positifs sont la raison pour laquelle cette méthode est maintenant très utilisée dans le monde de l'industrie. Les monomères les plus utilisés pour la polymérisation radicalaire sont les monomères à base d'acrylates, l'ouverture de la double liaison carbonée sous l'effet d'un radical entraîne la polymérisation en chaîne. Les principales applications de ces acrylates réticulés sont les revêtements protecteurs, les adhésifs et l'impression 3D pour le médical (dentaire ou restructuration osseuse) [45].

Dans cette thèse, nous cherchons à réaliser des microparticules poreuses par voie microfluidique et par photopolymérisation UV. Nous allons donc présenter plus en détails le principe utilisé et les applications possibles pour cette polymérisation dans le domaine de la microfluidique. Le principe de départ est toujours le même, un montage microfluidique permet de réaliser l'émulsion du monomère dans une phase non miscible. La différence entre les synthèses peut se situer au niveau de la polymérisation. En effet, soit la source UV est placée au-dessus du montage microfluidique et la polymérisation sera « in-situ », soit les gouttes sont stabilisées par tensioactifs et illuminées, dans un second temps, à la sortie du montage, la polymérisation sera « ex-situ » (Figure 1.19). La polymérisation « in-situ » permet l'obtention de particules de formes variables et évite la coalescence entre les gouttes alors que la polymérisation « ex-situ » ne permet l'obtention que de particules sphériques et est soumise à la coalescence.

Il est facile d'envisager qu'en associant la photochimie à la microfluidique il est possible d'obtenir des particules monodisperses, sphériques ou non et de tailles variables. Tout cela dans des quantités importantes obtenues sur des temps courts de production. Dans la prochaine partie, nous présentons quelques exemples de particules obtenues et leurs applications.

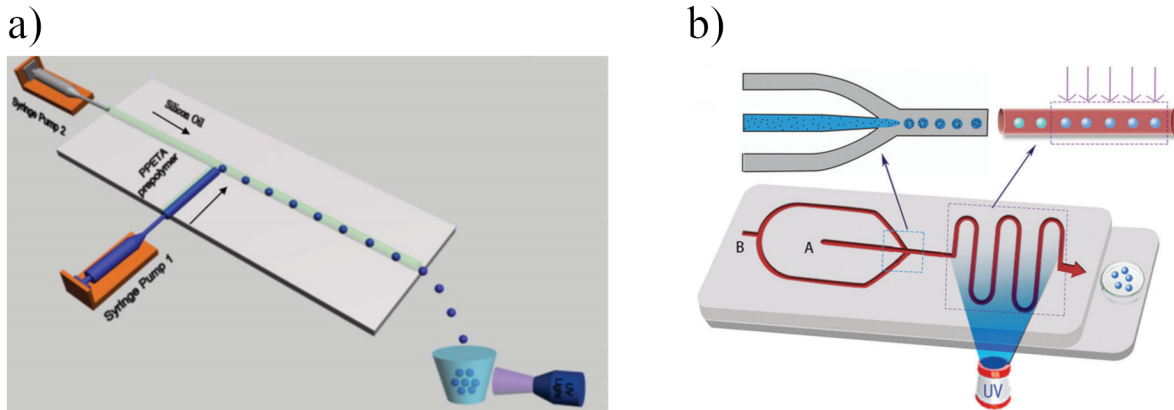


FIGURE 1.19 – a) Exemple de photopolymérisation « ex-situ » [46]. b) Exemple de photopolymérisation « in-situ » [47].

1.3.2 Nombreux exemples de particules obtenues

Nous présentons ici les différentes microparticules qu'il est possible d'obtenir en associant photopolymérisation et microfluidique. Nous passerons des particules sphériques simples aux particules complexes de tailles et de formes variées.

1.3.2.1 Particules sphériques

Il existe de nombreux exemples dans la littérature présentant la formation de particules sphériques de polymères par illumination UV. Nous présentons trois différents travaux sur des polymères avec des propriétés finales différentes. Nous commençons par traiter le cas le plus simple, à savoir la formation de ces particules à partir d'un monomère acrylate et d'un montage microfluidique en T [46]. Le montage est représenté Figure 1.19.a. La phase à disperser est un mélange entre un photoinitiateur, le 2-Hydroxy-2-Méthylpropiophénone (HMP), et un monomère, le Pentaerythritol TriAcrylate (PETA). La phase continue correspond à une huile silicone de viscosité fixée. En fonction des débits, ils font varier la taille des gouttes obtenues au niveau de la jonction T, qu'ils polymérisent, dans un second temps, à la sortie du dispositif. Ils ont montré que l'augmentation du débit de la phase continue entraîne une diminution de la taille des particules et que l'augmentation du débit de la phase à disperser entraîne l'inverse (Figure 1.20). Ce premier exemple de synthèse correspond au cas le plus simple mais montre la possibilité de contrôler précisément la taille des microparticules sphériques.

Il est possible d'utiliser des monomères avec des propriétés physiques différentes ou bien d'utiliser des montages plus exotiques que la jonction T. Kanai et al. [48] ont réalisé des particules sphériques d'hydrogels de poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) à l'aide d'un montage microfluidique « co-flow » en 3D. La phase à disperser contient le monomère ainsi que le photoinitiateur auxquels est rajoutée une quantité d'eau. La phase continue correspond à un mélange contenant une huile silicone et un tensioactif pour stabiliser l'interface entre l'eau et l'huile. Ils ont présenté les mêmes résultats au niveau de l'évolution de la taille en fonction des débits. Les points intéressants de cette étude sont le montage

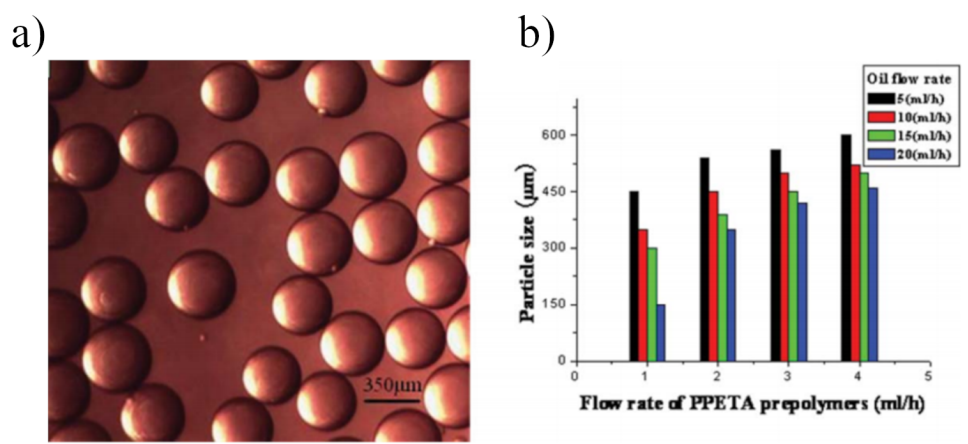


FIGURE 1.20 – a) Particules sphériques de PPETA obtenues par microfluidique. b) Distribution en taille des particules en fonction des débits [46].

3D utilisé et les propriétés du gel de PNIPAM. Lors de l'élévation en température du milieu, la solubilité du polymère évolue et il passe d'hydrophile à hydrophobe ce qui a pour conséquence une perte en volume importante des particules (Figure 1.21). Cet effet est intéressant pour le relargage de médicaments et il pourrait être intéressant pour moduler les propriétés mécaniques dans le domaine de l'isolation acoustique.

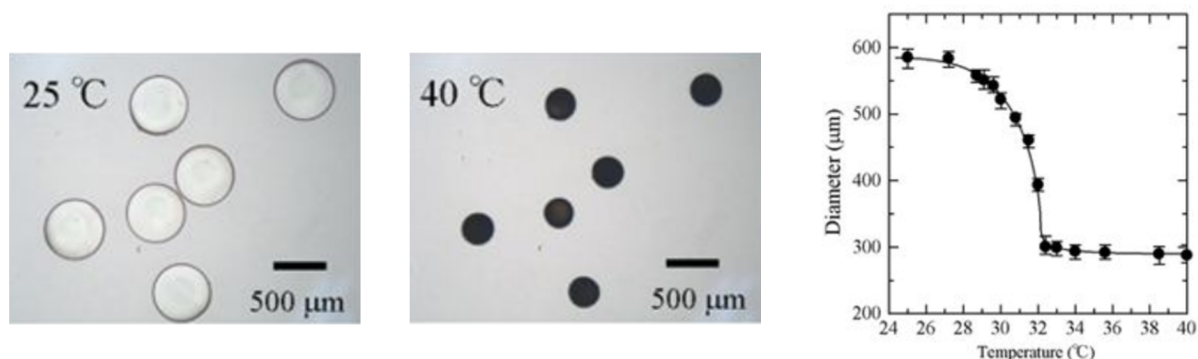


FIGURE 1.21 – Évolution de la taille de particules de PNIPAM en phase aqueuse en fonction de la température [48].

Nous présentons un dernier exemple sur la synthèse de particules d'hydrogels de poly(2-hydroxyéthyl Méthacrylate) (p-HEMA) à l'aide d'un montage microfluidique « flow-focusing » [49]. La particularité de cette synthèse vient de l'affinité entre la phase à disperser et la phase continue, et de la fragmentation de l'écoulement en goutte par l'utilisation d'une force mécanique induite par piézoélectricité. La phase à disperser est composée de HEMA, qui est soluble dans l'eau, et d'un photoinitiateur. La phase continue contient de l'eau saturée en sel pour retarder au maximum la solubilisation du HEMA (environ quelques secondes). La tension interfaciale entre les deux phases étant très basse, une force extérieure est nécessaire pour former les gouttes, c'est le rôle du matériau piézoélectrique. Ils ont

alors étudié la taille des particules formées en fonction de la fréquence du piézoélectrique ainsi que leur état de surface. L'augmentation de la fréquence entraîne une diminution de la taille et la faible tension interfaciale entraîne une surface rugueuse.

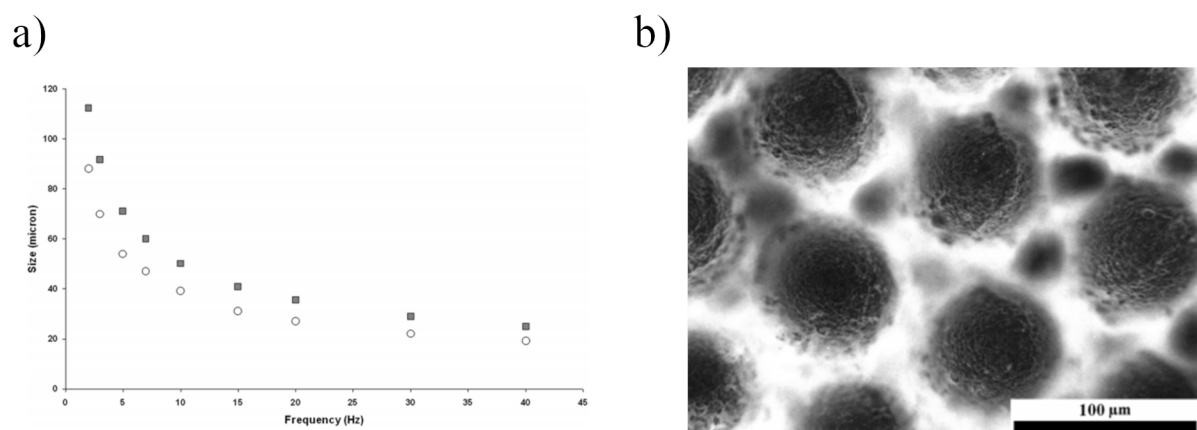


FIGURE 1.22 – a) Évolution de la taille de particules de p-HEMA en fonction de la fréquence pour des débits de phase à disperser de 25 $\mu\text{L}/\text{min}$ (carrés) et de 15 $\mu\text{L}/\text{min}$ (cercles). b) Observation de l'état de surface des particules obtenues. [49]

1.3.2.2 Particules anisotropes

Le groupe du Professeur D. A. Weitz a réalisé un nombre très important de travaux sur la synthèse de particules de tailles et de formes diverses par microfluidique surtout pour une application dans le biomédical [50]. Nous présenterons un de leurs travaux sur la formation de particules asymétriques et de particules Janus, ce sont des particules constituées de zones présentant des propriétés différentes. Nous ajouterons également une étude sur la formation de particules anisotropes induite par une photopolymérisation inégale.

Nous commençons par présenter les travaux de Sheperd et al. [51] qui traitent de la formation de particules Janus contenant des zones de compositions différentes et de la formation de particules non sphériques. Dans cette étude, ils polymérisent par UV une suspension aqueuse contenant un monomère, l'acrylamide, et des microsphères de silice. Ils ont rajouté à cette suspension différents colorants (rhodamine et fluorescéine) pour mettre en lumière les différentes zones de composition. Cette suspension constitue la phase à disperser. La phase continue correspond à une huile minérale de grande viscosité. Le montage microfluidique utilisé contient deux zones clés : la première est une jonction Y permettant de créer un co-écoulement entre la même phase contenant les deux colorants différents, qui ne se mélangent pas du fait des flux laminaires, la deuxième est une jonction « flow-focusing » permettant de fragmenter ce même écoulement. La première partie du montage permet de créer les particules Janus alors qu'un rétrécissement de la deuxième zone permet de contrôler la forme des particules obtenues. La polymérisation UV s'effectue « in-situ » au niveau de la seconde zone (Figure 1.23). La modification de l'épaisseur du canal où s'effectue la polymérisation permet de jouer sur la forme des particules finales.

Cette étude montre la possibilité de créer des particules sphériques ou non contenant des compositions chimiques différentes et donc des propriétés différentes. Ces objets sont très intéressants dans les domaines de la pharmacie, pour le relargage d'espèces réactives, et de l'optique.

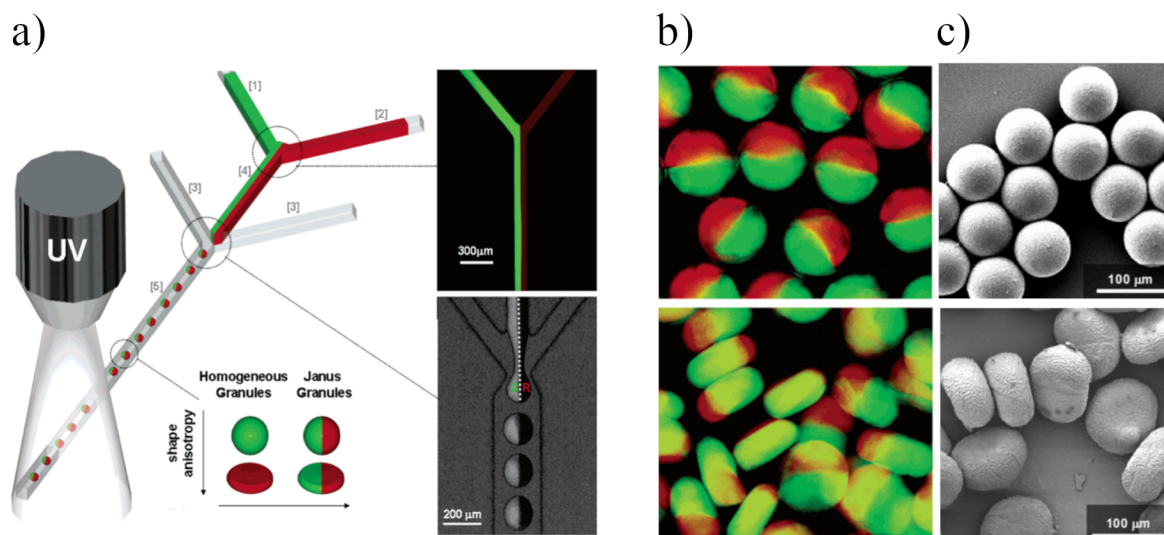


FIGURE 1.23 – a) Schéma du montage microfluidique utilisé. b) Particules Janus observées par microscopie de fluorescence. c) Observation de l'anisotropie de forme par MEB. [51]

Nous présentons maintenant les travaux de Kim et al. [52] sur la formation de particules Janus asymétriques et poreuses. Dans cette étude, la porosité est induite par un porogène liquide, il s'agit ici d'un mauvais solvant qui induira une séparation de phases très vite durant la photopolymérisation. La phase à disperser contient un monomère, le Tripropylèneglycol Diacrylate (TPGDA), le porogène, le 4-cyano-4'-pentylbiphényle qui est un cristal liquide, et un photoinitiateur. Cette phase est fragmentée dans la phase continue à l'aide d'un montage microfluidique « flow-focusing ». À ce stade, il se forme des gouttes sphériques et monodisperses contenant le monomère et le porogène, qui sont stabilisées par tensioactifs et récoltées. L'étape cruciale de cette synthèse correspond à la photopolymérisation « ex-situ ». Celle-ci étant directionnelle, la polymérisation s'effectue très rapidement d'un côté de la goutte et lentement de l'autre. La taille de la porosité étant liée à la compétition entre la séparation de phases et la vitesse de polymérisation, chaque côté aura une porosité différente. La cinétique de polymérisation étant rapide du côté illuminé, les domaines où le solvant est présent après la séparation de phases seront petits et la porosité finale sera également de petite taille, la surface spécifique des pores sera très importante. De l'autre côté, la polymérisation étant plus lente, il se forme de plus grands domaines où est présent le solvant ce qui induit une porosité de plus grande taille et ouverte, la surface spécifique est bien moins importante. L'anisotropie se situe donc au niveau de la porosité et peut être mise en lumière lors du séchage. Avant séchage, le côté illuminé est lisse alors que le côté non illuminé est rugueux. Lors du séchage, du côté illuminé, la surface des pores est très importante ce qui entraîne un collapse plus important que de l'autre côté et la formation d'une surface plissée.

En conclusion, l'association de la photopolymérisation et de la microfluidique permet

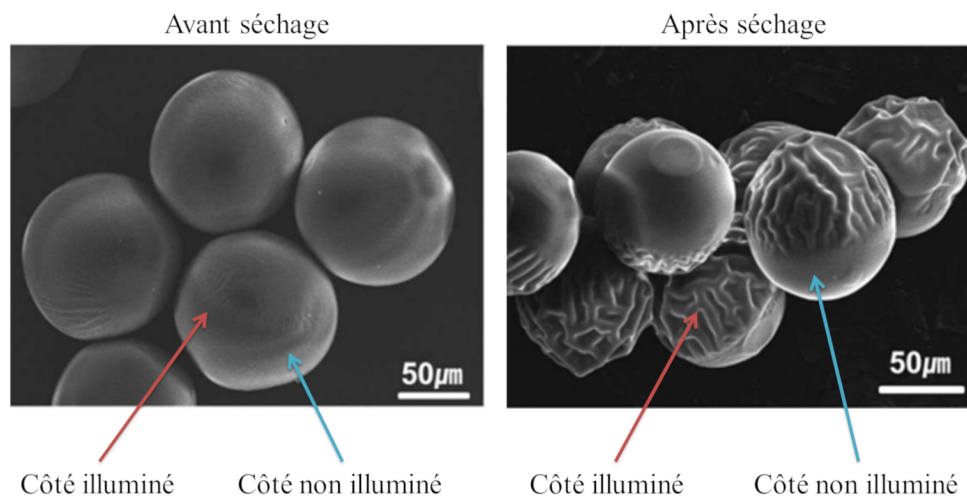


FIGURE 1.24 – Mise en évidence de l’asymétrie de structure lors du séchage de particules. [52]

d’envisager la création de particules de formes, de tailles et de compositions variées ayant des propriétés physiques variables.

1.3.2.3 Capsules obtenues par émulsions multiples

Nous finissons cette partie sur la présentation de la photopolymérisation en milieu microfluidique par la synthèse de capsules par émulsions multiples. L’idée est d’arriver à obtenir des matériaux cœur-écorce avec un cœur liquide pouvant contenir des espèces chimiques et une écorce solide et perméable réalisée à partir de polymères réticulables par UV : l’application première de ces objets étant le relargage de médicaments. Nous commençons par présenter deux voies de synthèse à partir d’émulsions doubles puis une troisième sur des quadruples émulsions et, enfin, une dernière sur l’encapsulation de multiples gouttes.

Chen et al. [53] ont étudié la réalisation de microcapsules de polymères par photopolymérisation « ex-situ » dans un montage microfluidique réalisé à partir de capillaires en verre. Pour réaliser une double émulsion, il est nécessaire d’avoir trois phases en présence : une phase continue et une à disperser correspondant à une émulsion. Ici, la phase interne non miscible, présente dans la phase à disperser, est la même que la phase continue : il s’agit d’une solution aqueuse à base de Poly(vinylalcool) (PVA). C’est à cette phase interne qu’il faut rajouter les différentes molécules actives, ici, ils ont ajouté de la fluorescéine. La phase à disperser, située entre les deux autres phases, est composée de monomères acrylates, de photoinitiateur, de particules de silice et de tensioactifs. La synthèse consiste à réaliser un co-écoulement entre la phase intermédiaire et la phase interne qui est ensuite fragmenté en gouttes dans la phase continue. Les gouttes sont récoltées puis polymérisées. Ils ont étudié les évolutions de la taille de l’écorce et du cœur en fonction des débits (Figure 1.25). La taille de la capsule diminue lorsque le débit de la phase continue augmente. Le diamètre du cœur augmente et l’épaisseur de l’écorce

diminue lorsque le débit de la phase interne augmente. Ils ont également montré, dans ces travaux, l'influence de la nature de l'écorce sur la perméabilité.

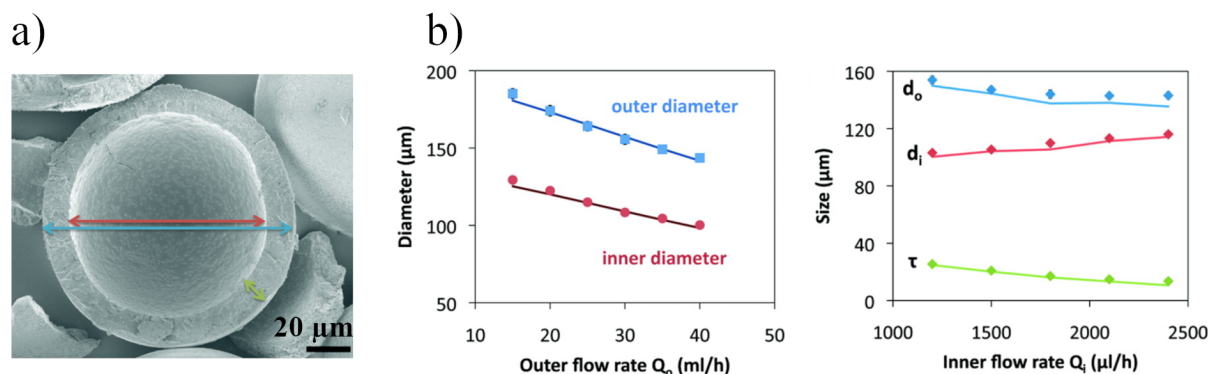


FIGURE 1.25 – a) Photo prise au MEB d'une capsule. b) Évolutions des tailles caractéristiques d'une capsule en fonction des débits (τ correspond à l'épaisseur de l'écorce). [53]

Cette technique d'émulsions peut permettre de réaliser des capsules multiples en piégeant plusieurs gouttes dans la phase intermédiaire. Dans les travaux de Nie et al. [54], ils ont fabriqué un montage microfluidique en polyuréthane contenant une géométrie « co-flow » suivie d'une géométrie « flow-focusing » permettant l'encapsulation de plusieurs gouttes de la phase interne dans la phase intermédiaire. La polymérisation UV est réalisée directement dans les canaux microfluidiques à travers le montage. Ils ont étudié les tailles caractéristiques des gouttes en fonction des débits puis ils ont réalisé un diagramme ternaire permettant de déterminer la structure de la capsule multiple en fonction des débits. La phase interne étant une huile, celle-ci peut être retirée pour obtenir une structure finale des capsules qui est poreuse. Suivant les débits, il est possible d'obtenir des capsules de formes et de structures variées, en passant de particules hémisphériques à des particules contenant plusieurs poches vides à l'intérieur (Figure 1.26).

Les derniers travaux que nous présentons traitent de l'encapsulation successive à partir d'émulsions successives. Lee et al. [55] ont réussi à fabriquer des capsules dans des capsules pour pouvoir relarguer différents types de médicaments à partir d'un seul et même objet. Ils ont réalisé une quadruple émulsion entre une solution aqueuse et une solution contenant des monomères acrylates. Le montage est réalisé à partir de capillaires en verre dont les surfaces sont traitées avec différents composés pour les rendre hydrophiles ou hydrophobes. Les géométries utilisées sont des « flow-focusing ». Le résultat final obtenu correspond à une goutte d'eau enrobée d'une écorce polymère présente dans une goutte d'eau enrobée de polymère. Ils ont ajouté des colorants dans les phases aqueuses pour observer la diffusion des espèces vers l'extérieur des capsules. Ils ont montré qu'il était possible de réaliser des capsules avec des polymères différents pour accélérer ou retarder le relargage d'espèces.

1.4 Poly(éthylène glycol Diacrylate) (PEG-DA)

Pour finir, nous allons traiter quelques travaux réalisés sur le polymère qui nous intéresse, le PEG-DA. Tout d'abord, nous présenterons ses propriétés physiques et nous

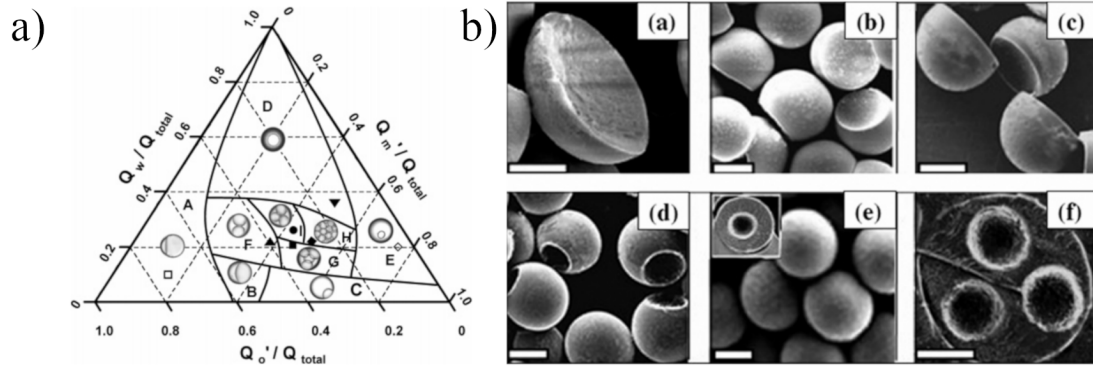


FIGURE 1.26 – a) Diagramme ternaire représentant les capsules obtenues en fonction des débits : Q_0 correspond à la phase interne, Q_m à la phase intermédiaire et Q_w à la phase continue. b) Observations des différentes capsules au MEB après avoir retiré la phase interne. La barre d'échelle vaut 40 μm . [54]

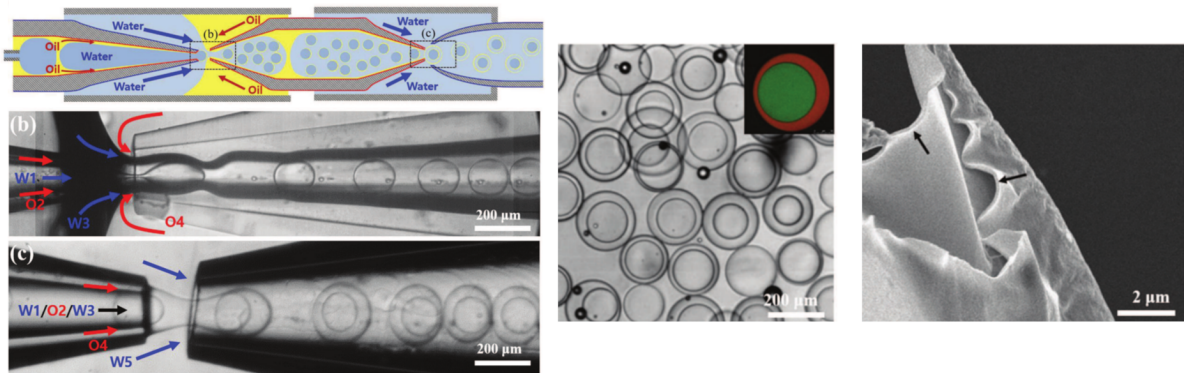


FIGURE 1.27 – Montage utilisé et objets obtenus lors de l'étude sur la réalisation de capsules dans des capsules. [55]

montrons que c'est un bon candidat pour notre application, et ensuite nous présenterons son utilisation dans le domaine de la microfluidique.

1.4.1 Propriétés physiques intéressantes et modulables

Comme son nom l'indique, le PEG-DA est un composé dérivé de l'éthylène glycol auquel est greffé deux fins de chaînes acrylates permettant une polymérisation par les UV. Ces fins de chaînes acrylates permettant la formation de deux liaisons chacune, la polymérisation entraîne la formation d'un réseau 3D covalent. La nature de ce réseau peut être modulée en fonction des formulations étudiées ce qui modifie sa perméabilité et ses propriétés mécaniques. Ajouté à ces propriétés modulables, ce composé est un composé biocompatible ce qui le rend très intéressant dans le domaine de l'ingénierie tissulaire. Nous allons présenter quelques travaux présentant ces propriétés.

Nous nous basons sur différents travaux pour décrire la formation du réseau [56–59].

plus importante et son relargage plus rapide. Le résultat sur la diffusion est à l'opposé de ce qu'ils attendaient, ils ont expliqué cela par le fait que la protéine devait adopter une conformation plus favorable lorsque que la concentration en polymère augmentait. Ils ont réalisé une dernière étude sur la rigidité du polymère en fonction de la concentration et de M_w . Comme attendu, une augmentation de la concentration entraîne une augmentation de la rigidité alors qu'une augmentation de M_w entraîne sa diminution. Au final, l'effet

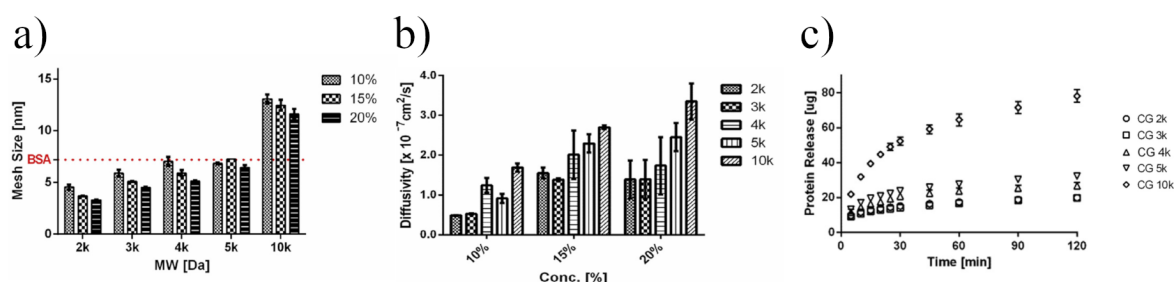


FIGURE 1.29 – a) Évolution de ξ en fonction de M_w et de la concentration initiale en monomère dans la formulation. Les pointillés rouges représentent la taille de la protéine. b) Évolutions du coefficient de diffusion de la protéine à travers les hydrogels de PEG-DA en fonction des mêmes paramètres. c) Quantification du relargage de la même protéine en fonction du temps pour différentes valeurs de M_w . [59]

le plus important est bien celui de la masse molaire, l'augmentation de M_w permettra la formation de réseaux plus lâches, plus perméables et beaucoup moins rigides.

Le deuxième effet longuement étudié dans la littérature est l'évolution des mêmes paramètres que précédemment en fonction de la modification du réseau de PEG-DA par d'autres molécules polymérisables. Nous présentons deux molécules, une permettant la rigidification de l'hydrogel de PEG-DA [56] et une autre permettant l'assouplissement de ce même gel [60]. Browning et al. [56] ont étudié l'effet de l'ajout d'un polymère à quatre branches et 8 possibilités de liaisons (4-arm PEG acrylate) dans le PEG-DA, sur la taille ξ du réseau final et sur ses propriétés mécaniques (Figure 1.30). Ils ont confirmé les mêmes résultats entrevus précédemment, à savoir une rigidification du matériau et une diminution de ξ lorsque M_w du PEG-DA diminue et lorsque que la concentration en PEG-DA augmente. L'ajout du 4-arm PEG acrylate fait varier de la même manière les paramètres : rigidification et diminution de ξ avec l'augmentation de la concentration. À noter qu'avec cette molécule, l'effet est plus marqué sur les propriétés mécaniques que sur la taille de la maille du réseau. Ces effets s'expliquent par la présence de beaucoup plus de points de réticulation du fait de l'ajout du nouveau monomère.

La dernière étude concerne la diminution des propriétés mécaniques par l'ajout d'un polymère de masse molaire très grande. Morris et al. [60] ont étudié l'ajout d'une molécule d'origine naturelle, le chitosan, aux hydrogels de PEG-DA. Ils ont regardé l'effet de la masse molaire et de la concentration en chitosan sur le module en compression et le taux de gonflement de l'hydrogel. Plus la concentration en chitosan augmente, plus le module diminue et plus le taux de gonflement augmente. La molécule ajoutée étant très grande, cela favorise la formation d'un réseau plus lâche et donc la formation d'un réseau polymère plus souple et qui peut gonfler de façon plus importante. L'effet de l'augmentation de la

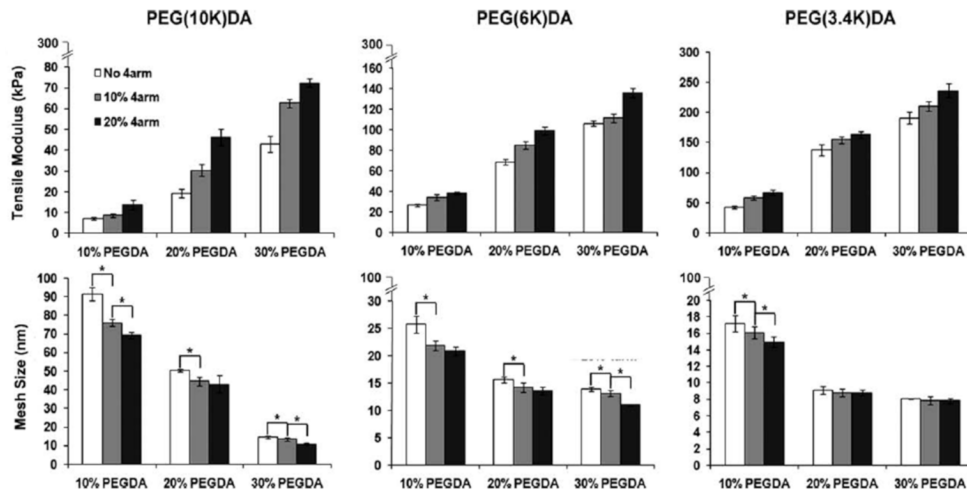


FIGURE 1.30 – Évolutions du module élastique et de ξ en fonction de la concentration en PEG-DA et en 4-arm PEG acrylate et de la masse molaire M_w . [56]

masse molaire du chitosan montre les mêmes résultats même si les effets sont moins marqués.

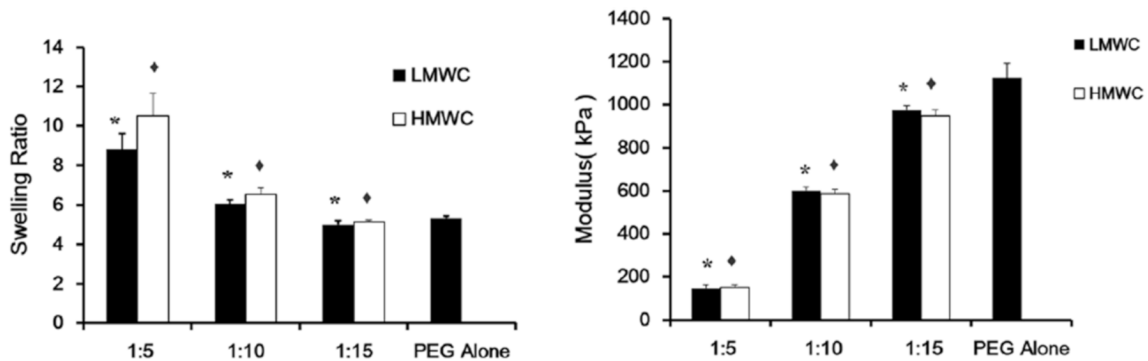


FIGURE 1.31 – Évolutions du taux de gonflement et du module élastique en fonction du ratio entre la concentration en PEG-DA et en chitosan. LMWC fait référence au chitosan avec la plus faible valeur de M_w et HMWC à l'inverse. [60]

En conclusion, l'utilisation de formulations de PEG-DA variables permet la création de matériaux biocompatibles avec des propriétés mécaniques et des perméabilités variables ce qui est très intéressant pour la réalisation de prothèses aux propriétés plus ou moins élastiques, pour le relargage contrôlé de médicaments et pour la chromatographie.

1.4.2 Le PEG-DA dans le domaine des microparticules

Les premières synthèses de particules de PEG-DA par voie microfluidique sont apparues aux alentours des années 2010. Nous présentons, ici, deux travaux permettant

d'obtenir des particules sphériques monodisperses de PEG-DA par photopolymérisation « in-situ » et « ex-situ ». Les applications de ces particules de PEG-DA non poreuses sont variées tels que le relargage de médicaments [61] ou bien la réalisation de quantum dots [47]. Les travaux de Choi et al. [62] ont consisté à réaliser des microparticules de PEG-DA à l'aide d'une puce microfluidique « flow-focusing » en PDMS. Ils ont réalisé un écoulement fragmenté de PEG-DA dans une phase non miscible, l'hexadécane, le train de gouttes est, ensuite, polymérisé directement dans les canaux à l'aide d'une source UV placée au-dessus. Ils ont alors démontré la possibilité d'obtenir des particules monodisperses et de tailles calibrées qui dépendent des débits des phases et du nombre capillaire. Ils ont également évoqué l'effet que pouvait avoir l'ajout de tensioactif dans la phase continue sur la taille des particules. L'élément déterminant pour décrire les écoulements reste le nombre capillaire Ca car il permet de prendre en compte la viscosité et la tension de surface. Pour une bonne gamme de valeurs de Ca inférieure à 1, il sera aisé d'obtenir des particules calibrées et sphériques (Figure 1.32). Ren et al. [63] ont démontré qu'il était possible d'obtenir les mêmes résultats à partir d'une puce microfluidique en T et pour une photopolymérisation « ex-situ ».

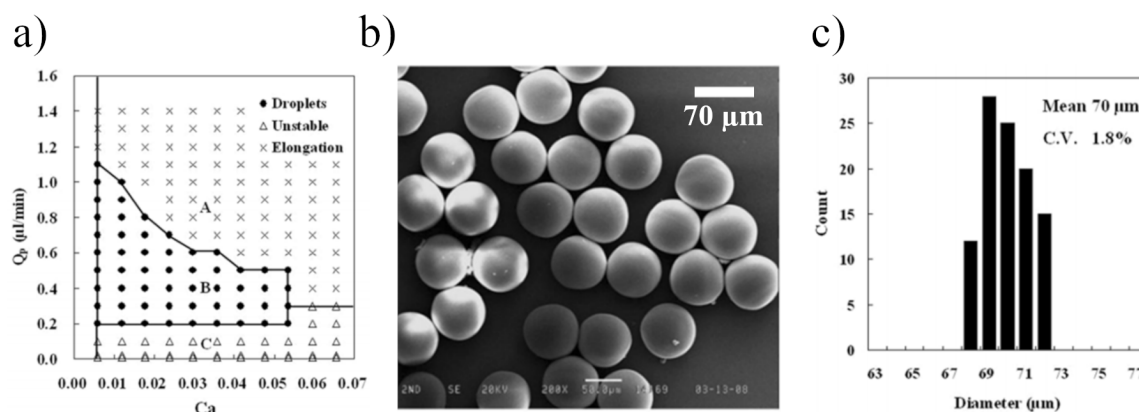


FIGURE 1.32 – a) Diagramme d'écoulement représentant la forme des gouttes obtenues en fonction du débit de PEG-DA Q_p et du nombre capillaire de la phase continue. b) Observation au MEB des particules de PEG-DA obtenues. c) Distribution en taille des particules. [62]

Une fois cette synthèse mise en place et bien contrôlée, les différents groupes de recherche se sont appliqués à réaliser des particules exotiques pour des applications variables. Comme évoqué dans la partie précédente, ils se sont focalisés sur la synthèse de particules anisotropes. Baah et al. [64] ont présenté la synthèse de particules non sphériques à partir d'une technique de photolithographie. Cela consiste à réaliser une photopolymérisation « in-situ » à travers un masque qui déterminera la forme des particules finales. Il est alors possible d'obtenir des particules finales cylindriques, cubiques ou bien triangulaires. Grâce à la microfluidique, ces particules non sphériques sont monodisperses. L'application première de ces particules serait de contrôler la viscosité de suspensions. Choi et al. [65] se sont, eux, intéressés à la synthèse de particules Janus de PEG-DA par photopolymérisation « in-situ ». L'idée consiste à réaliser au préalable un co-écoulement entre une phase

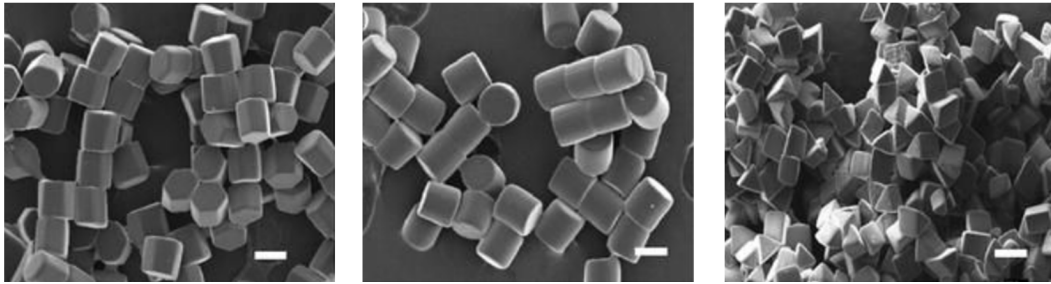


FIGURE 1.33 – Observations au MEB des microparticules non sphériques obtenues. La barre d'échelle vaut 100 μm . [64]

contenant le monomère et le photoinitiateur, et une autre contenant le même monomère et un composé similaire au photoinitiateur mais ne permettant pas la réticulation du PEG-DA. Ce co-écoulement est fragmenté dans une géométrie « flow-focusing » et polymérisé par une source UV. Cette méthode permet d'obtenir des particules hémisphériques. Il est possible de varier la forme finale des particules en modifiant la composition des phases de départ. Une différence de composition entraîne une différence de tension de surface entre les deux côtés qui a pour conséquence une recirculation et un enrobage de la phase non réticulée par la phase réticulée (Figure 1.34.b). L'application principale de ces particules correspond au domaine de l'optique, pour la synthèse de cristaux liquides par exemple.

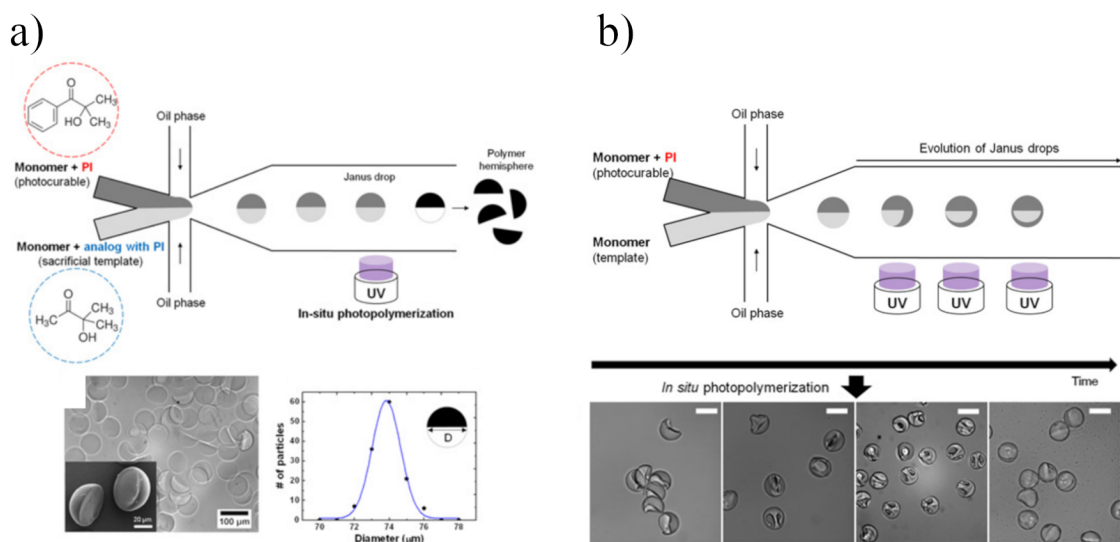


FIGURE 1.34 – a) Synthèse de particules hémisphériques. b) Synthèse de particules de formes variables. [65]

Pour finir, nous présentons un exemple de synthèse de particules poreuses de PEG-DA. Wang et al. [66] ont étudié l'obtention de particules poreuses de PEG-DA par dissolution d'un solide sacrificiel. La méthode consiste à réaliser un mélange entre du PEG-DA, un photoinitiateur et un silicate, le TetraÉthyl OrthoSilicate (TEOS). Grâce à un mon-

tage microfluidique en T, ils réalisent un train de gouttes de ce mélange dans une phase continue. L'écoulement est polymérisé par UV et des particules sphériques hybrides PEG-DA/SiO₂ sont obtenues. La porosité est obtenue dans un second temps par dissolution de SiO₂ par de l'acide fluorhydrique (Figure 1.35). En variant les débits et les fractions des deux composés, il est possible d'obtenir des particules de tailles et de porosités variables.

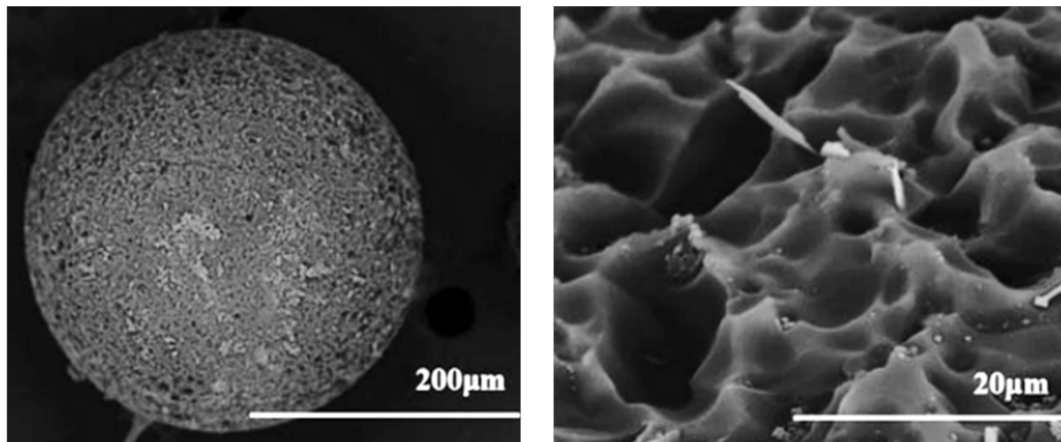


FIGURE 1.35 – Observations au MEB d'une particule poreuse de PEG-DA et de sa surface. [66]

Chapitre 2

Étude et modélisation de la photopolymérisation frontale

Sommaire

2.1	Objectif de l'étude et problématiques	53
2.2	Mécanismes réactionnels et modèles envisagés dans la littérature	55
2.2.1	Modèles cinétiques pour la photopolymérisation de milieux non diffusants	55
2.2.1.1	Modèle cinétique sans la présence d'inhibition	55
2.2.1.2	Étude des profils de conversion et de la profondeur de polymérisation à partir d'un modèle simplifié	57
2.2.1.3	Modèle cinétique avec la présence d'inhibition	60
2.2.2	Modèle physique pour la photopolymérisation de milieux diffusants	63
2.3	Étude expérimentale d'un milieu non diffusant	67
2.3.1	Étude d'un milieu non diffusant et sans inhibition	68
2.3.2	Étude d'un milieu non diffusant et avec inhibition	70
2.3.2.1	Diffusion du dioxygène négligeable : Modèle pour les échantillons épais	71
2.3.2.2	Effet de la diffusion du dioxygène : Modèle pour les échantillons fins ou sphériques	72
2.4	Étude expérimentale d'un milieu essentiellement diffusant (avec CaCO_3)	74
2.4.1	Comparaison de nos résultats avec le modèle de J. W. Halloran	75
2.4.2	Description et modélisation du transport de la lumière dans un milieu diffusant	76
2.5	Conclusion : compétition entre diffusion de la lumière et inhibition par le dioxygène	83
2.5.1	Compétition aux grandes échelles	84
2.5.2	Compétition aux petites échelles	84

Dans cette thèse, nous avons synthétisé des matériaux poreux à partir d'une méthode de photopolymérisation par les UV car elle nous permet une solidification rapide du matériau et *in-situ*. Il est possible de réaliser des objets de tailles et de formes variables tels que des monolithes ou bien des microparticules sphériques (Chapitre 3). Cette polymérisation sera réalisée frontalement, c'est-à-dire que la source est placée au-dessus de l'échantillon et que la polymérisation s'effectue selon une seule direction de l'espace. Dans ce chapitre, nous présenterons les différentes études que nous avons réalisées pour quantifier la polymérisation de notre matériau et ses limites. Cette solidification du matériau est initiée par une molécule photosensible appelée photoamorceur qui va venir se cliver sous l'effet des photons de haute énergie des UV et former des radicaux. Un radical est une espèce instable et très réactive du fait d'un nombre non apparié d'électrons sur sa couche de valence. Ce sont ces molécules qui vont initier la liaison entre les différents oligomères en en faisant des radicaux à leur tour. Il s'en suit une réaction en chaîne qui va amener à la solidification totale du matériau.

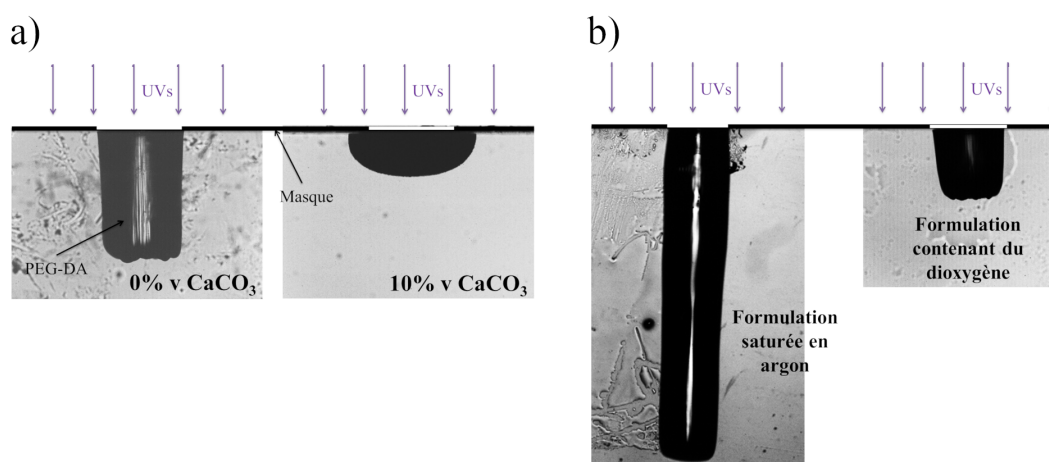


FIGURE 2.1 – a) Mise en évidence de l'effet de la charge en CaCO_3 sur la photopolymérisation pour une dose UV de 500 J/m^2 . b) Mise en évidence de l'effet de l'inhibition par le dioxygène sur la photopolymérisation pour une dose UV de 300 J/m^2 . Dans les deux cas, la photopolymérisation est effectuée à travers un masque pour visualiser plus facilement les effets.

Cette méthode peut être sensible à des paramètres extérieurs qui peuvent entraîner des hétérogénéités dans l'épaisseur du matériau. Nous nous intéressons ici à deux phénomènes : la diffusion des UV et l'inhibition de la réaction. Les radicaux étant très réactifs, il est possible qu'ils réagissent avec des composés secondaires ce qui entraîne une diminution de l'efficacité de la polymérisation. Le dioxygène fait partie de ces composés inhibiteurs et a déjà fait l'objet de plusieurs recherches [67–72]. Nous sommes soumis à cet effet lors de nos expériences. Ensuite, dans nos formulations, nous utilisons des charges minérales (CaCO_3) de tailles de l'ordre du micron pour obtenir la porosité après une étape de dissolution. Du fait de leur taille, elles vont diffuser les UV et réduire l'épaisseur polymérisée. Cet effet a été très largement étudié pour des applications d'impression 3D de céramiques [73, 74].

Ce chapitre est divisé en cinq parties : la première consiste à présenter les problématiques de cette étude, les deuxième et troisième à détailler les mécanismes réactionnels

mis en jeu lors de la polymérisation tels que la cinétique de réaction ou bien la diffusion des UV en se basant sur la littérature existante, les quatrième et cinquième présentent nos études et résultats sur les milieux transparent ou diffusant. Dans les travaux sur les milieux transparents, nous comparons nos résultats avec ceux déjà obtenus dans différents travaux de recherche alors que, dans les travaux sur les milieux très diffusants, nous proposons un modèle et nous le comparons avec ce qui a déjà été obtenu. Nous utilisons des simulations Monte-Carlo pour donner une idée de l'évolution de l'intensité à travers l'épaisseur en fonction de la quantité en charges diffusantes. Ce modèle est comparé au modèle classique de Beer-Lambert décrivant l'absorption dans un milieu et montre un phénomène non envisagé par le passé, à savoir une augmentation très forte de l'intensité lors de l'entrée dans le milieu diffusant. Nous montrons que, suivant la fraction en CaCO_3 et l'épaisseur de l'échantillon, la description par Beer-Lambert n'est plus adaptée et qu'il est nécessaire de lui apporter quelques modifications. À la fin, nous concluons sur les phénomènes envisagés et nous déterminons lesquels sont prédominants pour les épaisseurs de matériau que nous envisageons.

2.1 Objectif de l'étude et problématiques

L'objectif de ce chapitre est de pouvoir confirmer que pour les épaisseurs que nous visons, la polymérisation s'effectuera sans encombre et que nous obtiendrons des matériaux homogènes. Pour les mesures acoustiques, nous avons besoin de particules poreuses de l'ordre de la centaine de microns et de monolithes avec des épaisseurs de l'ordre du millimètre. Nos formulations aqueuses contiendront une certaine quantité en dioxygène qui va inhiber la réaction. Nous allons également ajouter des particules de CaCO_3 dans le mélange ce qui va entraîner des diffusions multiples des UV et bloquer leur propagation. L'idée de ce chapitre est de comparer deux longueurs caractéristiques, la longueur d'absorption du matériau l_a qui correspond à l'absorption des photons le long du trajet optique par la formulation et le libre parcours moyen de diffusion l^* qui correspond à la distance moyenne parcourue par les photons sur le trajet optique après de multiples diffusions. Dans nos travaux, nous considérons que seul le photoinitiateur absorbe dans nos formulations et l_a est défini par l'Éq. 2.1,

$$l_a = \frac{1}{\mu} = \frac{1}{\epsilon_{PI}[PI]}, \quad (2.1)$$

avec μ l'atténuation optique en m^{-1} , ϵ_{PI} le coefficient d'extinction molaire du photomorceur en m^2/mol et $[PI]$ sa concentration en mol/m^3 . Pour la diffusion des UV, nous estimerons l^* à partir de la diffusion de Mie qui permet de déterminer dans quelle direction les particules diffusent, ainsi qu'à partir d'un facteur prenant en compte les corrélations entre les particules pouvant modifier cette direction. Nous comparerons ces deux longueurs avec le trajet optique parcouru L , qui correspond à la taille des échantillons finaux désirés, pour déterminer si nous sommes dans un régime absorbant ou un régime diffusant (Tableau 2.1). Pour les milieux sans particules minérales, nous nous placerons dans un cas essentiellement absorbant et non diffusant alors que pour les milieux à fort taux de charges, nous nous placerons dans un milieu très diffusant et nous négligerons l'absorption.

Pour étudier ces deux phénomènes, nous décidons d'utiliser le montage présenté Figure 2.2. La formulation est piégée entre deux lames de verre à une épaisseur fixée par

TABLE 2.1 – Description des milieux pour des valeurs différentes de l_a et l^* comparées au trajet optique parcouru L

	$l_a/L = 1$		Modélisation envisagée
$l^*/L = 1$	Absorbant Diffusant	Non Absorbant Diffusant	Simulations Monte-Carlo
	Absorbant Non Diffusant	Non Absorbant Non Diffusant	Description par Beer-Lambert

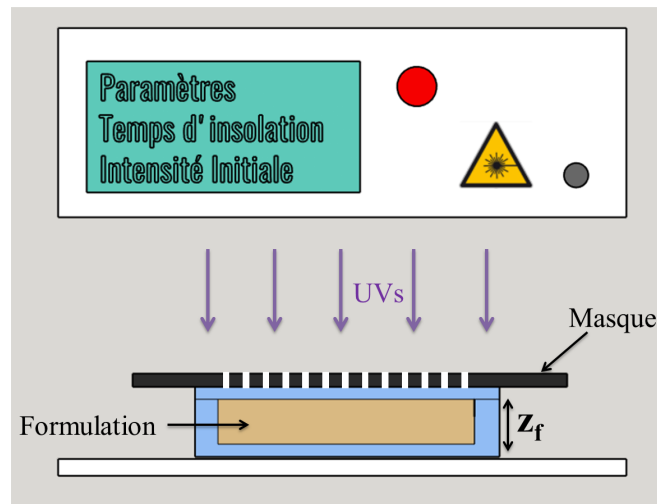


FIGURE 2.2 – Schéma du montage utilisé pour l'étude de la photopolymérisation frontale.

des espaceurs et on vient mettre un masque au-dessus de l'ensemble. Le masque contient des séries de disques transparents de 1 mm de diamètre laissant passer les UV. Après polymérisation, nous obtenons des cylindres pour les formulations sans CaCO_3 et des demi-sphères pour les formulations avec CaCO_3 , dont les hauteurs vont être liées à la dose d'UV envoyée d (Éq. 2.2),

$$d = I_0 t, \quad (2.2)$$

avec I_0 l'intensité initiale de la source en W/m^2 et t le temps d'insolation en s. Nous faisons ensuite sécher ces objets et nous déterminons leurs tailles par microscopie optique pour tracer l'évolution de la profondeur de polymérisation z_f en fonction de la dose d . Nous réalisons ces mesures pour des fractions en CaCO_3 allant de 0 à 30% volumique dans l'optique de déterminer les épaisseurs maximales qu'il est possible d'obtenir suivant le taux de charges. Nous réalisons aussi des mesures avec des formulations saturées en argon. Nous faisons buller de l'argon dans la formulation pour éviter la présence de dioxygène et nous comparons les résultats avec ceux obtenus avec une formulation sans dégazage.

Nos résultats seront comparés à différents travaux effectués. Pour l'étude des milieux transparents, nous nous appuyons sur les travaux de J. T. Cabral [75] et, pour l'effet des particules minérales sur la diffusion de UV, sur les travaux réalisés dans les groupes de D.

S. Wiersma [76] et de J. W. Halloran [77]. Pour l'étude de l'inhibition de la polymérisation, nous comparerons nos résultats avec les travaux des groupes de P. S. Doyle [69] et de J. Oakey [71].

2.2 Mécanismes réactionnels et modèles envisagés dans la littérature

Dans cette partie, nous présenterons les mécanismes réactionnels à l'aide de nombreux travaux réalisés par le passé. Nous commencerons par présenter les modèles cinétiques nécessaires à l'étude de photopolymérisation puis nous les détaillerons pour des milieux non diffusants et présentant ou non de l'inhibition. Les cas des milieux absorbants et évolutifs au cours de la réaction seront évoqués. Ensuite, nous parlerons des travaux réalisés sur la photopolymérisation frontale de milieux contenant des particules de petites tailles diffusant la lumière. Les nombreux modèles existant étudient la profondeur de polymérisation en fonction de la dose d'UV envoyée sur la formulation.

2.2.1 Modèles cinétiques pour la photopolymérisation de milieux non diffusants

2.2.1.1 Modèle cinétique sans la présence d'inhibition

Dans l'essentiel des travaux sur la photopolymérisation, l'établissement de l'onde lumineuse à l'intérieur du matériau est découplée de la chimie, l'intensité est considérée comme établie avant le début de la réaction ce qui permet de négliger la diffusion des photons. La photopolymérisation s'effectue suivant trois étapes réactionnelles dans son schéma le plus simplifié : l'initiation par la production des radicaux, la propagation par la réaction des radicaux sur les oligomères et la terminaison avec la consommation de tous les radicaux (Tableau 2.2). Ces trois étapes sont très bien définies dans la littérature [69, 78–81].

TABLE 2.2 – Étapes réactionnelles lors de la photopolymérisation.

1	$PI \longrightarrow \dot{R}$	Production des radicaux
2	$\dot{R} + M \longrightarrow R\dot{M} \quad , \quad R\dot{M}_n + M \longrightarrow R\dot{M}_{n+1}$	Propagation de la chaîne
3	$R\dot{M}_n + R\dot{M}_m \longrightarrow RM_nM_m$	Terminaison

PI correspond au photoinitiateur, $\dot{R}$ aux différents radicaux formés à partir du photoamorceur et M à l'oligomère initial. Il est possible de définir un taux de production pour chaque étape réactionnelle : r_a pour la production des radicaux (Éq. 2.3) dans un milieu non diffusant, r_p pour le taux de propagation (Éq. 2.4) et r_c pour le taux de terminaison (Éq. 2.5),

$$r_a = \mathbb{E}_{\epsilon_{PI}}[PI]I(z), \quad (2.3)$$

avec $\mathbb{E}$ l'efficacité quantique qui correspond au nombre de moles de radicaux formés par joule, ϵ_{PI} le coefficient d'absorption molaire du photoamorceur, $[PI]$ sa concentration et $I(z)$ l'intensité lumineuse suivant l'épaisseur z .

$$r_p = k_p[M][\dot{X}], \quad (2.4)$$

avec k_p la constante de vitesse de la propagation, $[M]$ la concentration en oligomères et $[\dot{X}]$ la concentration en radicaux.

$$r_c = k_t[\dot{X}]^2, \quad (2.5)$$

avec k_t la constante de vitesse de la terminaison. Le taux de production des radicaux r_a suit le comportement de la loi de Beer-Lambert, qui décrit la décroissance de l'intensité lumineuse dans l'épaisseur de façon exponentielle [82]. Les radicaux seront de moins en moins activés en profondeur ce qui va réduire l'efficacité de la polymérisation. Cette expression de r_a n'est valable que pour un milieu absorbant et non diffusant. Si nous ajoutons des particules diffusantes (CaCO_3), les UV seront multiplesment diffusés dans l'épaisseur. r_a s'exprime de la manière la plus générale par l'Éq. 2.6 [80],

$$r_a = 2,3\phi \left(\frac{\lambda}{N_a h c} \right) \epsilon_{PI} [PI] I_0 \exp^{-2,3\epsilon_{PI} [PI] z}, \quad (2.6)$$

avec ϕ le nombre de radicaux formés par photon absorbé (analogue à $\mathbb{E}$), λ la longueur d'onde des UV, N_a le nombre d'Avogadro, h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière et I_0 l'intensité initiale dans le matériau. Pour plus de simplicité, r_a est souvent exprimé par l'Éq. 2.7 [69],

$$r_a = 2,3\mathbb{E}\epsilon_{PI} [PI] I_0 \exp^{-2,3\epsilon_{PI} [PI] z}, \text{ avec } \mathbb{E} = \phi \left(\frac{\lambda}{N_a h c} \right). \quad (2.7)$$

Ce taux r_a est simplifié et néglige la diffusion du photoinitiateur dans l'épaisseur. Pour être plus précis, il faudrait la prendre en compte et cela pourrait entraîner des hétérogénéités au niveau du taux de production des radicaux. Dans la thèse de N. L. Kenning [81], les travaux présentés négligent cette diffusion et nous en ferons de même par la suite.

Les valeurs de k_p , k_t et ϕ sont obtenues dans la littérature (Tableau 2.3).

TABLE 2.3 – Valeurs des constantes des étapes réactionnelles.

Paramètres	Valeurs	Sources
k_p	22 m ³ /(mol.s)	[83]
k_t	2516 m ³ /(mol.s)	[83]
$\mathbb{E}$	0,6 mol/J	[84]

$$r_p = -\frac{\partial[M]}{\partial t} \quad (2.8)$$

Le taux de propagation r_p correspond à la consommation des oligomères au cours du temps (Éq. 2.8). Grâce à cette évolution, il nous sera possible d'obtenir le taux de conversion $\emptyset$ des oligomères au cours du temps après intégration (Éq. 2.9),

$$\emptyset_t = 1 - \frac{[M]_t}{[M]_0} = 1 - \xi, \quad (2.9)$$

avec ξ la concentration normalisée en oligomères. Pour pouvoir exprimer ce taux de conversion au cours du temps, nous utilisons l'approximation de l'état quasi stationnaire [69,78,80] qui consiste à dire que les radicaux sont formés et consommés dans des réactions rapides et que les taux de production et de consommation des radicaux sont équivalents (Éq. 2.10),

$$r_a = r_c \quad (2.10)$$

À partir des Éq. 2.10, 2.7 et 2.5, il nous est possible d'exprimer une concentration en radicaux dans le mélange en fonction de l'intensité initiale I_0 et de l'épaisseur z (Éq. 2.11),

$$[\dot{X}] = \sqrt{\frac{r_a}{k_t}}. \quad (2.11)$$

Pour finir, à partir de l'Éq. 2.4, nous pouvons estimer la concentration normalisée en oligomères ξ (Éq. 2.12) puis, à partir de l'Éq. 2.9 et après intégration, exprimer le taux de conversion au cours du temps en fonction de l'épaisseur z (Éq. 2.13),

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = -k_p \xi \sqrt{\frac{r_a}{k_t}}, \quad (2.12)$$

$$\emptyset = 1 - \exp^{-ft \exp^{-\frac{2,3}{2} \epsilon_{PI} [PI] z}}, \text{ avec } f = \frac{k_p}{\sqrt{k_t}} \sqrt{2, 3 \epsilon_{PI} [PI] I_0 \mathbb{E}}, \quad (2.13)$$

avec f équivalent à l'inverse d'un temps qui rend compte de la compétition entre la consommation des radicaux par l'étape de propagation et leur consommation par l'étape de terminaison.

2.2.1.2 Étude des profils de conversion et de la profondeur de polymérisation à partir d'un modèle simplifié

Le groupe de J. T. Cabral a très longuement étudié les profondeurs de polymérisation et les profils de conversion en fonction de l'épaisseur [75,85–90]. Ils utilisent une expression simplifiée du taux de conversion (Éq. 2.14),

$$\emptyset(x, t) = 1 - \exp^{-Kd \exp^{-\bar{\mu} x}}, \text{ avec } d = I_0 t, \quad (2.14)$$

avec K la constante de vitesse de la conversion des oligomères en polymère, d la dose d'UV envoyée sur la formulation et $\bar{\mu}$ le coefficient d'atténuation optique. Si nous comparons les deux expressions du taux de conversion (Éq. 2.13, Éq. 2.14), nous pouvons établir que K équivaut à τ divisé par I_0 . À partir de $\emptyset$, il est possible d'exprimer la profondeur de polymérisation maximale z_f en fonction de la dose d . Pour cela, il suffit d'exprimer z_f pour $\emptyset_c$ qui correspond au taux de conversion minimale pour obtenir un matériau solide (Éq. 2.15),

$$z_f = \frac{1}{\mu} \ln d + \frac{1}{\mu} \ln \left[\frac{K}{\ln \left(\frac{1}{1-\emptyset_c} \right)} \right], \quad (2.15)$$

avec $\emptyset_c$ qui est égal à 0,24 dans le cas du PEG-DA [75]. Nous remarquons que z_f suit

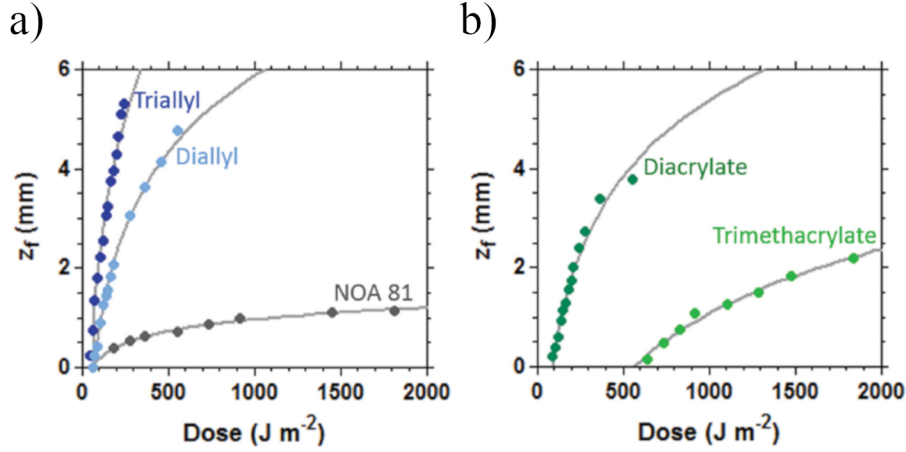


FIGURE 2.3 – Profondeur de polymérisation z_f en fonction de la dose d pour différents polymères : a) thiol-ènes, b) acrylates. D'après les résultats de Vitale et al. [75].

bien un comportement logarithmique en fonction de d (Figure 2.3) et nous remarquons la présence d'une dose minimale critique à partir de laquelle un solide est obtenu (Éq. 2.16),

$$d_c = \frac{\ln \left(\frac{1}{1-\emptyset_c} \right)}{K}. \quad (2.16)$$

À partir de ces dernières expressions, le groupe de J. T. Cabral a étudié les évolutions de z_f en fonction de la dose pour des polymères différents, des quantités en photoamorceur différentes et lorsque des charges absorbant la lumière sont introduites dans la formulation. L'ajout de charges absorbantes modifie l'expression de μ (Éq. 2.17),

$$\mu = \epsilon_{PI}[PI] + \epsilon_c[C], \quad (2.17)$$

avec ϵ_c le coefficient d'extinction molaire de la charge en question et $[C]$ sa concentration. La valeur de μ augmente ce qui entraîne une diminution de la pente de la courbe représentant z_f en fonction de d et réduit les profondeurs atteintes. L'ajout de charges absorbantes peut permettre de contrôler avec précision les épaisseurs et les taux de conversion obtenus [89]. La concentration en photoamorceur présente deux effets, un bénéfique et un néfaste : l'augmentation de la concentration entraîne une diminution de K et donc de la dose critique nécessaire à l'obtention du solide mais elle entraîne également une augmentation de μ et donc une diminution de la profondeur z_f atteinte (Figure 2.4). Les résultats expérimentaux présentés dans les Figure 2.3 et 2.4 sont en bon accord avec le modèle simplifié présenté ici.

J. T. Cabral et son groupe ont également étudié les évolutions de l'atténuation optique $\bar{\mu}$ et de K en fonction des milieux étudiés et de la température. Ils ont étudié l'effet de

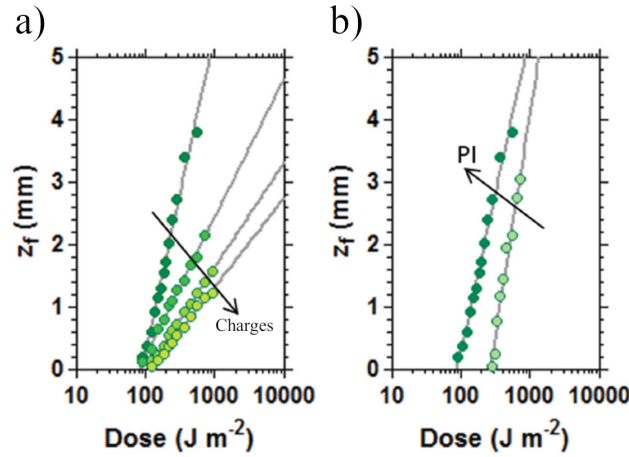


FIGURE 2.4 – Profondeur de polymérisation z_f du PEG-DA en fonction de la dose d pour différentes formulations : a) avec une concentration croissante en particules de TiO_2 , b) avec une augmentation de la concentration en photoamorceur. D'après les résultats de Vitale et al. [75].

la nature du matériau en début et en fin de polymérisation sur $\bar{\mu}$ en exprimant $\bar{\mu}$ comme étant une relation liant l'atténuation des oligomères μ_0 , l'atténuation du polymère final μ_∞ et le taux de conversion $\emptyset$ (Éq. 2.18),

$$\bar{\mu}(x, t) = \mu_0(1 - \emptyset(x, t)) + \mu_\infty \emptyset(x, t). \quad (2.18)$$

Trois cas sont envisageables pour exprimer $\bar{\mu}$: soit μ_0 est égale à μ_∞ et on obtient une atténuation constante, soit μ_0 est supérieure à μ_∞ et on obtient un matériau de plus en plus transparent au cours de la polymérisation, soit μ_0 est inférieure à μ_∞ et on obtient un matériau de plus en plus opaque au cours de la polymérisation [85, 86, 88]. La Figure 2.5 présente les effets de l'atténuation sur la transmission et les profils de conversion. Une diminution du $\bar{\mu}$ au cours du temps entraînera une augmentation de la transmission et de la polymérisation en profondeur alors qu'une augmentation de $\bar{\mu}$ entraînera l'inverse.

Le deuxième effet étudié par J. T. Cabral et son équipe concerne l'évolution des profils de conversion en fonction de l'augmentation de la température du milieu lors de la polymérisation. La température joue un rôle sur la valeur des constantes cinétiques de la réaction, lorsqu'elle augmente, les constantes augmentent également tout comme la valeur de K qui va entraîner une augmentation du taux de conversion. La Figure 2.6.a présente le profil de température pour le PEG-DA, qui évolue suivant l'avancée de la réaction de polymérisation. La constante K (Figure 2.6.c) subit la même évolution ce qui a pour conséquence un accroissement du taux de conversion sur l'épaisseur (Figure 2.6.b).

Pour conclure, les études de J. T. Cabral et son équipe ont permis de décrire la photopolymérisation de milieux non diffusants à partir d'un modèle simplifié qui prend en compte seulement deux paramètres, K le paramètre lié à la cinétique de la réaction et $\bar{\mu}$ le paramètre lié à l'atténuation optique du milieu. Ces deux paramètres peuvent varier en fonction des formulations étudiées et des paramètres extérieurs. Lors de la photopolymérisation du PEG-DA, la température a un effet bénéfique car elle fait augmenter K , ce qui a pour conséquence un accroissement du taux de conversion. L'atténuation optique $\bar{\mu}$

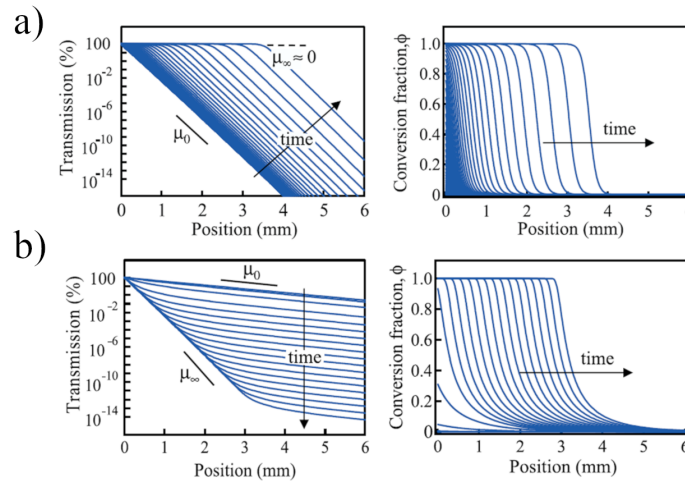


FIGURE 2.5 – Transmission des UV et profils de conversion en fonction des valeurs d'atténuation optique et du temps : a) pour un matériau présentant une diminution de l'atténuation au cours du temps et b) pour un matériau présentant une augmentation de l'atténuation au cours du temps. D'après les résultats de Cabral et al. [86].

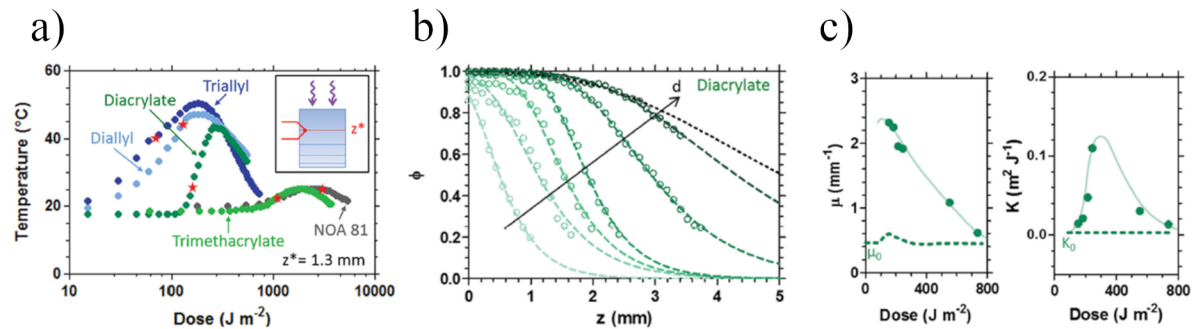
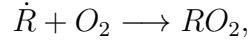


FIGURE 2.6 – a) Profils de températures obtenus pour différents polymères à une distance z fixée. b) Profils de conversion obtenus pour le PEG-DA : les points correspondent aux valeurs expérimentales et les courbes correspondent au modèle de photopolymérisation avec des valeurs de μ et K variables. c) Évolution de μ et K au cours de la polymérisation : les points correspondent aux valeurs obtenues par le modèle et les pointillés correspondent aux valeurs théoriques. D'après les résultats de Vitale et al. [75].

est le paramètre déterminant car elle régit la décroissance exponentielle de z_f en fonction de la dose.

2.2.1.3 Modèle cinétique avec la présence d'inhibition

Nous nous intéressons maintenant aux études réalisées sur l'inhibition de la photopolymérisation par le dioxygène [67–72]. Les molécules de O_2 réagissent très rapidement avec les radicaux présents dans le milieu suivant la réaction chimique suivante,



$\dot{R}$ faisant référence à tous les radicaux présents dans la formulation. La constante de vitesse k_o de cette réaction est de l'ordre de $5.10^5 \text{ m}^3/(\text{mol.s})$, ce qui est nettement supérieur aux valeurs de la constante de la propagation k_p et de la constante de la terminaison k_t (Tableau 2.3). Cette réaction s'effectuera prioritairement et la polymérisation débutera une fois que toutes les molécules de O_2 auront réagi, l'inhibition retarde la réaction. Il est possible d'exprimer le nouveau taux de terminaison r_c de la réaction comme étant une addition entre la recombinaison des radicaux et l'inhibition par le dioxygène (Éq. 2.19),

$$r_c = k_t[\dot{X}]^2 + k_o[\dot{X}][O_2]. \quad (2.19)$$

À partir de l'approximation de l'état quasi stationnaire, il est de nouveau possible d'exprimer la concentration en radicaux en fonction du taux de production des radicaux r_a (Éq. 2.20),

$$[\dot{X}] = \frac{-k_o[O_2] + \sqrt{(k_o[O_2])^2 + 4r_ak_t}}{2k_t}. \quad (2.20)$$

Cette expression montre une diminution de la quantité en radicaux due à la réaction avec O_2 . Le dioxygène peut être présent à différents endroits de la réaction et modifier la cinétique : il peut être présent dans la formulation de départ, diffuser depuis l'extérieur ou bien les deux.

Nous présentons ici les travaux effectués sur la photopolymérisation d'acrylates dans les montages microfluidiques [69,71] et en film mince [68,72], plus les épaisseurs sont faibles plus les effets seront conséquents. Le groupe de P. S. Doyle présente un modèle cinétique adéquat pour décrire la photopolymérisation en prenant en compte la diffusion de O_2 dans un montage microfluidique en PDMS. Le PDMS est connu pour être perméable aux gaz [91], le coefficient de diffusion de O_2 à l'intérieur du PDMS est de l'ordre de $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ [71]. La concentration en radicaux est définie par l'Éq. 2.20 et la diffusion du dioxygène est décrite par l'Éq. 2.21,

$$\frac{\partial[O_2]}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2[O_2]}{\partial z^2} - k_o[O_2][\dot{X}], \quad (2.21)$$

avec D_O le coefficient de diffusion de O_2 dans la formulation qui vaut environ $3.10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ pour le PEG-DA [92]. Ils ont, par la suite, normalisé l'équation à partir des paramètres suivants,

$$\begin{cases} \eta = \frac{z}{H}, \quad \beta = \mu H, \quad \tau = \frac{tD_O}{H^2}, \\ \theta = \frac{[O_2]}{[O_{2,eq}]}, \quad Da = \frac{k_o^2 H^2 [O_{2,eq}]}{2k_t D_O}, \quad \alpha = \frac{4\mathbb{E}\epsilon_{PI}[PI]I_0 k_t}{k_o^2 [O_{2,eq}]} \end{cases} \quad (2.22)$$

avec α qui rend compte de la compétition entre la consommation des radicaux par le dioxygène et par la réaction de polymérisation, τ le temps de diffusion et Da le nombre de Damköhler rendant compte de la compétition entre la cinétique de l'inhibition de la réaction par O_2 et la diffusion de O_2 , une valeur très supérieure à 1 sera synonyme d'une réaction limitée par la diffusion alors qu'un nombre inférieur à 1 fera référence à une réaction limitée par la cinétique. Les paramètres η et β permettent de normaliser les

distances en fonction de la distance totale H . Le profil de concentration en fonction du temps τ et de l'épaisseur η obtenu est le suivant (Éq. 2.23),

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \eta^2} - Da_2 \theta (-\theta + \sqrt{\theta^2 + \alpha \exp^{-\beta \eta}}), \quad (2.23)$$

et, après intégration du taux r_p , la concentration normalisée en oligomères suivante est obtenue (Éq. 2.24) où Da_2 prend en compte la constante de vitesse de la propagation,

$$\xi = \exp^{Da_2 \tau (-\theta + \sqrt{\theta^2 + \alpha \exp^{-\beta \eta}})}, \quad Da_2 = \frac{k_p k_O [O_{2,eq}] H^2}{2 k_t D_O} \quad (2.24)$$

Pour modéliser les profils de conversion, il suffit de connaître les valeurs des nombres de Damköhler, de α et de β . La Figure 2.7 présente un exemple de modélisation réalisée par l'équipe de P. S. Doyle. Le dioxygène diffuse depuis les bords de l'échantillon, il est renouvelé au niveau des surfaces, mais il est consommé par les radicaux au centre. Une fois la concentration assez basse en O_2 , la réaction de polymérisation débute. Cette étude met en lumière la présence d'une couche non polymérisée aux interfaces (η égale à 0 et 1) où le dioxygène est toujours présent. Cette couche inhibée sera toujours présente du fait du renouvellement de O_2 en continu.

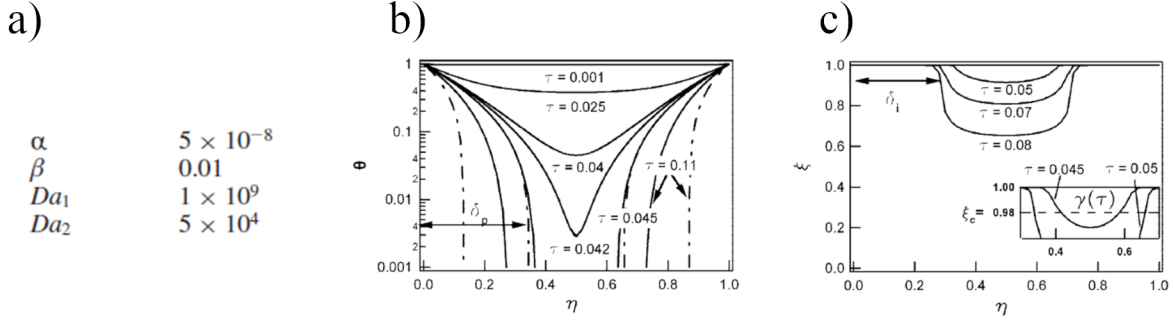


FIGURE 2.7 – a) Valeurs utilisées pour les paramètres adimensionnés. b) Profil de la concentration normalisée en O_2 en fonction de la distance et du temps normalisés. c) Profil de la concentration normalisée en oligomères ξ en fonction de la distance et du temps normalisés.

Les travaux effectués par Krutkramelis et al. [71] rendent bien compte de cet effet. Ils ont étudié la synthèse de microparticules à base de PEG-DA par photopolymérisation à travers une puce microfluidique et en présence de dioxygène. Les gouttes à polymériser sont dispersées dans une phase huile qui contient du dioxygène, la diffusion s'effectue radialement à l'intérieur de la goutte. Ils décrivent les modèles cinétiques qui sont proches des modèles évoqués par Dendukuri et al. [69] et les résolvent. La Figure 2.8 présente les profils de concentration en dioxygène et polymère réticulé en fonction de la taille des particules et de la distance normalisée au centre de la particule. La diffusion de O_2 depuis la phase huile et sa présence dans la goutte empêche la réticulation en surface. Dans ces travaux, ils montrent qu'une fine couche non polymérisée subsiste toujours à la surface mais qu'elle peut être négligeable à forte intensité lumineuse.

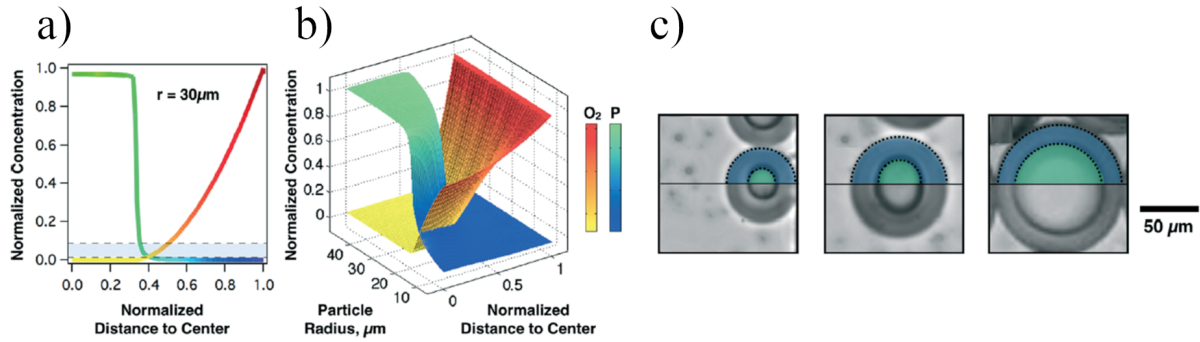


FIGURE 2.8 – a) Profils de concentration normalisés en O_2 et en polymère réticulé en fonction du rayon normalisé. b) Graphique 3D représentant les mêmes profils de concentration en fonction du rayon normalisé et de la taille des particules. c) Clichés pris au microscope optique montrant la surface non polymérisée et le cœur réticulé. [69]

Pour conclure sur cette étude, le mode opératoire et les formulations étudiées seront soumis à l'effet de l'inhibition par le dioxygène dans des proportions variables. Si les formulations sont confinées, la polymérisation s'effectuera avec un décalage qui correspondra au temps nécessaire à la consommation des molécules de O_2 présentes dans la formulation et la diffusion sera négligeable. Pour des montages microfluidiques perméables au dioxygène (PDMS), il s'effectue une compétition non négligeable entre l'inhibition et la polymérisation car la concentration en O_2 est renouvelée au cours du temps ce qui a pour conséquence la formation de surfaces non polymérisées. Cependant, l'augmentation de l'intensité lumineuse et de la quantité en radicaux permettra de réduire cet effet.

2.2.2 Modèle physique pour la photopolymérisation de milieux diffusants

Dans cette partie, nous étudions la photopolymérisation de suspensions contenant des particules micrométriques diffusant la lumière. Ce sujet est très largement abordé dans le domaine de l'impression 3D de céramiques pour les applications dans le médical, comme dans le dentaire [93] ou bien pour réaliser des prothèses [74]. Nous présentons les travaux du groupe de J. W. Halloran [73, 77, 94–100] sur l'étude de la profondeur de polymérisation en fonction de la dose UV.

Leurs travaux présentent un modèle simplifié, appelé équation de Jacob, pour l'étude de la photopolymérisation frontale de suspensions de céramiques à base d'acrylates liant la profondeur de polymérisation C_d à la dose d'UV E (équivalente à d) (Éq. 2.25),

$$C_d = D_p \ln \frac{E}{E_c}, \quad (2.25)$$

avec D_p la profondeur de pénétration et E_c la dose critique pour initier la polymérisation. Ce modèle ressemble en tout point au modèle présenté par le groupe de J. T. Cabral (Éq. 2.15). D_p est l'équivalent de $1/\mu$, μ représente l'atténuation alors que D_p représente l'inverse, la pénétration. Dans les études précédentes, μ était assimilé à l'absorption du photoinitiateur alors qu'ici, D_p est assimilé à l'absorption du photoinitiateur et à la

diffusion des UV par les particules (Éq. 2.26),

$$\frac{1}{D_p} = S + (1 - \Phi)A, \quad (2.26)$$

avec S le terme lié à la diffusion, A le terme lié à l'absorption et Φ la fraction volumique en particules diffusantes. Il est possible d'exprimer S et A à partir des paramètres de la formulation (Éq. 2.27),

$$\begin{cases} S = \frac{1}{l_{sc}}, \\ A = (1 - \Phi)\epsilon_{PI}[PI], \end{cases} \quad (2.27)$$

avec l_{sc} la longueur de diffusion des UV dans la suspension qui est liée à la taille des particules et leur concentration. Pour des valeurs de l_{sc} très petites, l'absorption sera négligeable et D_p sera alors très petite, la photopolymérisation sera limitée en profondeur par la diffusion.

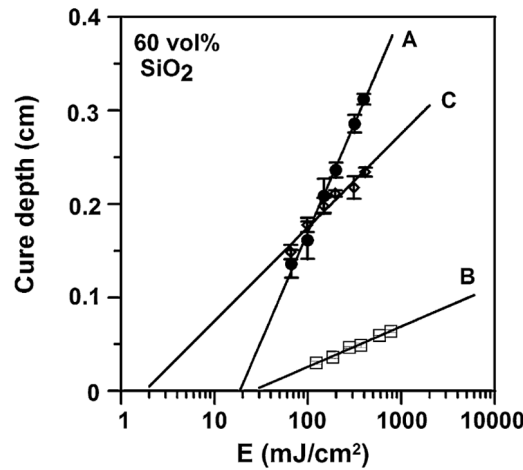


FIGURE 2.9 – Profondeur de polymérisation C_d en fonction de la dose E . A. Suspension contenant 0,5% masse de photoinitiateur. B. Suspension contenant 3% masse de photoinitiateur et 0,15% masse d'inhibiteur. C. Suspension contenant 4% de photoinitiateur. [77]

La Figure 2.9 présente l'évolution de C_d en fonction de E pour différentes concentrations en photoinitiateur, avec ou sans composés absorbants et pour 60% volumique de particules de SiO_2 . L'augmentation de la quantité en photoinitiateur entraîne une diminution de la valeur de D_p comme attendu et une diminution de la dose critique E_c . Lors de l'ajout d'absorbants, les valeurs de D_p et de E_c diminuent. D'après Tomeckova et al. [73, 96], la dose critique E_c est proportionnelle à la concentration en absorbants et inversement proportionnelle à la concentration en photoinitiateur.

Ces résultats sont similaires à ceux obtenus dans le cadre des travaux du groupe de J. T. Cabral sur les milieux non diffusants. Malgré la présence d'éléments diffusants, la profondeur de polymérisation conserve le même comportement régi par la loi de Beer-Lambert, l'intensité lumineuse suit une décroissance exponentielle sur l'épaisseur. De plus,

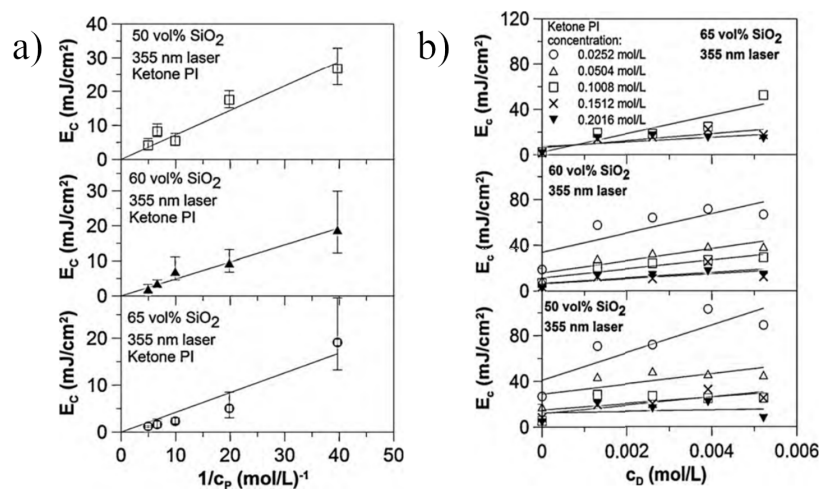


FIGURE 2.10 – a) Dose critique E_c en fonction de l'inverse de la concentration en photoinitiateur c_P pour des formulations avec des fractions variables en particules diffusantes. b) Dose critique E_c en fonction de la concentration en absorbeurs c_D pour des formulations avec des fractions variables en particules diffusantes. [96]

la photopolymérisation de suspensions suit les mêmes règles, c'est-à-dire qu'il faut trouver une quantité optimale en photoinitiateur et éviter au maximum la présence de réactions parasites qui pourraient inhiber la réaction principale.

K. C. Wu et al. [95] ont ensuite étudié l'effet de la fraction volumique en particules diffusantes sur la profondeur de polymérisation. Lors de l'augmentation de la fraction volumique, la valeur de la pénétration de la lumière D_p diminuait car la valeur de la longueur de diffusion l_{sc} diminuait. Cependant, ils ont également remarqué qu'à partir d'une certaine fraction volumique en particules la valeur de D_p augmentait de nouveau (Figure 2.11). Pour une formulation contenant 50% volumique de particules, la valeur de D_p est de 28 μm alors que pour une formulation de 60%, elle est de 33 μm .

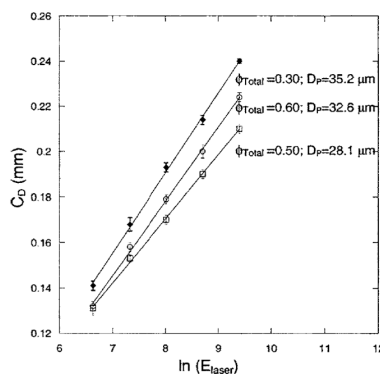


FIGURE 2.11 – Profondeur de polymérisation C_d en fonction du $\ln(E)$ pour des fractions en particules de polystyrène allant de 30 à 60% volumique. [95]

Pour expliquer ce phénomène, ils ont étudié le transport des photons. Pour cela, ils ont calculé le libre parcours moyen l^* des photons à partir de l'Éq. 2.28,

$$l^* = \frac{l_{sc}}{1 - g}, \text{ avec } l_{sc} = \frac{1}{\rho\sigma} \text{ et } g = \langle \cos \theta \rangle, \quad (2.28)$$

avec g la moyenne des cosinus des angles de diffusion θ , ρ le nombre de diffuseurs par unité de volume et σ la section efficace de diffusion. Cette valeur de l^* permet de rendre compte du trajet de la lumière dans l'épaisseur après les multiples diffusions dues aux particules micrométriques. Les valeurs de σ et g sont calculées à partir de la théorie de Mie qui permet de décrire la diffusion des ondes électromagnétiques par des sphères de tailles proches de la longueur d'onde. Cette expression est valable pour des milieux dilués où il n'y a pas d'effets de couplage entre les particules. Dans les travaux de Wu et al. [95], il calcule les valeurs de l^* à partir d'un modèle prenant en compte la concentration en particules et les interactions entre les particules. Ils réalisent également des mesures de spectroscopie de transmission diffuse (STD) pour déterminer l^* [101]. La lumière transmise à travers le milieu peut s'exprimer par l'Éq. 2.29 à condition que l^* soit très inférieur à L ,

$$T = \frac{5l^*}{5L + 4l^*}, \quad (2.29)$$

avec L l'épaisseur de l'échantillon traversé.

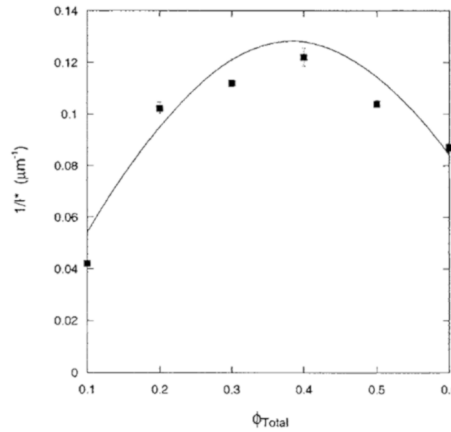


FIGURE 2.12 – $\frac{1}{l^*}$ en fonction de la fraction volumique en particules de polystyrène de 0,15 μm de rayon. Les points représentent les valeurs obtenues par STD et la courbe représente le modèle prenant en compte les interactions entre particules. [95]

La Figure 2.12 présente la variation de l'inverse de l^* en fonction de la fraction volumique en particules diffusantes et nous remarquons que la valeur de l^* passe par un minimum et réaugmente par la suite sous l'effet des interactions entre les particules. Pour finir, ils ont donné une relation liant D_p à l^* (Éq. 2.30),

$$\frac{1}{D_p} \approx \frac{A}{l^*} + (1 - \Phi)\epsilon_{PI}[PI], \quad (2.30)$$

avec A une constante empirique. Cette expression est similaire à celle de l'Éq. 2.26 évoquée plus haut et montre que si la formulation à photopolymériser est peu absorbante, la profondeur de polymérisation sera limitée exclusivement par la valeur du libre parcours moyen l^* . La Figure 2.13 présente les résultats finaux obtenus montrant le lien entre D_p et l^* et donnant une estimation de la valeur de A : pour une absorption du milieu faible, la pénétration D_p sera équivalente à environ cinq fois la valeur de l^* .

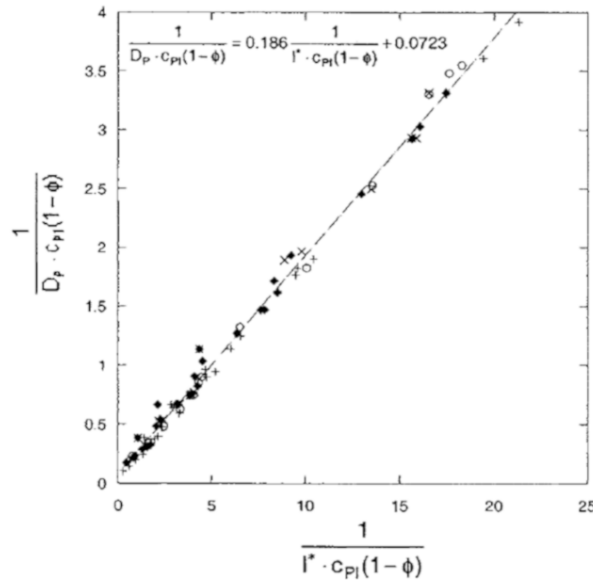


FIGURE 2.13 – Représentation de $\frac{1}{D_p}$ en fonction de $\frac{1}{l^*}$ normalisées par la concentration en photoinitiateur. [95]

2.3 Étude expérimentale d'un milieu non diffusant

Nous utilisons dans ces travaux le 2-hydroxy-2-méthylpropiophénone (HMP), plus connu sous le nom commercial de Darocur 1173, comme photoamorceur. La réaction de polymérisation est initiée lors de la formation des radicaux après illumination UV. Lorsque le photon est absorbé par le photoamorceur, celui-ci se clive et forme des radicaux qui vont par la suite réagir avec les oligomères. Ils viennent ouvrir les doubles liaisons des fonctions acrylates pour créer de nouveaux radicaux qui vont réagir par la suite avec de nouvelles fonctions acrylates. La réaction est alors en chaîne et l'ensemble du matériau se solidifie. La réaction se termine lorsque l'ensemble des radicaux est consommé, ils peuvent avoir réagi avec toutes les fonctions acrylates ou alors avoir réagi entre eux. Nous pouvons décrire de manière générale le taux de production des radicaux r_a comme étant proportionnel à l'intensité lumineuse dans l'épaisseur (Éq. 2.3). Cette évolution de l'intensité est l'élément clé qui va contrôler l'efficacité de la polymérisation.

Nous travaillons avec des termes adimensionnés dans les prochaines modélisations pour plus de clarté : β l'atténuation normalisée, η l'épaisseur normalisée, τ correspond au temps normalisé par le temps de diffusion et Da le nombre de Damköhler qui rend compte de la compétition entre cinétique et diffusion :

$$\eta = \frac{z}{H}, \quad \beta = \mu H, \quad \tau = \frac{tD_O}{H^2}, \quad (2.31)$$

avec H la longueur caractéristique de l'échantillon et D_O le coefficient de diffusion du dioxygène dans la formulation. La valeur de Da va dépendre des cas étudiés.

Nous étudions dans cette partie la profondeur de polymérisation dans une formulation sans CaCO_3 en fonction de la dose d'UV envoyée. Dans ce cas de figure, seule l'inhibition avec le dioxygène et des phénomènes d'absorption peuvent interférer avec la réaction. Nous utiliserons les modèles présentés dans la précédente partie et les comparerons avec nos données expérimentales. Nous modéliserons deux cas de figure : un à partir de monolithes épais où la diffusion de l'oxygène sera négligeable et un à partir de microparticules où la diffusion de l'oxygène jouera un rôle important. Nous émettrons l'hypothèse que l'atténuation optique du milieu μ n'évolue pas au cours de la polymérisation, c'est-à-dire que l'absorption du photoamorceur ne change pas et que l'absorption des oligomères est équivalente à celle du polymère.

2.3.1 Étude d'un milieu non diffusant et sans inhibition

Nous utilisons le terme adimensionné $\beta\eta$ dans cette partie qui correspond à la profondeur de polymérisation z normalisée par l'atténuation μ . Pour caractériser ce type de milieu, nous sommes en possession de deux modèles simplifiés, un obtenu à partir des équations de cinétique et un autre obtenu à partir des travaux du groupe de J. T. Cabral et laissant les paramètres de la photopolymérisation variables (Éq. 2.32),

$$\begin{cases} \emptyset(z, t) = 1 - \exp^{-\frac{\tau}{I_0} d \exp^{-\frac{2,3}{2} \beta \eta}}, \\ \emptyset(z, t) = 1 - \exp^{-K d \exp^{-\beta \eta}}. \end{cases} \quad (2.32)$$

Le paramètre τ est équivalent à l'inverse d'un temps et rend compte de la consommation des radicaux, plus cette valeur sera grande, plus la conversion du polymère sera importante et rapide. Cette valeur est sensible à la température du milieu, une augmentation de cette température entraînera une augmentation de la constante de propagation k_p ce qui entraînera une augmentation de τ et du taux de conversion $\emptyset$. Nous remarquons, d'après l'Éq. 2.32, que la perte en intensité symbolisée par la deuxième exponentielle s'oppose à la cinétique réactionnelle symbolisée par τ . Pour avoir un taux de conversion proche de 1, il est nécessaire que la valeur de $\frac{\tau d}{I_0}$ soit très grande devant celle de $\exp^{-\beta \eta}$. Cette condition peut être atteinte pour des doses UV et des valeurs de τ importantes. La valeur de $[PI]$ a un double effet car elle augmente la valeur de τ mais également celle de l'atténuation (symbolisée par $\beta\eta$). Il faut donc un compromis entre la quantité de photoinitiateur $[PI]$, l'épaisseur z et la dose d . La cinétique de polymérisation présentée ici correspond à un cas idéal où la diffusion et l'inhibition ne sont pas présentes. Lorsque ces deux phénomènes rentrent en compte, les expressions de r_a et r_c changent : r_a devra être exprimé par un modèle de diffusion de la lumière et r_c devra prendre en compte la quantité en dioxygène présente dans la formulation.

Pour commencer, nous étudions l'absorbance du PEG-DA et celle du HMP au cours du temps (Figure 2.14) pour déterminer l'effet qu'ils peuvent avoir sur l'atténuation μ .

Nous réalisons des mesures sur du HMP dilué à différentes concentrations dans de l'acétonitrile, que nous avons choisi par souci de miscibilité. Les tests sont effectués pour deux temps différents, juste au début et après 20 heures d'insolation. Nous remarquons qu'à la longueur d'onde de nos prochaines études (365 nm) l'absorbance n'évolue pas lors de l'insolation. À partir de ces données, il nous est possible de déterminer le coefficient d'extinction molaire du HMP $\epsilon_{[PI]}$ à 365 nm qui vaut $1,6 \pm 0,1 \text{ m}^2/\text{mol}$, valeur identique à celle trouvée dans la littérature [84]. Nous mesurons ensuite l'absorbance du PEG-DA qui est proche de 0 à 365 nm. Pour la suite des expériences, nous considérons l'absorbance du PEG-DA négligeable et celle du HMP constante.

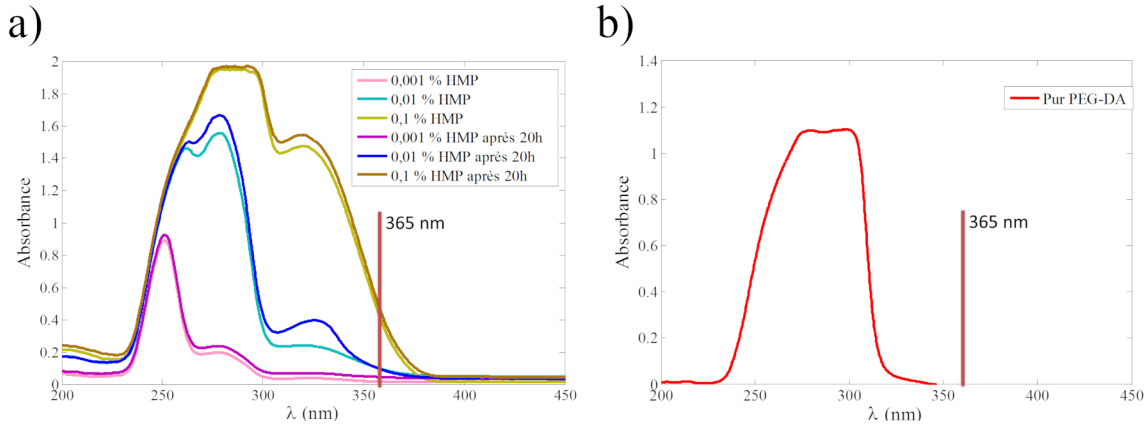


FIGURE 2.14 – a) Mesures de l'absorbance du photoinitiateur pour différentes concentrations massiques dans l'acétonitrile : juste après insolation et après 20 heures d'insolation. b) Mesures de l'absorbance du PEG-DA pur.

Nous étudions un mélange contenant 1% massique de HMP dans du PEG-DA pur que nous faisons buller à l'argon pendant 5 minutes pour saturer la solution et retirer au maximum les molécules de dioxygène. Nous utilisons une source UV d'intensité initiale I_0 de l'ordre de $140 \pm 30 \text{ W/m}^2$. Nous insolons la formulation pour des temps allant de 0,3 à 1,5 s. Nous exprimons la profondeur de polymérisation maximale normalisée $\beta\eta_c$ pour les deux modèles précédents (Éq. 2.33),

$$\begin{cases} \beta\eta_c = \ln d + \ln \left[\frac{K}{\ln \left(\frac{1}{1-\theta_c} \right)} \right], \\ \beta\eta_c = \frac{2}{2,3} \ln d + \frac{2}{2,3} \ln \left[\frac{\tau}{I_0 \ln \left(\frac{1}{1-\theta_c} \right)} \right]. \end{cases} \quad (2.33)$$

Ne connaissant pas la valeur de μ , nous utilisons le modèle simplifié suivant,

$$z_f = a \ln(d) + c, \quad (2.34)$$

avec a et c les paramètres variables prenant en compte μ et K .

La profondeur de polymérisation suit bien un comportement logarithmique comme attendu (Figure 2.15) et le modèle nous permet de donner une valeur pour μ qui est d'environ $0,4 \text{ mm}^{-1}$, ce qui est un peu au-dessus de la valeur attendue d'environ $0,1 \text{ mm}^{-1}$

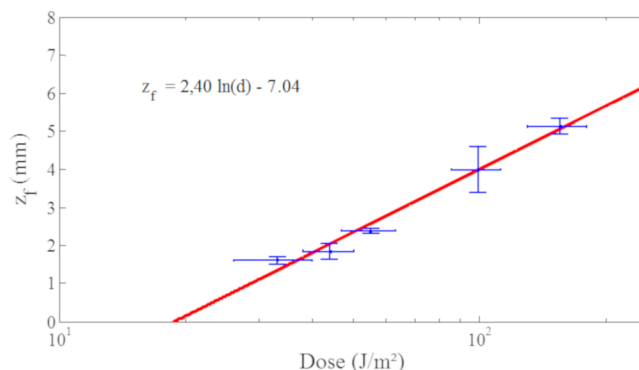


FIGURE 2.15 – Profondeur de polymérisation z_f en fonction de la dose d pour un échantillon saturé en argon. Les points représentent les valeurs expérimentales et la courbe représente le modèle avec les paramètres $\bar{\mu}$ et K variables.

calculée à partir de l'Éq. 2.1. Cette variation de μ peut être due au matériau qui s'opacifie durant la polymérisation ou alors à un composé parasite qui absorbe la lumière. Au final, le modèle proposé par J. T. Cabral ne permet pas de déterminer avec précision les constantes cinétiques mais il permet de prédire la valeur de z_f pour une dose fixée et d'estimer les valeurs de μ à $\emptyset_c$ et de la dose critique d_c , qui vaut ici environ 20 J/m². Le modèle à partir des constantes cinétiques pour un milieu sans inhibition semble ne pas être idéal car une part d'inhibition est toujours présente et car il y a trop d'incertitudes sur l'intensité ou sur les constantes de vitesses. Connaissant la valeur de $\emptyset_c$, qui est de 0,24 [75], nous pouvons estimer la valeur de K et tracer le profil de conversion en fonction de l'épaisseur normalisée $\beta\eta$ et de la dose d . La valeur de K calculée par le modèle est de $1,4 \cdot 10^{-2}$ m²/J. Ici, nous traçons un profil de conversion simplifié, nous ne prenons pas en compte la variation de K en fonction de l'avancée de la conversion. La Figure 2.16 présente les profils de conversion obtenus pour des doses allant de 10 à 150 J/m² par pas de 10. Ces profils permettent de donner une idée sur l'hétérogénéité du milieu suivant l'épaisseur. En effet, pour une dose fixée, la valeur de ϕ évolue de façon importante de $z = 0$ (symbolisée par $\beta\eta = 0$) à z_f (symbolisée par la ligne pointillée sur la Figure 2.16). Au final, les monomères situés du côté de la source UV sont beaucoup plus convertis que ceux situés à l'opposé.

2.3.2 Étude d'un milieu non diffusant et avec inhibition

Lors de l'inhibition de la réaction par le dioxygène, nous pouvons considérer deux cas de figures : soit l'oxygène sature la formulation et ne diffuse pas depuis l'extérieur, soit l'oxygène diffuse dans l'épaisseur. Nous présenterons ici les deux modèles et nous les utiliserons pour expliquer nos résultats expérimentaux. L'idée finale étant de déterminer à quelle échelle la diffusion du dioxygène devient critique pour la photopolymérisation de nos formulations.

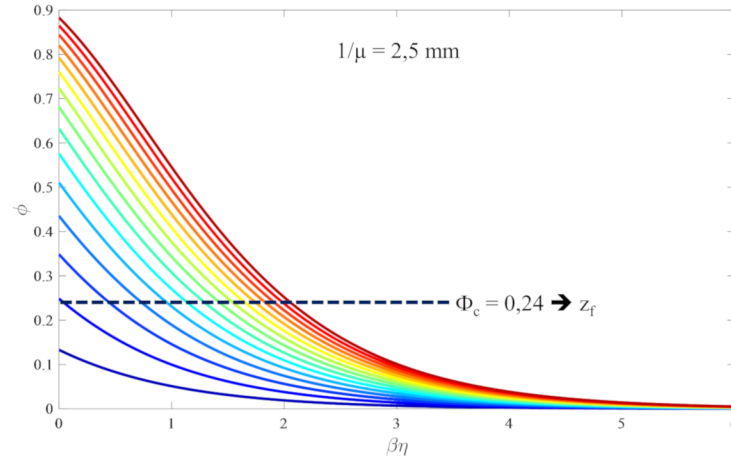


FIGURE 2.16 – Profils de conversion obtenus à partir des valeurs expérimentales de K et μ pour doses allant de 10 à 150 J/m² par pas de 10.

2.3.2.1 Diffusion du dioxygène négligeable : Modèle pour les échantillons épais

À partir des Éq. 2.4 et 2.20 et des termes adimensionnés, il nous est possible d'exprimer un taux de conversion $\emptyset$ en fonction de l'épaisseur normalisée par la longueur d'absorption $\beta\eta$ (Éq. 2.35),

$$\emptyset = 1 - \exp^{\tau' t - t \sqrt{\tau'^2 + \tau^2 \exp^{-2,3\beta\eta}}}, \text{ avec } \tau = \frac{k_p}{\sqrt{k_t}} \sqrt{2,3EI_0\mu} \text{ et } \tau' = \frac{k_p k_O [O_2]}{2k_t}, \quad (2.35)$$

où τ et τ' sont les équivalents de l'inverse d'un temps et rendent compte des compétitions entre les constantes de vitesse. Nous pouvons ensuite exprimer $\beta\eta_c$ en fonction de la dose d en résolvant l'équation pour $\emptyset_c$ et pour des valeurs de $\tau't$ très supérieures à 1 (Éq. 2.36),

$$\beta\eta_c = \frac{1}{2,3} \ln d + \frac{1}{2,3} \ln \left[\frac{\tau^2}{2 \ln \left(\frac{1}{1-\emptyset_c} \right) I_0 \tau'} \right]. \quad (2.36)$$

Cette expression se rapproche de nouveau de l'expression proposée par le groupe de J. T. Cabral,

$$\beta\eta_c = \ln d + \ln \left[\frac{K}{\ln \left(\frac{1}{1-\emptyset_c} \right)} \right], \text{ avec } K = \frac{\tau^2}{I_0 \tau'}. \quad (2.37)$$

La Figure 2.17 présente la profondeur de polymérisation normalisée par l'atténuation en fonction de la dose pour les deux formulations traitées. Nous obtenons 0,87 mm⁻¹ pour la valeur de $\bar{\mu}$ pour la formulation avec le dioxygène. Cette valeur est plus importante que la précédente car, pour ce test, nous avons augmenté la concentration en photoinitiateur. Les résultats montrent encore une fois que la profondeur polymérisée suit un comportement logarithmique. La différence notable en comparaison du cas précédent se situe au niveau de la valeur de la dose critique qui est d'environ 80 J/m² ici. Comme attendu,

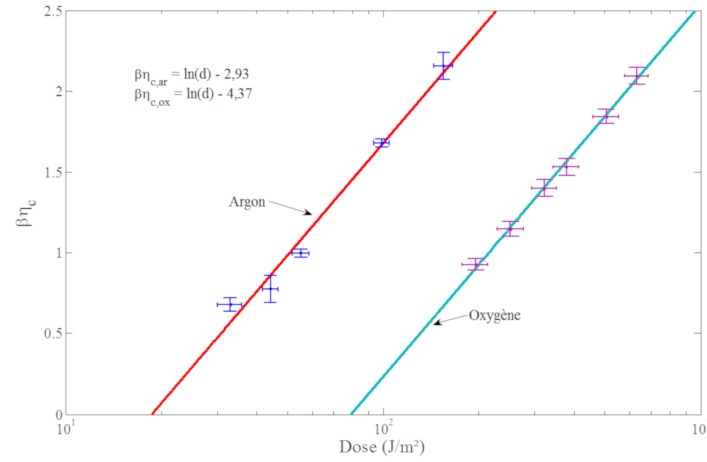


FIGURE 2.17 – Profondeur de polymérisation normalisée par l'atténuation $\beta\eta$ en fonction de la dose d pour un échantillon contenant une quantité donnée en O_2 (points violets) et pour l'échantillon précédent dégazé à l'argon (points bleus). Les points représentent les valeurs expérimentales et les courbes représentent le modèle avec le paramètre K variable. $\bar{\mu}$ est estimée au préalable et vaut environ $0,9 \text{ mm}^{-1}$ pour la formulation avec le dioxygène et $0,4 \text{ mm}^{-1}$ pour l'autre.

la présence de dioxygène dans la formulation retarde le début de la polymérisation mais n'affecte pas la pente, à savoir la valeur de $1/\mu$.

Nous pouvons extraire de nouveau une valeur pour K et tracer le profil dans le cas de l'inhibition par O_2 (Figure 2.18). Le profil est similaire à celui obtenu pour le cas sans O_2 , il faut seulement que la dose UV soit un peu supérieure pour consommer le O_2 et initier la polymérisation. Ici, nous travaillons avec des doses de 50 à 750 J/m^2 alors que dans l'autre cas nous travaillons avec des doses allant de 10 à 150 J/m^2 .

En conclusion sur cette partie, le dioxygène a un comportement néfaste sur la polymérisation en la retardant mais avec une dose suffisamment importante il est possible de s'affranchir de ce problème. Ici, nous ne considérons pas la diffusion du dioxygène depuis le milieu extérieur ce qui facilite le problème et n'altère pas le profil de conversion sur l'épaisseur.

2.3.2.2 Effet de la diffusion du dioxygène : Modèle pour les échantillons fins ou sphériques

Pour réaliser des échantillons épais, les doses se situent entre 100 et 1000 J/m^2 ce qui correspond à des temps de polymérisation entre 0,5 et 5 s pour une intensité initiale de 200 W/m^2 . Sur ces temps courts, la diffusion de O_2 est de 5 à 10 μm sur l'épaisseur donc nous pouvons considérer qu'elle est négligeable. Dans le cas des montages microfluidiques où les épaisseurs des échantillons ne dépassent pas 100 μm , il est nécessaire de prendre en compte la diffusion grâce aux équations de la Partie 2.2.1.3. Nous réalisons dans cette thèse des particules sphériques donc nous devons modifier les équations pour modéliser la diffusion sur le rayon [71]. Nous estimons les profils de concentration (Éq. 2.39) et les profils de conversion (Éq. 2.40) en fonction du temps normalisé par la diffusion ainsi que

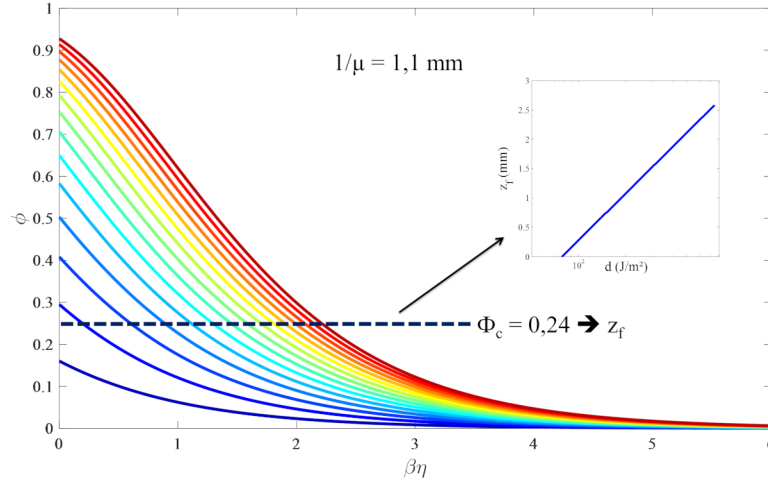


FIGURE 2.18 – Profils de conversion obtenus à partir des valeurs expérimentales de K et μ pour doses allant de 50 à 750 J/m² par pas de 50 et pour une formulation contenant une quantité donnée de dioxygène.

du rayon normalisé (Éq. 2.38),

$$\tau = \frac{tD_O}{R^2}, \quad \eta = \frac{r}{R}, \quad Da = \frac{k_O^2 R^2 [O_{2,eq}]}{2k_t D_O}, \quad \beta = \mu R, \quad (2.38)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \eta^2} - Da \theta (-\theta + \sqrt{\theta^2 + \alpha \exp^{-\beta \eta}}), \quad (2.39)$$

$$\emptyset = 1 - \exp^{Da_2 \theta \tau - Da_2 \sqrt{\theta^2 \tau^2 + \tau^2 \alpha \exp^{-\beta \eta}}}, \quad Da_2 = \frac{k_p k_O [O_{2,eq}] R^2}{2k_t D_O}, \quad (2.40)$$

avec r la distance sur le rayon et R le rayon de la goutte à polymériser. Nous résolvons l'équation différentielle à partir des différentes valeurs pour Da ($6 \cdot 10^9$), α ($1 \cdot 10^{-3}$) et β ($4 \cdot 10^{-2}$). La Figure 2.19 présente le profil de concentration en oxygène dans une goutte sphérique de 50 μm de rayon et pour une concentration initiale en oxygène de 1,5 mol/m³ et 3 mol/m³ à l'extérieur. Dans notre cas de figure, Da est très grand et α est proche de 10^{-2} ce qui explique la différence comparée aux travaux de l'équipe de P. S. Doyle [69]. Cette grande valeur de α s'explique par une forte intensité initiale de la source UV (100 W/m²) qui va consommer très rapidement le dioxygène et lancer la polymérisation. Celle-ci est très rapide en comparaison du temps de diffusion ce qui nous permettra d'obtenir des échantillons quasiment réticulés du centre jusqu'à la surface de la goutte, il restera toujours une infime couche non réticulée correspondant au peu de dioxygène qui diffuse depuis l'extérieur. Le taux de conversion suit également le même type de profil et nous pourrions considérer que les microparticules de PEG-DA non poreuses sont homogènes sur tout le rayon avec des doses suffisamment importantes.

Pour conclure, les résultats présentés dans cette partie montrent que nos paramètres initiaux pour la photopolymérisation de formulations non diffusantes nous permettent de nous affranchir des problèmes de diffusion du dioxygène pour des tailles allant de 50 μm à plusieurs millimètres. Nous devons juste prendre en compte l'inhibition par le dioxygène

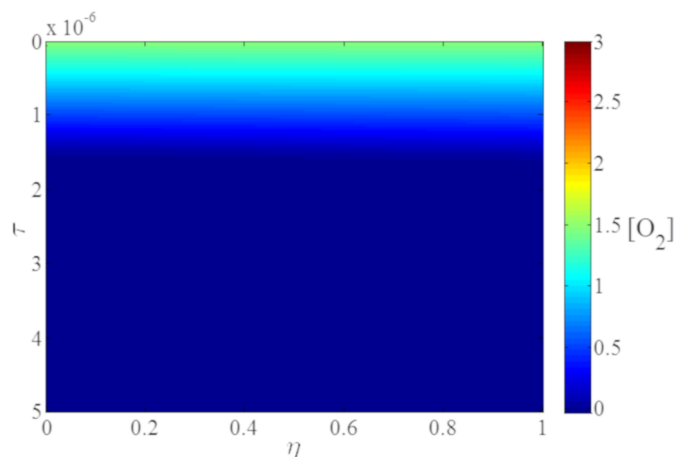


FIGURE 2.19 – Profil de concentration en dioxygène dans une goutte de 50 μm de rayon en fonction du temps et du rayon normalisés.

en utilisant des doses un peu plus importantes pour consommer rapidement ces molécules avant d’initier la polymérisation.

2.4 Étude expérimentale d’un milieu essentiellement diffusant (avec CaCO_3)

Dans cette partie, nous présentons les résultats que nous avons obtenus sur la photopolymérisation des suspensions. Tout d’abord, nous comparons nos résultats au modèle de J. W. Halloran (Éq. 2.25). Nous étudions des suspensions contenant 0,5 à 30% volumique de CaCO_3 ayant une taille moyenne de 2 μm de diamètre et nous estimons les valeurs de D_p et celles du transport moyen des photons l^* à partir des différents modèles. Dans une seconde partie, nous essayons de donner une description plus précise du transport de la lumière dans les milieux très diffusants. Nous émettons l’hypothèse que la lumière s’établit dans l’épaisseur avant l’initiation de la réaction chimique, c’est-à-dire que la diffusion de la lumière est très rapide (Éq. 2.41),

$$D = \frac{1}{3}l^*v, \quad (2.41)$$

avec D le coefficient de diffusion de la lumière et v sa vitesse dans le milieu en question [102]. Suivant les milieux diffusants étudiés et pour une épaisseur de 1 mm, le temps nécessaire pour que la lumière s’établisse est de l’ordre de la nanoseconde. Ce temps est supérieur aux temps de réaction mais nous posons tout de même l’hypothèse que la lumière s’établit avant la réaction. Dans notre situation, il est difficile de faire mieux. Pour être plus précis, il faudrait étudier un modèle réactionnel prenant en compte la compétition entre la diffusion de la lumière et sa cinétique réactionnelle avec le photoinitiateur.

2.4.1 Comparaison de nos résultats avec le modèle de J. W. Halloran

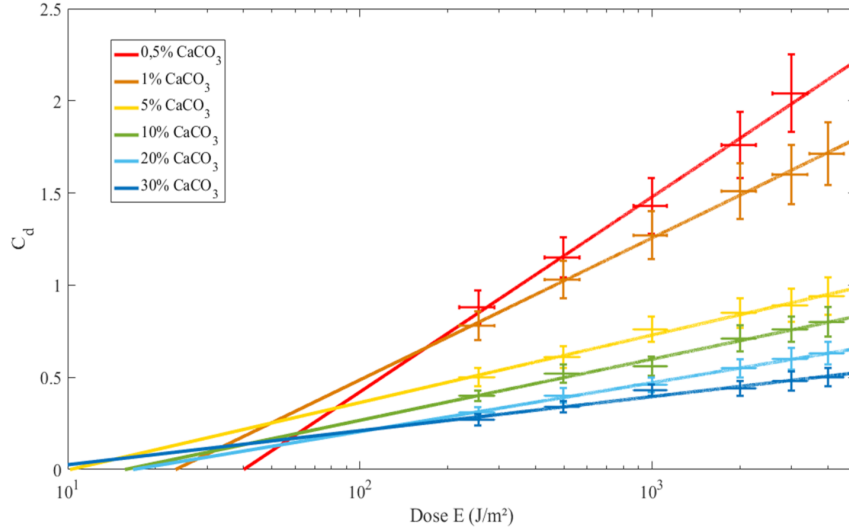


FIGURE 2.20 – Profondeur de polymérisation C_d en fonction de la dose UV E pour des formulations contenant 0,5 à 30% volumique en CaCO_3 .

La profondeur C_d du modèle de J. W. Halloran est l'équivalent de la profondeur de polymérisation z_f , et D_p est l'équivalent de $1/\mu$ et prend en compte l^* . E correspond à la dose UV. Nous traçons ici C_d en fonction de E pour des formulations de plus en plus concentrées allant de 0,5 à 30% volumique en CaCO_3 (Figure 2.20). Les résultats obtenus sont présentés en échelle semi-logarithmique. Nous remarquons que plus la quantité en CaCO_3 est importante, plus la pente diminue, c'est-à-dire que la profondeur de pénétration D_p diminue. Une tendance semble également se dessiner pour la dose critique E_c : plus la concentration en CaCO_3 augmente, plus E_c diminue. Sur les courbes, les incertitudes sur la dose sont importantes car nous avons une incertitude sur l'intensité initiale I_0 de la source UV. Les incertitudes sur C_d sont également importantes car nous avons une incertitude sur le séchage de nos objets dû au fait que nous avons de l'eau dans nos formulations de départ.

À partir de ces différentes courbes, il nous est possible d'extraire les valeurs de la profondeur de pénétration D_p (Tableau 2.4). À partir de l'Éq. 2.30, nous pouvons obtenir la relation suivante :

$$\frac{D_p}{l_a} \approx \frac{l^*}{l_a A + l^*}, \quad (2.42)$$

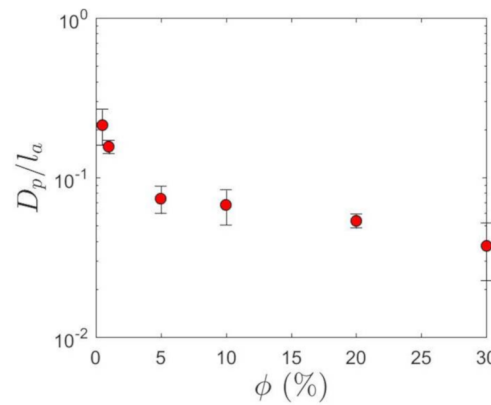
avec $l_a = 1/(1 - \phi)\epsilon_{PI}[PI]$. La valeur de $l_a A$ étant plus grande que la valeur de l^* , nous pouvons simplifier cette relation par la suivante :

$$\frac{D_p}{l_a} \approx \frac{l^*}{l_a A}. \quad (2.43)$$

Nous traçons donc D_p/l_a en fonction de la fraction volumique en CaCO_3 (Figure 2.21) pour avoir une première idée de l'évolution de l^* à un facteur A près.

TABLE 2.4 – Valeurs de D_p et l^* pour des fractions volumiques en CaCO_3 variables

Fractions volumiques (%)	D_p (μm)
0,5	460 ± 50
1	330 ± 30
5	160 ± 30
10	140 ± 30
20	120 ± 30
30	80 ± 20

FIGURE 2.21 – D_p/l_a en fonction de la quantité en CaCO_3 .

Dès l'ajout de quelques pourcentages de CaCO_3 , D_p/l_a diminue considérablement ce qui implique le même effet sur l^* et explique les faibles épaisseurs polymérisables. Le comportement de l^* est proche de ceux décrits dans les travaux de Wu et al. [95], à savoir une diminution linéaire sur les premiers pourcentages (entre 0 et 5% maximum) et une déviation sur les fortes fractions volumiques due aux interactions entre les particules. Dans ces travaux, l^* augmente de nouveau après une certaine fraction volumique à cause des fortes interactions, il semble que nous n'ayons pas encore atteint ce point. Il nous serait possible d'augmenter la profondeur de polymérisation en augmentant la fraction en CaCO_3 . Nous donnerons une réponse à cette hypothèse dans la prochaine partie

2.4.2 Description et modélisation du transport de la lumière dans un milieu diffusant

Les travaux précédents nous ont permis de décrire de façon approximative le transport des photons et leur limite de pénétration dans des milieux diffusants. Dans cette partie, nous décidons de modéliser l'évolution de l^* en fonction de la quantité et de la nature du

CaCO_3 dans l'optique de décrire l'intensité lumineuse transmise dans l'épaisseur. Grâce à l'aide de Kevin Vynck, nous réalisons des calculs Monte Carlo pour décrire l'intensité lumineuse.

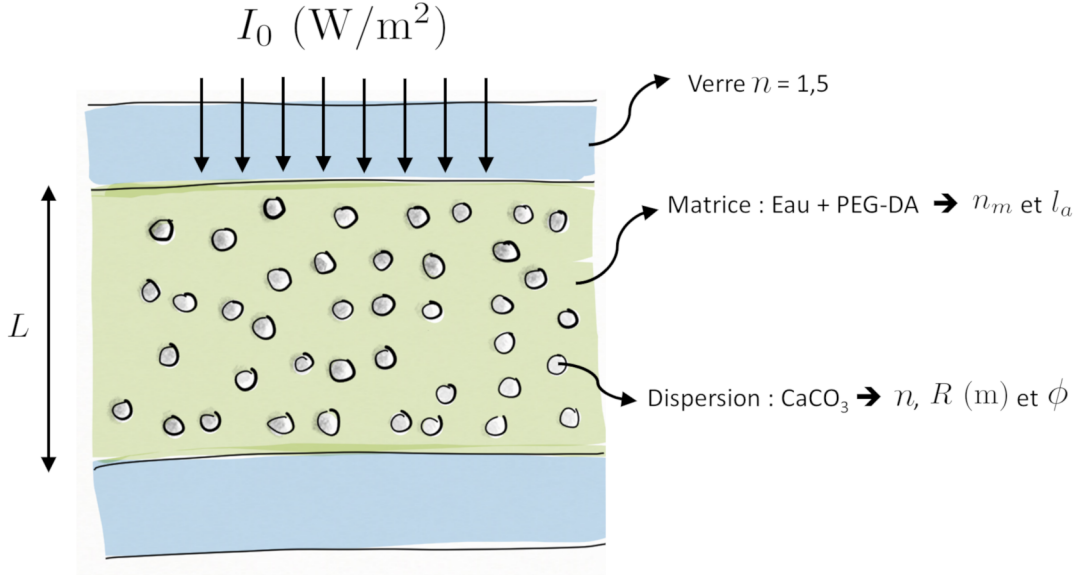


FIGURE 2.22 – Schéma du milieu étudié pour le transport de la lumière avec les paramètres variables.

La Figure 2.22 représente le schéma du milieu étudié. Trois phases sont à prendre en compte : le verre piégeant la formulation d'indice de réfraction 1,5, le mélange contenant les oligomères de PEGDA, l'eau et le photoinitiateur décrit par un indice effectif et une longueur d'absorption l_a et les particules de CaCO_3 décrites par leur rayon R , leur fraction volumique ϕ ainsi que leur indice de 1,69. Les valeurs des indices sont prises pour une longueur d'onde de 365 nm qui correspond à celle de la source UV utilisée. La longueur d'absorption de la matrice est définie par l'Éq. 2.44,

$$l_a = \frac{1}{(1 - \phi)\epsilon_{PI}[PI]}. \quad (2.44)$$

Nous décidons de décrire l'indice du milieu effectif à l'aide de la formule de Maxwell-Garnett qui permet de décrire des mélanges contenant des fractions volumiques en inclusions inférieures à 30% [23, 103] (Éq. 2.45),

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_m \frac{2\phi(\epsilon_p - \epsilon_m) + \epsilon_p + 2\epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m - \phi(\epsilon_m - \epsilon_p)}, \quad (2.45)$$

avec ϵ_{eff} , ϵ_m et ϵ_p les permittivités diélectriques du matériau final, de la matrice et des particules de CaCO_3 . L'indice de réfraction du milieu effectif n_{eff} est directement lié à ϵ_{eff} par l'Éq. 2.46,

$$n_{eff} = \sqrt{\epsilon_{eff}\mu_{eff}}, \quad (2.46)$$

avec μ_{eff} la perméabilité magnétique du milieu effectif, qui vaut 1 dans le domaine des fréquences optiques. Nous modélisons n_{eff} en fonction de la fraction volumique en CaCO_3

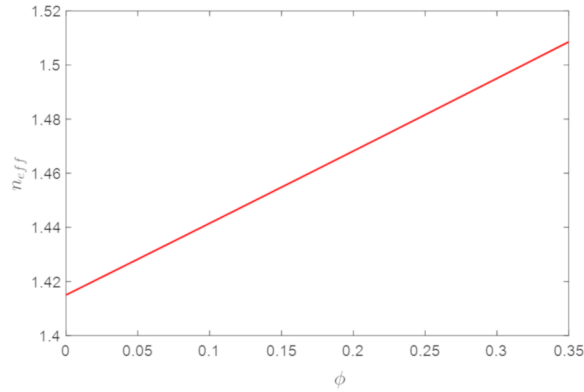


FIGURE 2.23 – Indice de réfraction du milieu effectif en fonction de la fraction volumique en CaCO_3 .

(Figure 2.23). Pour pouvoir simuler le transport de la lumière dans l'échantillon, il reste à calculer le libre parcours moyen des photons l^* à partir de la théorie de Mie (Éq. 2.28). La Figure 2.24 présente l'évolution du libre parcours moyen des photons en fonction de

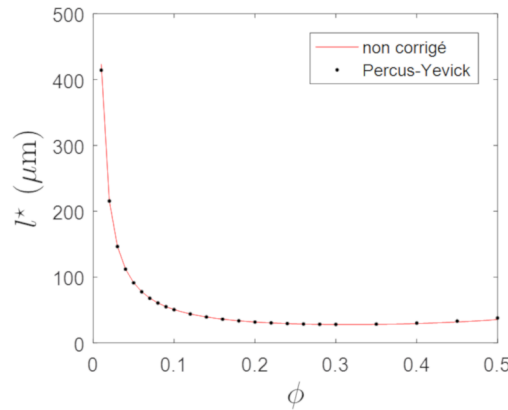


FIGURE 2.24 – Parcours moyen des photons l^* en fonction de la fraction volumique en CaCO_3

la quantité en CaCO_3 calculée pour des particules monodisperses de $1\ \mu\text{m}$ de rayon et pour l'indice effectif de la matrice $n_{eff}(\phi)$. La courbe rouge correspond aux valeurs obtenues par la théorie de Mie et les points noirs sont obtenus à partir de l'approximation de Percus-Yevick qui permet d'estimer les corrélations entre les particules. Les deux modèles montrent les mêmes résultats et mettent en lumière la remontée de l^* vers les hautes fractions comme évoqué dans les travaux de Wu et al. [95]. L'évolution de l^* présentée ici est similaire à celle obtenue à partir des mesures expérimentales, estimée à partir de l'Éq. 2.30 (Figure 2.21). À partir des différentes valeurs des variables, il nous est maintenant possible de réaliser des calculs Monte-Carlo, à partir d'un script Matlab, pour simuler l'évolution de l'intensité lumineuse relative I/I_0 en fonction de la profondeur z dans le matériau composite étudié. Le modèle a été réalisé par Kevin Vynck du labora-

toire Photonique, Numérique et Nanoscience (LP2N) de l'Université de Bordeaux. Nous réalisons les premières simulations pour un échantillon de 1 mm d'épaisseur et pour une concentration en HMP d'environ 0,3 mol/L qui correspond à une fraction massique de 10% par rapport au PEG-DA. Le CaCO_3 étudié dans les simulations correspond à des particules monodisperses de 1 μm de rayon.

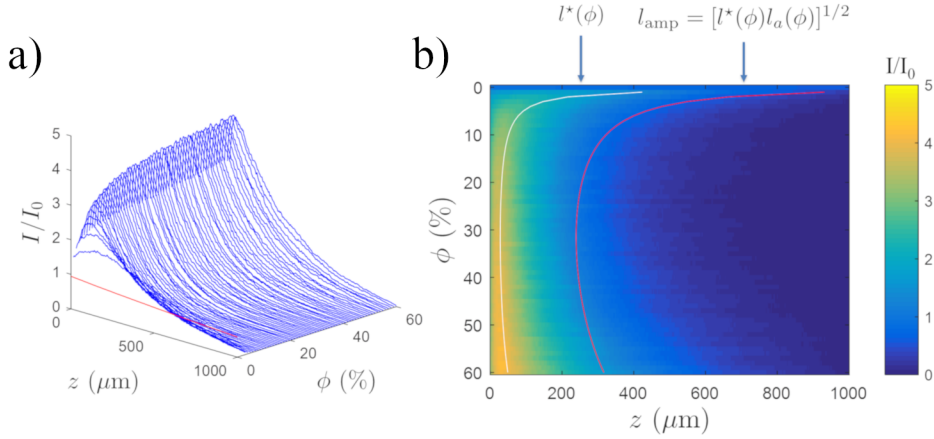


FIGURE 2.25 – Graphiques a) 3D et b) 2D de l'évolution de I/I_0 en fonction de l'épaisseur z et de la fraction volumique en CaCO_3 ϕ . La courbe jaune représente l^* et la courbe rouge représente une longueur d'atténuation totale prenant en compte l'absorption et la diffusion de la lumière.

La Figure 2.25 présente l'évolution de l'intensité relative I/I_0 suivant l'épaisseur et en fonction de la quantité en CaCO_3 qui va de 0 à 60% volumique. Quelle que soit la fraction en CaCO_3 , l'intensité subit une décroissance exponentielle dans l'épaisseur après avoir dépassé une certaine profondeur. Avant celle-ci, l'intensité subit un fort accroissement et sa valeur devient supérieure à la valeur de l'intensité initiale. La profondeur qui correspond à la transition entre les deux régimes est similaire à la valeur du libre parcours moyen des photons l^* . Lorsque z est inférieure à l^* , les photons sont multiples fois diffusés proche de l'interface entre le verre et la formulation, le temps de présence de la lumière augmente et l'intensité locale également pour atteindre des valeurs plusieurs fois supérieures à l'intensité initiale I_0 . Dans les milieux très diffusant, c'est-à-dire une taille d'échantillon supérieure à huit fois la longueur l^* , il est possible de définir l'atténuation totale du milieu par l'Éq. 2.47,

$$l_{\text{amp}} \approx (l_a(\phi)l^*(\phi))^{1/2}. \quad (2.47)$$

Plus la fraction en CaCO_3 augmente, plus l^* diminue et plus l_{amp} diminue. Nous traçons l'évolution de cette valeur sur les profils d'intensité (courbe rouge, Figure 2.25.b). En première approximation, si les épaisseurs inférieures à l^* sont négligées, il est possible de décrire l'évolution de la profondeur de polymérisation par la loi de Jacob (Éq. 2.25). Cependant, cette évolution sera qualitative mais pas quantitative car la valeur de l'intensité avant la décroissance est plusieurs fois supérieure à la valeur de l'intensité initiale.

Nous traçons les profils de conversion à partir de l'Éq. 2.48 et à partir des intensités obtenues par la simulation Monte Carlo pour une fraction volumique en CaCO_3 allant de

0 à 60% et une intensité lumineuse initiale de 100 W/m².

$$\emptyset(z, t) = 1 - \exp^{-KtI(z)}, \quad (2.48)$$

avec une valeur de K proche de 10^{-2} m²/J. Cette valeur de K correspond à la valeur expérimentale obtenue dans l'étude sur les milieux non diffusants, que nous modulons par ϕ (Éq. 2.49),

$$K = K_0(1 - \phi)^{1/2}, \quad (2.49)$$

avec K_0 la valeur obtenue pour les milieux non diffusants. La Figure 2.26 représente les taux de conversion obtenus à partir du calcul Monte Carlo pour des fractions volumiques en CaCO₃ de 0 et 60%. Étant en possession des profils de conversion, il nous est maintenant

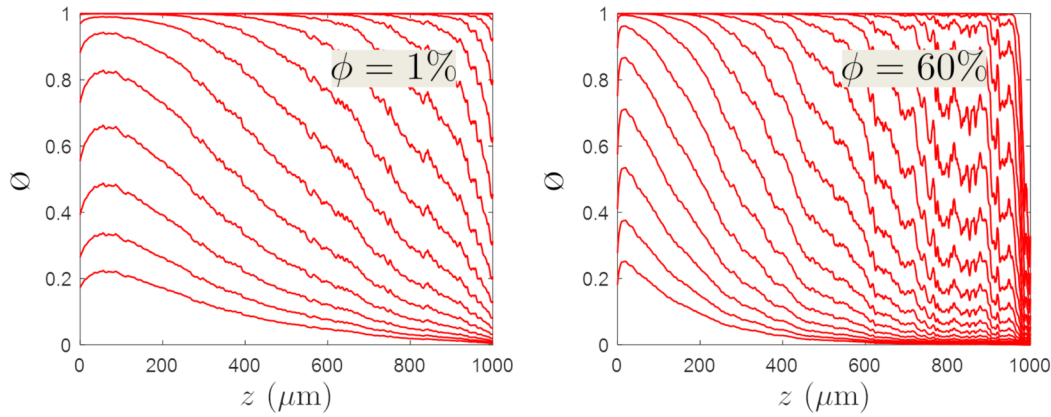


FIGURE 2.26 – Taux de conversion $\emptyset$ en fonction de l'épaisseur z pour des solutions contenant 0 et 60% volumique de CaCO₃.

possible de tracer la profondeur de polymérisation z_f en fonction de la dose d'UV envoyée E et en fonction de la fraction ϕ en CaCO₃ (Figure 2.27). Comme attendu, les valeurs de z_f décroissent lorsque la valeur de ϕ augmente. La valeur de l^* n'évoluant pas trop après 20%, les courbes $z_f(E)$ n'évoluent pas trop également. La valeur de z_f suit bien un comportement logarithmique en fonction de la dose ce qui confirme la possibilité de décrire ces milieux à partir de l'Éq. 2.25 décrit par J. W. Halloran. La divergence de z_f à 1 mm vient du fait que nous avons étudié un milieu fini fixé à 1 mm dans ces simulations. Le deuxième fait marquant de cette simulation est la valeur de l'énergie critique E_c qui est inférieure dans les milieux diffusants à la valeur dans le milieu sans charges (Figure 2.27). Ce phénomène s'explique par l'accroissement de l'intensité dans les milieux diffusants ce qui permet une consommation plus rapide des molécules de O₂ et empêche l'inhibition de la réaction. Nos mesures expérimentales sur ces milieux montrent la même tendance sur E_c ce qui confirme la présence d'une hausse de l'intensité pour des valeurs de z_f inférieures à l^* . À partir de ces courbes de z_f , nous pouvons extraire la valeur de la pente qui correspond à la profondeur de pénétration D_p . Connaissant la valeur de l_a , nous traçons de nouveau l'évolution de D_p/l_a que nous comparons avec les mesures expérimentales (Figure 2.28). L'évolution obtenue par la simulation est comparable à l'évolution obtenue expérimentalement. La description par la simulation Monte-Carlo est qualitative mais pas

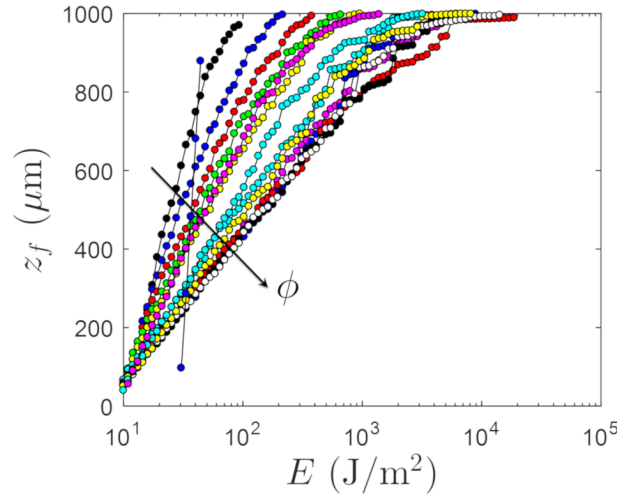


FIGURE 2.27 – Profondeur de polymérisation z_f en fonction de la dose E pour des valeurs de ϕ allant de 0 à 60%. La courbe presque verticale correspond à $\phi = 0$.

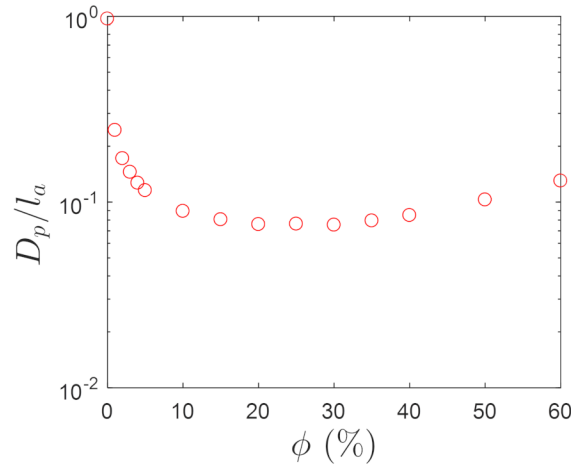


FIGURE 2.28 – Évolution de D_p/l_a calculée par la simulation Monte-Carlo en fonction de la fraction volumique en CaCO_3 .

totale­ment quantitative car il reste des paramètres variables tels que la valeur de K au cours de la réaction ou bien la polydispersité des particules de CaCO_3 .

Nous réalisons de nouvelles simulations pour évaluer l'impact de la taille du CaCO_3 sur la profondeur de polymérisation et les profils de conversion. Les paramètres d'étude sont les mêmes, à savoir une fraction ϕ comprise entre 0 et 60%, un milieu de 1 mm d'épaisseur et une intensité initiale de 100 W/m². Dans ce cas, le rayon des particules minérales vaut 0,1 μm . Nous réalisons les profils d'intensité pour commencer (Figure 2.29). Ces profils montrent un accroissement un peu plus important de l'intensité et une diminution beaucoup plus rapide de l'intensité qui signifie des valeurs de l^* et l_{amp} plus faibles. Nous estimons de nouveau les profils de conversion en fonction de l'épaisseur, de la dose E et

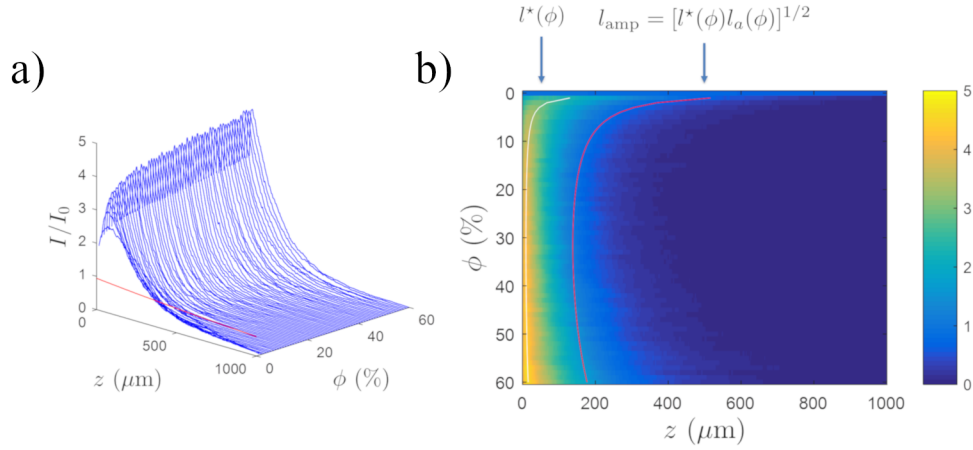


FIGURE 2.29 – Graphiques a) 3D et b) 2D de l'évolution de I/I_0 en fonction de l'épaisseur z et de la fraction volumique en CaCO_3 ϕ . La courbe jaune représente l^* et la courbe rouge représente l_{amp}

de la fraction ϕ . Les profils obtenus sont similaires à ceux de la Figure 2.26 et confirment les fortes hétérogénéités de conversion sur l'épaisseur en fonction de la dose envoyée. De ces profils, nous exprimons de nouveau l'évolution de z_f en fonction de la dose, puis celle de D_p/l_a en fonction de ϕ (Figure 2.30). L'utilisation de particules minérales de plus

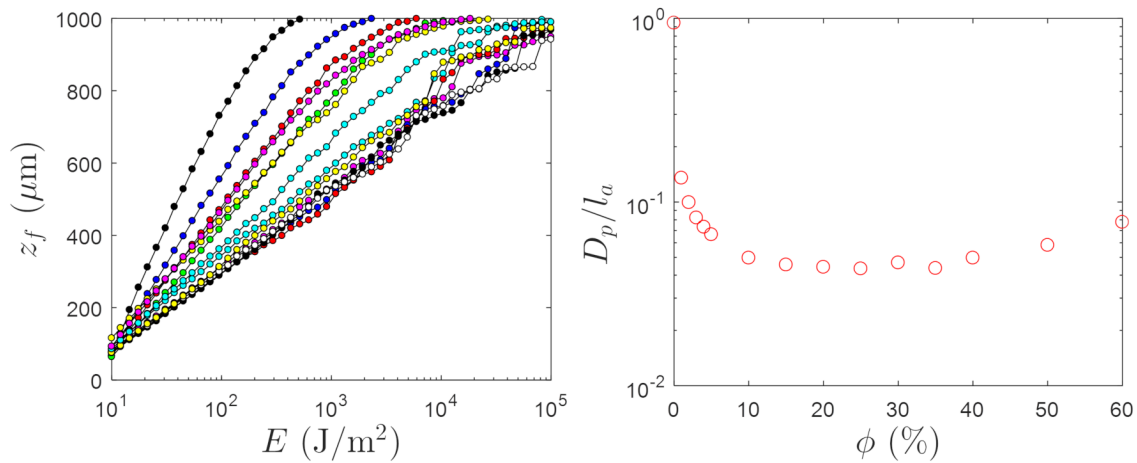


FIGURE 2.30 – Évolutions de z_f en fonction de E et D_p/l_a en fonction de ϕ .

petite taille ne change pas les évolutions déjà observées mais entraîne une diminution de la profondeur de polymérisation et une diminution de la valeur de l^* et de l_{amp} . Les particules de petite taille diffusent la lumière dans toutes les directions ce qui diminue la probabilité d'avoir des photons dans l'épaisseur. La diminution de l^* et l_{amp} confirme l'hypothèse d'un milieu très diffusant pour cette épaisseur d'échantillons. Les comportements peuvent donc être toujours décrits par la loi de Jacob.

En conclusion, l'étude par Monte Carlo montre un phénomène inattendu, à savoir

une intensité dans la formulation plus importante que l'intensité initiale. La diffusion de la lumière par le CaCO_3 entraîne une augmentation locale de l'intensité. La valeur de la longueur d'atténuation totale l_{amp} est l'équivalent de la valeur de la profondeur de pénétration D_p du modèle de J. W. Halloran, pour des milieux très diffusant ($L > 8l^*$). L'évolution de l'intensité et de z_f dans ces milieux très diffusant peut être décrite par une loi de Jacob modifiée qui prendrait en compte la décroissance exponentielle comme attendu et l'augmentation de l'intensité pour des épaisseurs inférieures à l^* . Nous avons également étudié l'effet de la taille du CaCO_3 et nous avons montré qu'une diminution de la taille ne change pas les évolutions observées mais diminue la profondeur de polymérisation. Pour finir, nous avons comparé nos mesures expérimentales aux simulations et montré une bonne corrélation. L'évolution de D_p/l_a expérimentale se situe entre les deux courbes théoriques obtenues pour des tailles de particules de 0,1 et 1 μm de rayon (Figure 2.31). Au final, dès les premiers pourcentages de CaCO_3 , la valeur de l^* devient très petite devant l_a et la taille de l'échantillon, et le comportement est très fortement diffusant. Dans ce cas-là, la description par Beer-Lambert est inadaptée et il faut utiliser une loi de Jacob modifiée.

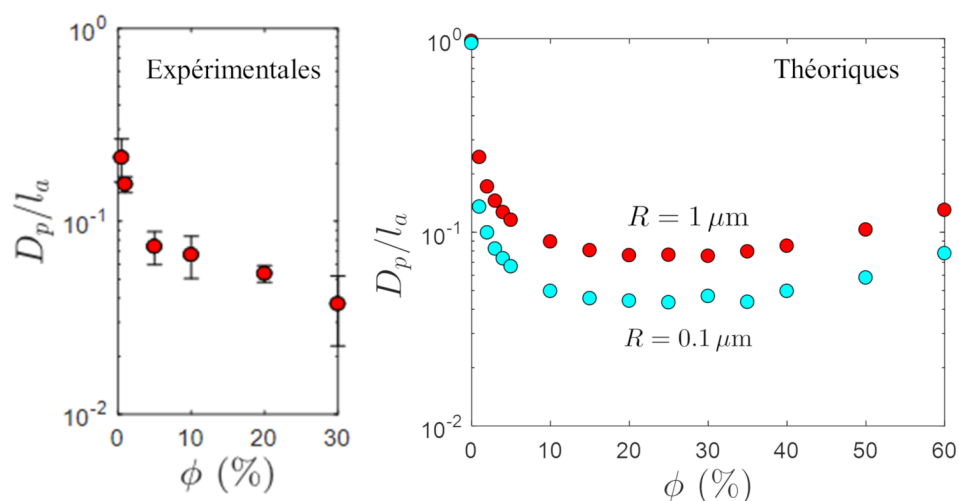


FIGURE 2.31 – Évolutions expérimentale et théorique de D_p/l_a en fonction de ϕ .

2.5 Conclusion : compétition entre diffusion de la lumière et inhibition par le dioxygène

Pour rappel, notre objectif est de réaliser des matériaux poreux de tailles et de formes variables à partir d'une formulation photoréticulable par UV contenant des particules minérales. Les études de ce chapitre ont montré que deux phénomènes sont déterminants dans le contrôle de cette photopolymérisation : la diffusion de la lumière par les particules et l'inhibition de la réaction par le dioxygène. Dans le cas de l'étude de la diffusion de la lumière, quatre paramètres sont importants pour anticiper les phénomènes attendus : la taille de l'échantillon L , la longueur d'absorption du milieu l_a , le libre parcours moyen

des photons l^* et l'atténuation totale l_{amp} . Dans cette dernière partie, nous discutons des phénomènes observables aux différentes échelles que nous allons étudier et nous concluons sur leurs importances.

2.5.1 Compétition aux grandes échelles

Les problématiques rencontrées ici s'apparentent aux problématiques rencontrées dans le domaine de l'impression 3D. Dans cette thèse, nous avons besoin de synthétiser des échantillons épais (≈ 1 mm) pour pouvoir étudier les propriétés acoustiques et mécaniques de nos matériaux poreux fins. Ici, les monolithes sont réalisés entre deux lames de verre et ont un diamètre de plusieurs centimètres, la diffusion du dioxygène sera négligeable et l'inhibition se manifestera par un faible retard de l'initiation de la réaction, une dose UV suffisante permettra de s'affranchir rapidement de ce problème.

Pour ce qui est de la diffusion de la lumière, l'ajout de CaCO_3 aura un effet non négligeable sur les épaisseurs polymérisées. Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, la description des milieux très diffusants pour les échantillons épais se fait par l'utilisation d'une loi de Jacob modifiée. La profondeur de polymérisation z_f suit toujours un comportement logarithmique en fonction de la dose E et l'atténuation du milieu est défini par une longueur d'atténuation totale l_{amp} qui est similaire à la longueur de pénétration D_p définie dans la loi de Jacob. Ce comportement et cette description sont vérifiables pour un échantillon huit fois supérieur en taille à la longueur l^* . Dans le cas de notre étude avec un échantillon de 1 mm et des particules avec une taille comprise entre 0,1 et 1 μm de rayon, la description à partir de ce modèle sera vérifiée pour des fractions en CaCO_3 supérieures à 5% volumique. Dans nos prochaines études sur la synthèse de matériaux poreux, nous serons quasiment tout le temps dans le cas de milieux très diffusant. Pour les fractions inférieures à 5% et pour un échantillon de 1 mm, la description par la loi de Jacob modifiée n'est plus valable et il faut soit réaliser des simulations Monte-Carlo pour obtenir les profils d'intensité, soit augmenter la taille de l'échantillon pour se retrouver dans le domaine d'un milieu très diffusant. Pour finir, nous avons remarqué que les profils de conversion sont très hétérogènes sur l'épaisseur. Pour s'affranchir de ce problème, nous déciderons de réticuler nos échantillons à partir des deux faces pour obtenir des matériaux homogènes.

En perspective à ces travaux, il serait intéressant de donner une expression analytique à cette loi de Jacob modifiée. Cette expression est valable pour des milieux d'épaisseurs grandes devant l^* (supérieure au millimètre). Dans le cas de l'impression 3D, des bains de hauteurs importantes sont souvent utilisés ce qui correspond à un milieu infini du point de vue de ce modèle. Il serait alors possible de décrire les profondeurs polymérisées et les conversions obtenues à partir de cette solution analytique.

2.5.2 Compétition aux petites échelles

L'objectif final de cette thèse est d'obtenir des microparticules d'environ 50 μm de rayon contenant au moins 20% volumique de CaCO_3 . Les différents travaux de la littérature sur les échantillons fins [69, 71] ont montré que l'inhibition pouvait jouer un rôle important en empêchant la réticulation des échantillons en surface. Dans notre cas, nous avons montré que, grâce à notre forte intensité initiale, le dioxygène est consommé très

rapidement et que la couche limite non réticulée est négligeable. Pour des échantillons non diffusants, la réticulation se déroulera sans encombre.

Lorsque que l'on rajoute du CaCO_3 dans la formulation, nous avons démontré que l'intensité lumineuse augmentait à l'interface entre le milieu extérieur et la formulation ce qui permet de négliger d'autant plus l'inhibition par le dioxygène. Pour ces tailles d'échantillons, le milieu n'est plus considéré comme un milieu très diffusant : $L < 8l^*$. La description par la loi de Jacob modifiée avec l_{amp} n'est plus envisageable et il faudra passer par des simulations Monte-Carlo pour estimer les profils d'intensité. La Figure 2.32 présente les profils d'intensité obtenus par Monte-Carlo pour un échantillon de $100\text{ }\mu\text{m}$. L'épaisseur de l'échantillon étant proche de la valeur de l^* , l'intensité n'est plus décrite par une décroissance exponentielle. Cependant, l'intensité en tout point de l'épaisseur est supérieure à l'intensité initiale du fait des diffusions multiples, la polymérisation se fera sans encombre mais il nous sera compliqué de contrôler avec précision les taux de conversion et les profondeurs obtenus en fonction de la dose. En conclusion, dans le cas des échantillons fins, le régime très diffusant sera peu probable et il s'agira surtout d'une compétition entre absorption et diffusion.

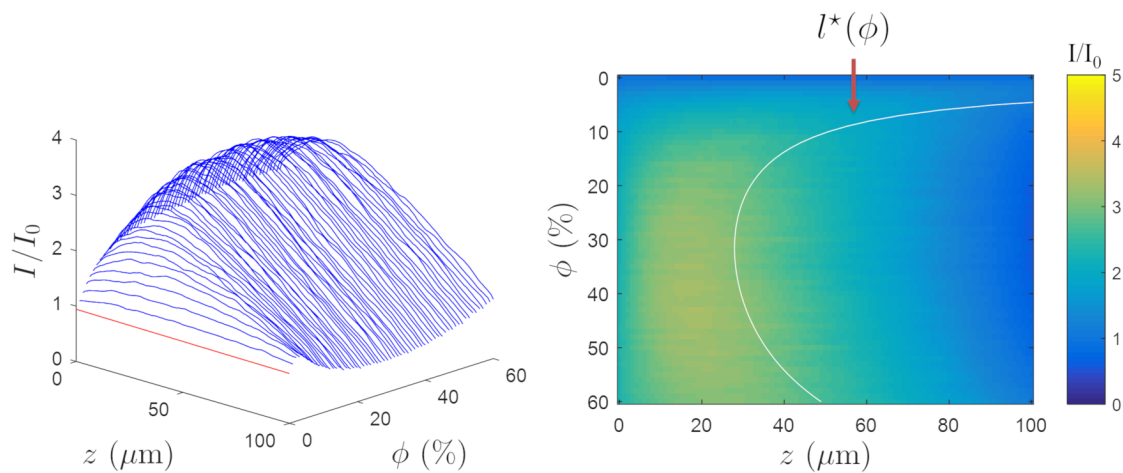


FIGURE 2.32 – Profils d'intensité obtenus à partir de simulations Monte-Carlo pour un échantillon fin de $100\text{ }\mu\text{m}$ et pour des fractions volumiques en CaCO_3 allant de 0 à 60%.

En perspective, il serait intéressant de donner une description précise des régimes et de donner leurs limites en fonction des quatre paramètres d'études : L , l_a , l^* et l_{amp} .

Chapitre 3

Synthèse de polymères poreux à base de PEG-DA : De l'échantillon massique à la particule microscopique

Sommaire

3.1 Synthèse de mousses solides à différentes échelles pour une application en tant que résonateurs acoustiques	90
3.1.1 Protocole expérimental étudié pour l'obtention de mousses solides	90
3.1.1.1 Résine aqueuse étudiée et formulation pour les mousses	90
3.1.1.2 Étapes de fabrication	91
3.1.2 Monolithes de mousses solides	92
3.1.3 Mise en forme avancée des mousses solides à l'aide de montages milli-microfluidiques	93
3.1.3.1 Présentation des montages utilisés	93
3.1.3.2 Particules de mousses obtenues à l'aide d'un montage millifluidique	96
3.1.3.3 Essai de réalisation de particules de mousses à l'aide d'un montage microfluidique	100
3.2 Synthèse de matériaux poreux à partir de la dissolution d'un porogène solide, le CaCO_3 : Choix optimal pour les résonateurs acoustiques.	102
3.2.1 Protocole expérimental pour l'obtention de poreux à partir de CaCO_3	102
3.2.1.1 Formulation étudiée	102
3.2.1.2 Procédé de fabrication	104
3.2.1.3 Étude de la dispersion du CaCO_3 par microscopie optique	105
3.2.1.4 Étude de la dispersion par diffusion de la lumière . .	106
3.2.1.5 Validation des études par diffusion statique de la lumière	109
3.2.2 Monolithes poreux obtenus par dissolution de CaCO_3	110

3.2.2.1	Principe de l'obtention de la porosité par dissolution de CaCO_3 en milieu acide	111
3.2.2.2	Estimation de la porosité par la densité	113
3.2.2.3	Estimation et caractérisation de la porosité par le traitement d'images	117
3.2.3	Mise en forme avancée des matériaux poreux obtenus par dissolution de CaCO_3	120
3.2.3.1	Émulsification manuelle	120
3.2.3.2	Particules poreuses obtenues à l'aide du montage millifluidique	121
3.2.3.3	Particules poreuses obtenues à l'aide des montages microfluidiques avec une phase continue à base d'huile silicone	124
3.2.3.4	Particules poreuses obtenues à l'aide des montages microfluidiques avec une phase continue à base d'huile fluorée	127
3.2.3.5	Matériaux poreux obtenus par une technique de moulage	132
3.3	Conclusion et perspectives	133

Dans ce chapitre, nous présenterons la synthèse de matériaux polymères poreux par deux méthodes : la première consiste à générer la porosité par un gaz (mousse), la seconde par un solide (carbonate de calcium, CaCO_3) que l'on dissout dans un second temps, le tout en phase liquide. Ces deux synthèses se basent sur le phénomène physique de dispersion. On parle de dispersion lorsqu'une quantité d'une substance est incluse dans une autre, non miscible. Il existe une large famille de dispersions permettant de décrire plus précisément les phénomènes (Tableau 3.1). Cette thèse se focalisera sur les mousses, suspensions et émulsions. Dans les synthèses, après les étapes de formulation, il peut y avoir de nombreuses étapes de procédé pour arriver au matériau poreux final (de dissolution et de séchage par exemple).

TABLE 3.1 – Description des différents milieux dispersés

Phases	Dispersion	Exemples
Gaz dans Liquide	Mousse	Mousse au chocolat
Solide dans Liquide	Suspension	Peinture
Liquide dans Liquide	Émulsion	Mayonnaise
Liquide dans Solide	Émulsion solide	Beurre
Solide dans Solide	Suspension solide	Verre teinté
Gaz dans Solide	Mousse solide	Mousse isolante
Liquide dans Gaz	Aérosol	Brouillard
Solide dans Gaz	Aérosol solide	Fumée

La solidification de ces matériaux s'opère comme décrit dans le chapitre 2. Nous décrirons dans une prochaine partie les formulations et les méthodes adéquates aux deux voies puis la mise en forme de ces polymères poreux (PP) sous forme de monolithes et de particules. Les tailles des échantillons s'échelonneront de 100 à 1000 μm . Les difficultés de mise en pratique des particules de mousses solides nous conduiront à abandonner cette méthode et celle du solide sacrificiel, le CaCO_3 , deviendra alors notre méthode de choix. Nous présenterons plusieurs techniques permettant d'obtenir les caractéristiques de nos matériaux (porosité, densité et taille).

Les précédents travaux réalisés dans notre groupe de recherche sur les dispersions de particules de silicones poreux dans des phases aqueuses [7, 29] ont montré que lorsqu'on modifie la compressibilité et la densité du matériau inclusionnaire, il est possible d'obtenir un phénomène de résonance acoustique entraînant une atténuation importante de l'onde ainsi qu'un indice de réfraction et une vitesse de phase négatifs. C'est dans cette optique que nous avons décidé de fabriquer des particules d'hydrogels poreuses de petites tailles et sphériques pouvant être dispersées dans des phases hydrophobes, telles que les silicones, pour réaliser un revêtement solide, fin et isolant.

3.1 Synthèse de mousses solides à différentes échelles pour une application en tant que résonateurs acoustiques

Nous commençons par réaliser des objets poreux à partir de mousses solides avec comme objectif d'obtenir des résonateurs acoustiques dans le domaine des ultrasons. Nous voulons obtenir des particules poreuses, sphériques, monodisperses et de taille proche de 100 μm . Nous réalisons des échantillons massiques pour valider la méthode employée puis nous passons sur la synthèse de microparticules de mousses. Les mousses envisagées pour mener à bien ce projet sont les mousses Pickering qui permettent de jouer sur la densité du matériau et donc sur les propriétés acoustiques. Cependant, par soucis de mise en œuvre et de stabilité, nous travaillons avec des mousses tensioactives pour valider ou non la méthode. La taille caractéristique des bulles dans les mousses est un facteur déterminant pour la réponse acoustique car des tailles importantes entraînent des résonances propres aux bulles, appelées résonances de Minnaert [104], qui peuvent atténuer fortement les ondes et empêcher de voir la résonance du matériau global. C'est pour cette raison que nous sommes passés de particules de mousses obtenues par insertion, dans la formulation de départ, d'un train de grosses bulles à des mousses plus fines obtenues par fragmentation du mélange à l'aide d'un fritté de taille fixée.

Nous présentons dans cette partie le cheminement permettant de passer des formulations de départ aux échantillons massiques puis aux particules poreuses finales et nous expliquons les raisons pour lesquelles nous mettons en suspens cette méthode au profit de la synthèse par dissolution d'un porogène solide sacrificiel, le CaCO_3 .

3.1.1 Protocole expérimental étudié pour l'obtention de mousses solides

3.1.1.1 Résine aqueuse étudiée et formulation pour les mousses

Le mot résine définit le matériau polymère servant de base aux différentes formulations. Celles étudiées dans cette thèse sont un mélange contenant 46% massique d'eau, autant de PEG-DA (Poly(Éthylène Glycol) Di-Acrylate) et 8% de HMP (2-Hydroxy-2-MéthylPropiophénone). À cette résine, nous rajoutons des bulles d'air pour obtenir les mousses désirées.

Les mousses Pickering [105] font intervenir des particules solides pour la stabilisation. Dans ces travaux, nous dispersons dans notre base aqueuse des particules de silice qui sont fonctionnalisées à l'aide d'un tensioactif (le CTAB, hexadecyltriméthylammonium bromide) [106]. À faible concentration, celui-ci va recouvrir la surface des particules de silice, leur conférer un caractère hydrophobe et favoriser leur adsorption à l'interface air/eau. Les particules de silice ont un second rôle à jouer dans le cadre de ces travaux, elles densifient le matériau poreux. Nous étudierons l'effet de ces particules sur la stabilité dans le temps des mousses. Il est aussi possible de stabiliser des mousses par tensioactifs [107, 108]. Dans ce cas de figure, les tensioactifs viennent se positionner à l'interface entre notre base aqueuse et l'air, et diminuer la tension de surface. Il s'agira ici d'un mélange de deux molécules commercialisées par Solvay appartenant aux familles des sulfonates d'alpha oléfine et des alkyl amidopropyl sultaines.

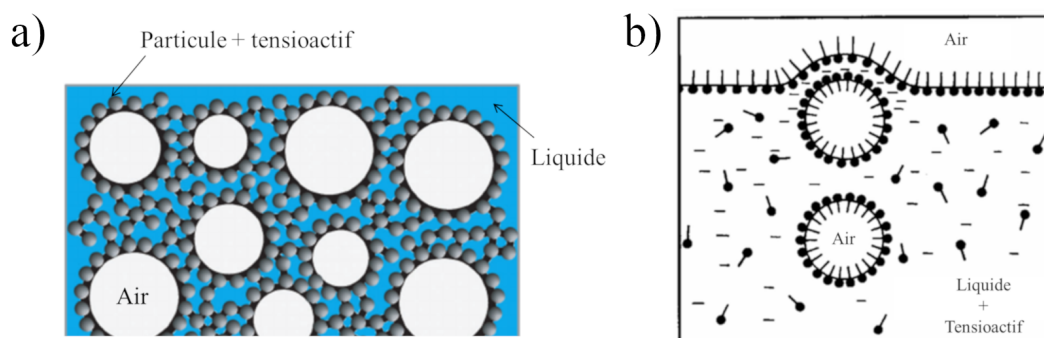


FIGURE 3.1 – Schémas des différentes mousses étudiées. a) Mousse Pickering [105] b) Mousse stabilisée par des molécules tensioactives [108].

3.1.1.2 Étapes de fabrication

Deux structures ont été réalisées à partir des mousses : des objets massiques de plusieurs centimètres (monolithes) et des particules sphériques de l'ordre de la centaine de microns (Figure 3.2).

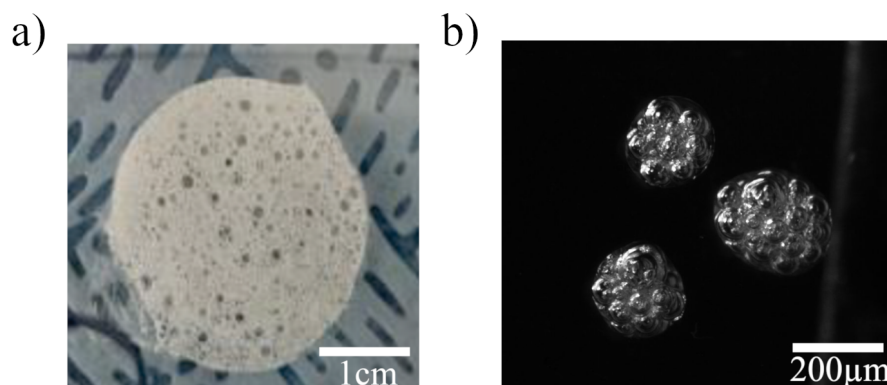


FIGURE 3.2 – Photos des mousses réalisées. a) Monolithes de mousses Pickering. b) Particules de mousses par tensioactifs.

Dans le cas des monolithes, la synthèse est moins complexe et plus directe à mettre en œuvre que pour les particules. Nous formons une mousse à partir de la formulation de départ, à l'aide de tensioactifs et de particules de silice. Puis, le polymère de la phase continue est réticulé sous une lampe UV entre deux lames, pour contrôler l'épaisseur. La dernière étape consiste à faire sécher les objets obtenus à atmosphère ambiante. Nous étudions ensuite la stabilité des mousses Pickering à partir de plusieurs tests avec des concentrations en CTAB différentes, la quantité en silice, elle, n'évolue pas. Le CTAB est le composé déterminant car il vient recouvrir les particules de silice et leur confère un caractère hydrophobe, ce qui a pour conséquence leur adsorption à l'interface air/liquide. La mouillabilité des particules de silice est contrôlée par la quantité en CTAB : si une monocouche est déposée à la surface, les particules seront hydrophobes, si une bicouche

est déposée, la réorientation du CTAB confèrera un caractère hydrophile aux particules.

Pour ce qui est des particules de mousses, la synthèse comprend un plus grand nombre d'étapes. Nous réalisons deux mousses différentes, une identique à la précédente et une autre avec seulement des tensioactifs. Un montage microfluidique permet de disperser la mousse dans une phase non miscible (huile silicone ou huile fluorée) et on obtient une émulsion. Le mélange est, par la suite, solidifié et les particules poreuses de PEG-DA sont récupérées et la dernière étape correspond également au séchage. Des études ont permis de déterminer les paramètres permettant de stabiliser le train de gouttes dans le canal microfluidique et de faire un choix entre les deux types de mousses.

3.1.2 Monolithes de mousses solides

Le mélange étudié ici contient la résine ainsi que des particules de silice et du CTAB, qui est connu pour avoir une tête polaire cationique et une longue chaîne carbonée au caractère hydrophobe [106]. Lors de la mise en solution, ce dernier vient recouvrir la surface des particules de silice par interactions électrostatiques attractives, la silice étant chargée négativement. L'orientation des molécules tensioactives confère alors un caractère hydrophobe à l'ensemble, qui va venir à l'interface entre l'air et le liquide et lui faire gagner en stabilité dans le temps. Les particules solides ($\rho = 2,2 \text{ g/cm}^3$) permettent, dans un second temps, de densifier le matériau poreux pour pouvoir jouer sur la réponse acoustique finale.

La première étude sur ces mélanges correspond à l'observation de leurs pouvoirs mous-sants pour déterminer la quantité optimale en CTAB, pour une fraction volumique en silice fixée à 20%. La concentration en CTAB varie de 0,1 à 2 mmol/L et le volume d'air injecté et son débit restent constants d'un test à l'autre. L'injection est réalisée à l'aide d'un pousse-seringue et d'un fritté positionné à l'extrémité du tube et immergé dans le mélange. La porosité caractéristique du fritté est de l'ordre de 2 μm . Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 3.3. La hauteur de mousse est quantifiée suivant la quantité en CTAB. Les différents échantillons ne montrent pas une grande différence, la seule remarque notable est que la hauteur semble un peu plus grande pour les concentrations comprises entre 0,7 et 1 mmol/L.

Nous plaçons maintenant les mousses entre deux lames de verre non traitées en surface, séparées par une épaisseur contrôlée par des espaceurs, sous une lampe UV pour polymériser le PEG-DA. 4 échantillons contenant entre 0,1 et 1,5 mmol/L de CTAB sont réalisées avec un temps d'insolation de 15 s pour une densité surfacique de puissance d'environ 200 mW/cm², les mousses solides obtenues font 1 mm d'épaisseur. La première remarque à faire est que la prise en masse sur 1 mm est très bonne malgré la présence des bulles d'air. Nous comparons les mousses à l'œil. La mousse à 0,7 mmol/L de CTAB est très homogène, elle est fine et la taille des bulles est plus petite que dans les autres échantillons. Dans les mousses à 0,1, 1 et 1,5 mmol/L, la distribution en taille des bulles est beaucoup plus large et les grosses bulles sont plus présentes. Pour obtenir une mousse fine et homogène, il convient donc d'utiliser une concentration en CTAB de 0,7 mmol/L pour une fraction volumique en silice de 20%.

La méthode présentée ici a le mérite d'être facile à mettre en œuvre et rapide. Par contre, pour réaliser des particules de mousse, il a fallu trouver un moyen pour scinder cette mousse liquide en des petites entités et de même taille, ce sera le rôle de la millifluidique

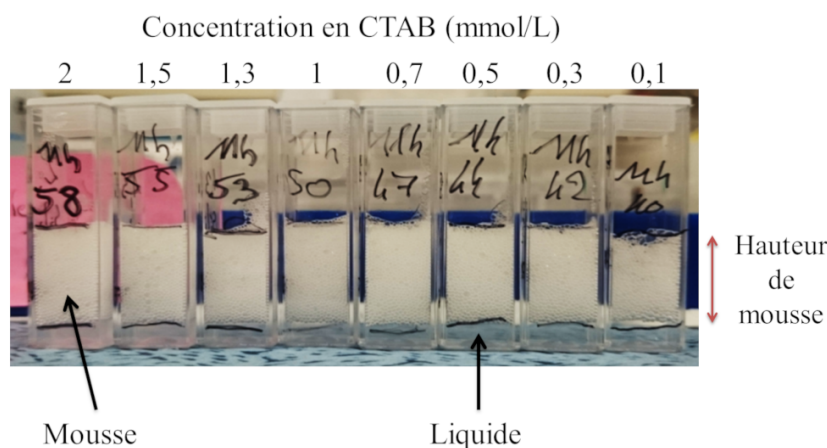


FIGURE 3.3 – Observation de la hauteur de mousses pour différentes concentrations en CTAB.

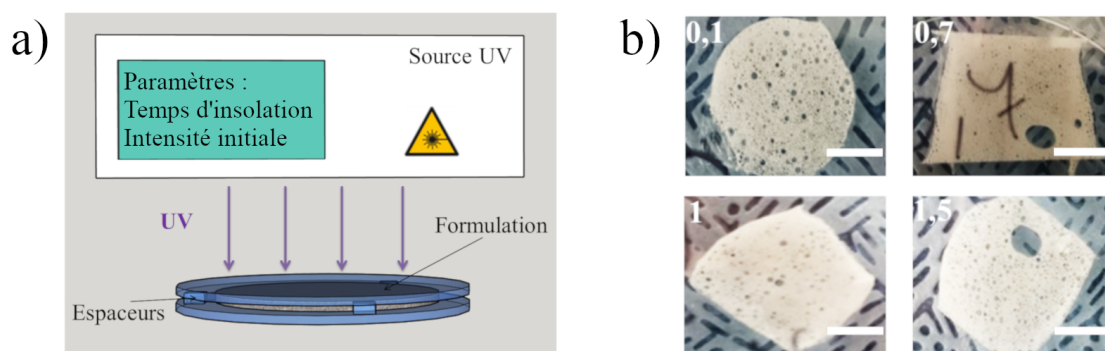


FIGURE 3.4 – Réalisation des monolithes de mousses. a) Schéma du montage. b) Résultats obtenus pour différentes concentrations en CTAB (mmol/L). La barre d'échelle vaut 1 cm.

et de la microfluidique. Pour réaliser l'émulsion dans la puce, il a fallu réussir à stabiliser des gouttes de mousse dans une troisième phase non miscible, une huile.

3.1.3 Mise en forme avancée des mousses solides à l'aide de montages milli-microfluidiques

3.1.3.1 Présentation des montages utilisés

Dans cette thèse, nous étudions un montage millifluidique permettant d'obtenir des particules poreuses de 2 mm à 200 μm et un montage microfluidique permettant d'aller de 200 à 50 μm . Le montage millifluidique correspond à un montage dit « co-flow » et le montage microfluidique correspond à un montage dit « flow focusing ». Ceux-ci nous ont permis de réaliser des particules poreuses en se basant sur le principe d'émulsions. La phase contenant le polymère, appelée phase dispersée, est fragmentée par une autre phase contenant une huile, appelée phase continue, à l'intérieur du dispositif. La fragmentation

en gouttes et leurs formes sont contrôlées par plusieurs nombres adimensionnés [4], ici nous nous intéressons principalement au nombre de Reynolds Re qui représente le rapport entre les forces inertielles et les forces visqueuses et au nombre capillaire Ca qui représente le rapport entre les forces visqueuses et la tension superficielle (Éq. 3.1),

$$\begin{cases} Re = \frac{\rho v L}{\mu}, \\ Ca = \frac{v \mu}{\sigma}, \end{cases} \quad (3.1)$$

avec ρ la densité de la phase étudiée, v sa vitesse, μ sa viscosité dynamique, L la longueur caractéristique et σ la tension superficielle. Dans les montages milli- et microfluidiques, Re est inférieur à 1 et on observe un écoulement laminaire : les forces visqueuses sont supérieures aux forces inertielles. D'après les travaux du groupe de G. M Whitesides [109], pour obtenir un train de gouttes sphériques, il est nécessaire d'avoir un nombre capillaire supérieur à 10^{-2} pour la phase continue de sorte que la tension de surface domine les forces visqueuses. Le ratio entre les débits des phases dispersée et continue permet de contrôler la taille des gouttes formées.

Le premier montage utilisé correspond au montage millifluidique « co-flow » présenté sur la Figure 3.5. Le principe se base sur la fragmentation d'un co-écoulement de phases liquides non miscibles en gouttelettes de tailles similaires à la taille caractéristique du montage. Nous réalisons le montage à partir de tubes en Perfluoroalkoxy alcanes (PFA), qui sont des polymères fluorés ayant la particularité d'être inertes chimiquement et de n'avoir aucune affinité avec le PEGDA. Pour que la formation de gouttes soit possible, il faut que la phase continue mouille la paroi des tubes et qu'elle soit non miscible avec la phase à disperser. Nous utiliserons donc des huiles fluorées telles que la Fluorinert FC-40 ou l'huile Fomblin commercialisée par Solvay qui pourront jouer sur les écoulements grâce à leurs viscosités différentes. Ce type de montage est rapide à préparer et ne nécessite pas de traitement de surface.

Nous réalisons les puces microfluidiques à partir de Poly(diméthylsiloxane) (PDMS) car il est inerte chimiquement, non toxique et peu onéreux. De plus, les travaux à partir de ce matériau sont très nombreux et la méthode de fabrication des puces est très utilisée et très détaillée dans la littérature [34, 110]. La technique étudiée s'appelle la lithographie douce et se base sur une technique de moulage (Figure 3.6).

Une résine époxy photosensible (SU-8 de la marque Microchem) est déposée sur un wafer en silicium à l'aide d'une tournette. La vitesse de rotation et la viscosité de la résine permettent de définir l'épaisseur obtenue sur le wafer et, ainsi, de contrôler la hauteur finale des canaux de la puce et la taille finale des particules poreuses. Le wafer est placé sur une plaque chauffante pour évaporer le solvant présent dans la résine puis sous une lampe UV collimatée pour réaliser le motif de la puce à l'aide d'un masque. Une fois l'ensemble passé de nouveau sur la plaque chauffante, le motif apparaît. Le wafer est récupéré et développé dans un bain de Propylèneglycol Monométhylétheracétate (PGMEA), la résine époxy non réticulée est évacuée du wafer. L'ensemble est rincé à l'isopropanol et le motif du moule est enfin obtenu. La dernière étape de fabrication du moule consiste à le silaniser avec du Hexaméthylidisilazane (HMDS) par voie gazeuse à 100°C : des groupements méthyls sont déposés à la surface du motif pour lui donner un caractère hydrophobe.

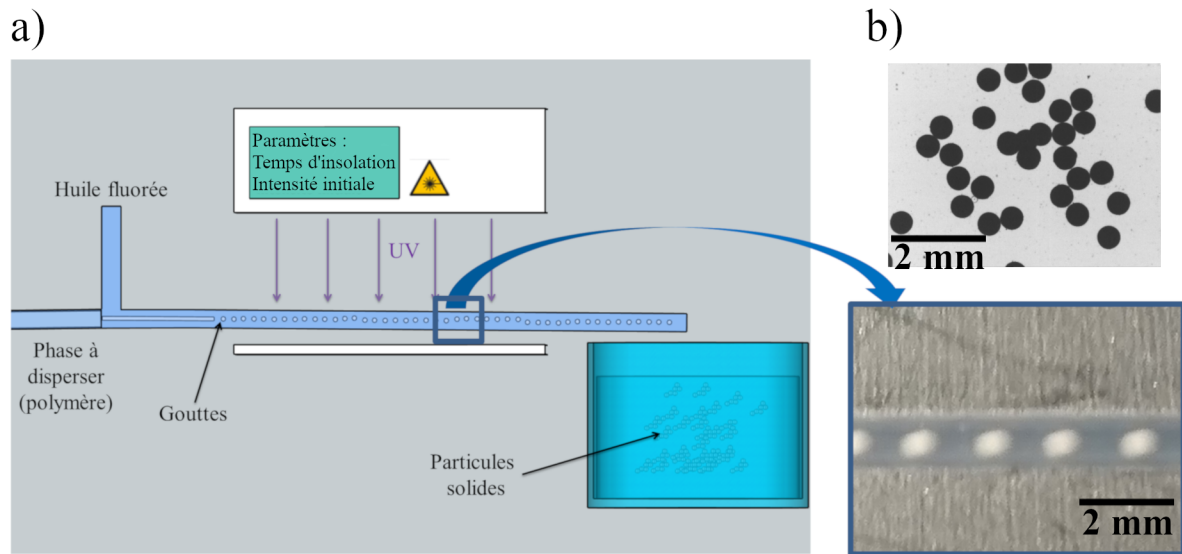


FIGURE 3.5 – a) Schéma du montage milli-fluidique « co-flow » utilisé. b) Particules finales obtenues

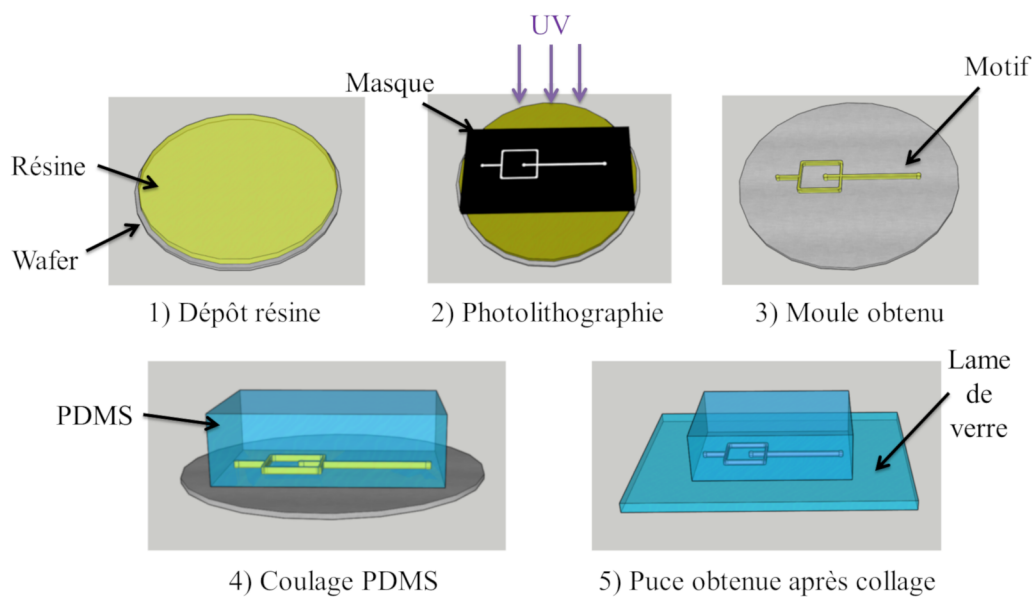


FIGURE 3.6 – Représentation des différentes étapes de fabrication d'une puce microfluidique par lithographie douce

À ce stade, deux types de puces microfluidiques sont réalisables, soit elles seront hydrophiles et permettront de réaliser un train de gouttes d'huile dans une phase aqueuse qui mouillera les canaux, soit elles seront hydrophobes et le résultat sera inversé. Les premières étapes de fabrication de la puce finale correspondent au coulage d'un mélange PDMS avec réticulant sur le moule en résine, puis à la cuisson à l'étuve à 65°C : on obtient le timbre. Au même moment et à part, on dépose une fine couche du même mélange

sur une lame de verre et on le place également à l'étuve : on obtient la base de la puce. Pour finir, il suffit de coller le timbre avec la base, soit par traitement plasma qui les rend temporairement hydrophiles, soit par collage gradient pour les rendre hydrophobes. Le traitement plasma consiste à oxyder la surface d'un matériau et n'est pas permanent, il est nécessaire de traiter les canaux, dans un second temps, pour obtenir un caractère définitif. Pour obtenir une puce hydrophile définitive, il est possible d'utiliser un composé commercialisé par Solvay sous le nom de Mirapol alors que pour obtenir une puce fluorophile, il est possible d'utiliser des produits commerciaux tels que l'Aquapel ou le Novec, ces différents traitements seront détaillés dans les prochaines parties. Dans le cas des puces hydrophobes, il faut réaliser un collage gradient : le timbre et la base doivent posséder des ratios PDMS-réticulant différents, être retirés de l'étuve avant la réticulation complète et placer en contact. Lors d'une nouvelle cuisson, les chaînes de polymère vont se réarranger pour homogénéiser la structure et se lier à l'interface entre la base et le timbre.

3.1.3.2 Particules de mousses obtenues à l'aide d'un montage millifluidique

Nous réalisons les premières expériences à partir du montage « co-flow », représenté sur la Figure 3.5, qui permet de réaliser une émulsion de la phase polymère dans une phase huile. L'idée était de synthétiser des particules poreuses rapidement sans que la fabrication d'une puce microfluidique ne soit nécessaire. Pour commencer, nous synthétisons des particules non poreuses. Les phases continue et dispersée sont injectées à l'aide d'un pousse seringue à des débits variables. L'huile fluorée utilisée est une huile de la marque Fomblin commercialisée par Solvay, qui correspond à un PerFluoroPolyEther (PFPE) avec une viscosité cinématique de 1500 mPa.s. La résine utilisée est la même que celle présentée dans la Partie 3.1.1. Après formation des gouttes dans le dispositif, elles passent sous le faisceau de la lampe UV pour être polymérisées puis elles sont plongées dans l'eau pour être séparées de l'huile et séchées à l'air.

Afin d'observer l'effet sur la forme et la taille des gouttes, nous modifions les débits des phases. ainsi, pour un débit en huile de 60 $\mu\text{L}/\text{min}$ et un débit en polymère de 10 $\mu\text{L}/\text{min}$, nous obtenons des gouttes monodisperses et sphériques. Si le débit de la phase huile diminue et que le débit de la phase polymère reste constant, les gouttes deviennent plus grosses jusqu'à finir par coalescer et boucher le tube lors de la polymérisation. Les gouttes subissent le même sort si le débit en polymère augmente et que le débit en phase huile n'évolue pas.

Sur les photos (Figure 3.7), les particules obtenues sont bien sphériques et monodisperses et possèdent un diamètre moyen de $311 \pm 9 \mu\text{m}$.

La méthode présentant des résultats prometteurs, nous décidons de poursuivre notre étude avec le cas des mousses. Pour commencer, nous décidons de réaliser un train de bulles dans un train de gouttes de polymère (Figure 3.8). Le montage correspond à celui évoqué dans la Figure 3.5 à la différence qu'on ajoute une zone au début du montage permettant de réaliser le train de bulles, de la même manière que l'on réalise le train de gouttes de polymère.

Les bulles sont formées à partir d'un capillaire en silice fondue de 500 μm de diamètre et ont une taille proche de 700 μm . Le nombre de bulles dans les gouttes de polymère est directement lié aux pressions imposées pour les trois phases. Nous réalisons plusieurs tests

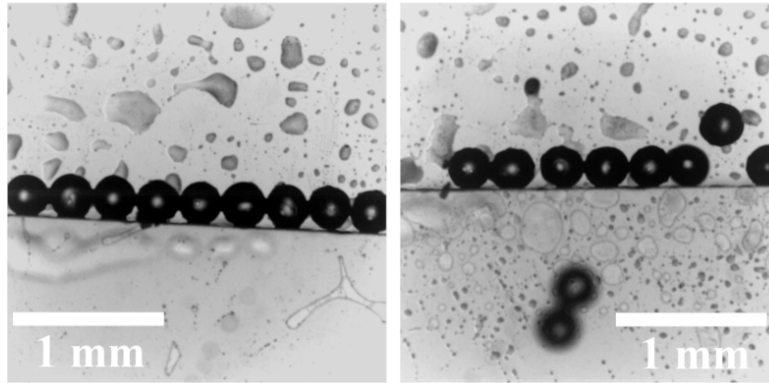


FIGURE 3.7 – Particules non poreuses obtenues par la synthèse millifluidique « co-flow »

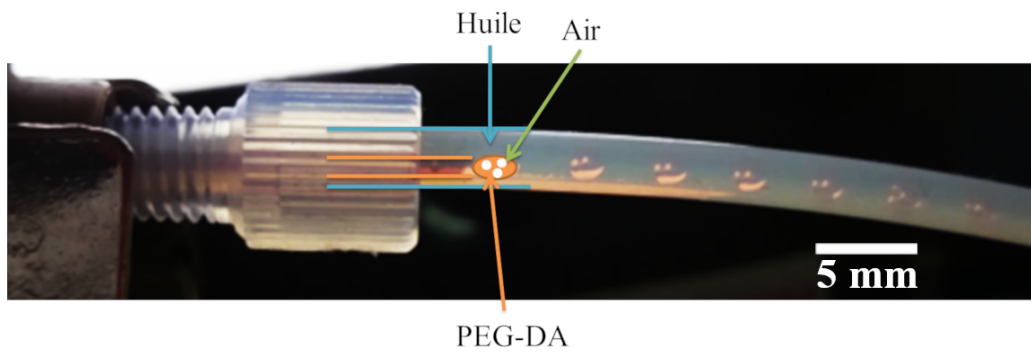


FIGURE 3.8 – Photo prise du montage sans fritté pour la synthèse de particules de mousses à nombre de bulles variable.

pour déterminer les pressions nécessaires pour obtenir les différents régimes : une première série a été faite à une pression d'air et une pression de polymère fixées, la seconde à une pression en huile et une pression en polymère fixées. Le ratio regroupant l'ensemble des pressions est appelé R_p (Éq. 3.2),

$$R_p = \frac{\left(\frac{P_{\text{polymère}}}{P_{\text{huile}}}\right)}{\left(\frac{P_{\text{air}}}{P_{\text{polymère}}}\right)}. \quad (3.2)$$

Le ratio entre $P_{\text{polymère}}$ et P_{huile} doit être compris entre 0,25 et 0,4 pour avoir un régime stationnaire et des gouttes sphériques. Le ratio entre P_{air} et $P_{\text{polymère}}$ peut varier entre 0,6 et 0,8 et permet d'avoir un nombre de bulles par goutte qui passe de 1 à 7. Au-delà de 0,8, le nombre de bulles est trop conséquent et la goutte se déforme. Au final, lorsque R_p est compris entre 0,4 et 0,5, les gouttes de polymère obtenues sont sphériques et monodisperses, et le nombre de bulles varie de 1 à 7. Le nombre de bulles maximal est défini par la taille du capillaire et la taille de la goutte de polymère. Ces particules de mousses ont fait l'objet de tests acoustiques que nous présentons dans le Chapitre

5. Les résultats ont montré que les bulles sont trop grosses et que seules les résonances de Minnaert sont observables. C'est pour cette raison que nous décidons de réaliser des mousses plus fines à l'aide de fritté pour que ces résonances se situent dans des gammes de fréquences loin de notre fréquence de travail.

Le montage pour la synthèse de mousses fines est présenté Figure 3.9. Pour réaliser une mousse fine, nous utilisons un fritté avec une porosité de $2\text{ }\mu\text{m}$ pour fragmenter le mélange entre la phase polymère et l'air et nous le plaçons à la sortie de la première jonction. Le train de gouttes passe sous la lampe UV, se solidifie et les particules sont finalement récoltées et séchées. Les billes obtenues ne sont pas sphériques mais contiennent un grand nombre de bulles. Nous passons les particules sèches et poreuses au microscope pour estimer une valeur moyenne de leurs tailles, qui vaut $1,44 \pm 0,12\text{ mm}$ de hauteur par $0,79 \pm 0,04\text{ mm}$ de diamètre. Les particules ont un rapport d'aspect d'environ 1,8. Pour observer les pores, on utilise la méthode de microscopie champ sombre qui se base sur le principe de la diffusion de la lumière, la lumière diffusée par les pores est réceptionnée dans le microscope. La taille des bulles varie entre 70 et $370\text{ }\mu\text{m}$, cette polydispersité s'explique du fait de leur grand nombre et de la coalescence.

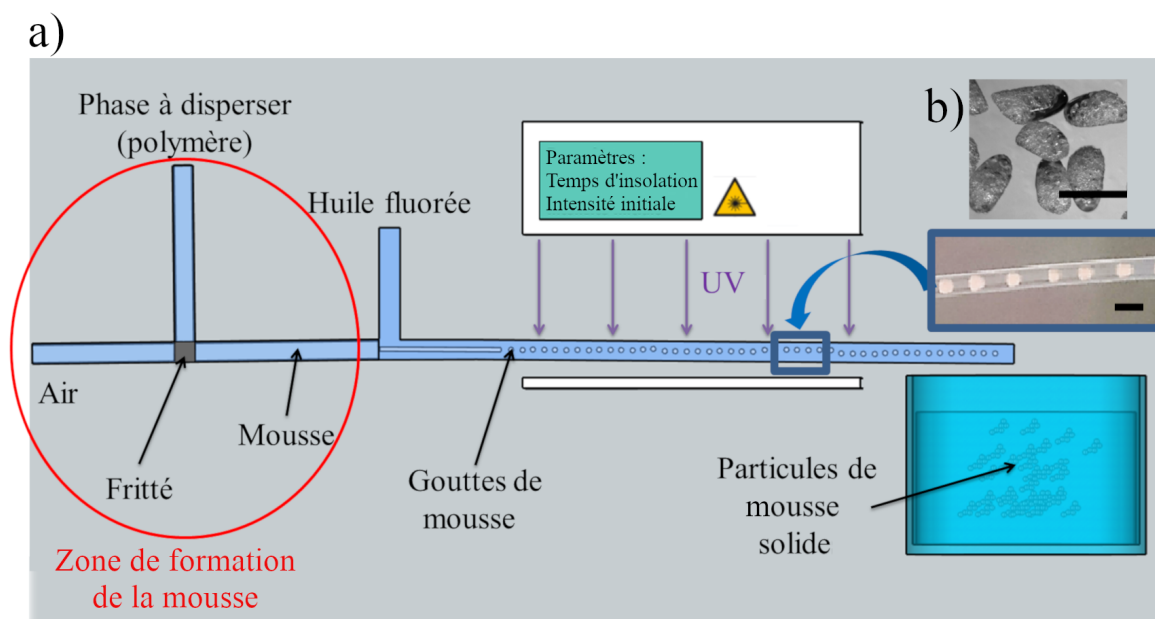


FIGURE 3.9 – a) Synthèse de mousses solides à l'aide du montage millifluidique « co-flow ». b) Particules de mousse solide obtenues. Les barres d'échelles valent 2 mm.

Le montage semble fonctionner car nous obtenons des petites gouttelettes de mousse. Cependant, nous observons des pressions qui varient au niveau des différentes zones du montage ce qui entraîne des instabilités au niveau de l'écoulement. La vitesse de la phase continue peut diminuer, ce qui entraîne une chute sur le nombre capillaire de la phase continue. La valeur de Ca devient inférieur à 10^{-2} ce qui entraîne des déformations des gouttes, le pincement de la phase continue sur la phase à disperser n'est pas suffisant pour fragmenter l'écoulement et la goutte prend alors tout l'espace du tube avant de rompre. Nous obtenons alors des gouttes déformées. De plus, la quantité d'air étant aléatoire et plus importante que dans les particules précédentes, cela modifie les propriétés rhéologiques

du mélange et déforme les gouttes obtenues. Plus la quantité d'air dans la mousse est importante, plus la viscosité augmente [111], ce qui entraîne une augmentation de Ca pour la phase à disperser. Le confinement, qui correspond au ratio entre la taille du capillaire et la taille du tube de sortie, peut également expliquer cette déformation car, s'il est proche de 1, l'écoulement est plus stable et les gouttes formées sont plus grandes que la taille du tube de sortie et non sphériques. La dernière raison de ces déformations peut être due aux contraintes physicochimiques, l'air ayant un caractère hydrophobe, l'affinité sera plus importante avec les parois du dispositif plutôt qu'avec la phase polymère.

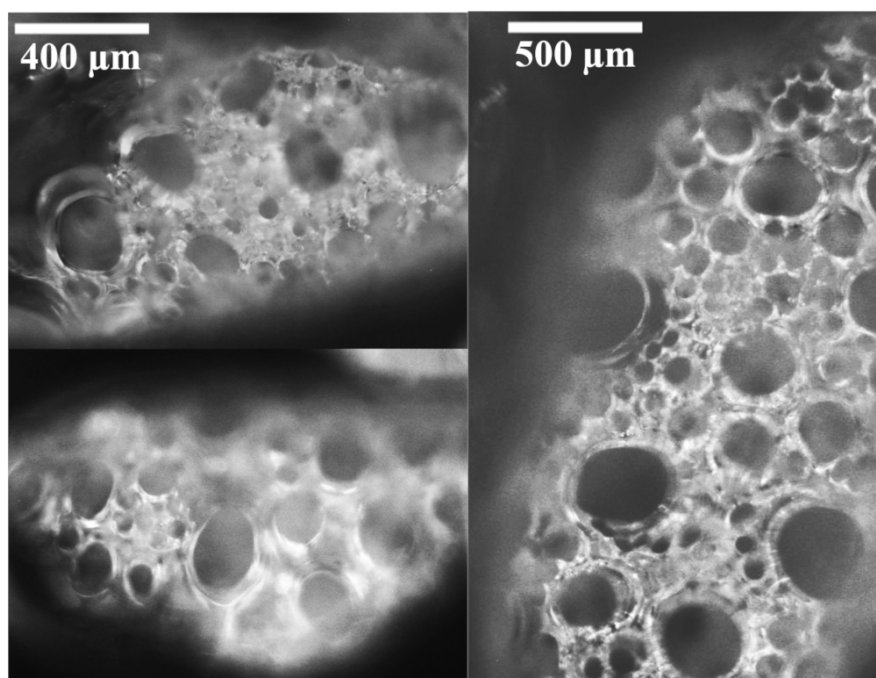


FIGURE 3.10 – Photo prise au microscope optique de particules de mousse tensioactive. a) Particules poreuses en champ clair. b) Visualisation des pores en champ sombre.

Pour conclure, la synthèse par le montage millifluidique « co-flow » permet bien d'obtenir des particules à porosité variable mais amène également un inconvénient majeur qui correspond à la déformation des gouttes à l'intérieur du dispositif. La synthèse de mousses sans fritté est plus facile à mettre en œuvre et permet un contrôle de la quantité de bulles mais les particules obtenues ne sont pas adéquates pour les mesures acoustiques car elles sont trop grosses tout comme les bulles. La synthèse avec un fritté permet d'obtenir des bulles un peu plus petites mais la complexité de la réalisation de la mousse entraîne des déformations significatives.

Dans la prochaine section, nous chercherons à réduire la taille de ces particules de mousses à l'aide d'une puce microfluidique pour obtenir des tailles inférieures à 500 μm et atteindre une gamme de fréquence acceptable. Les contraintes physicochimiques liées à la présence de trois phases différentes vont entraîner une réflexion sur la forme des puces et leurs traitements de surface, tout en gardant à l'esprit que les bulles obtenues dans cette partie restent trop grosses pour le montage microfluidique.

3.1.3.3 Essai de réalisation de particules de mousses à l'aide d'un montage microfluidique

Nous réalisons des particules de mousses solides à l'aide d'une puce microfluidique « flow focusing » coplanaire (Figure 3.11) que nous concevons à partir de la méthode présentée dans la partie 3.1.3.1. Ce type de puce se compose de deux parties miroirs que l'on va venir coller l'une sur l'autre par gradient, comme dans ce cas, ou par plasma. Le challenge de cette étude sera d'arriver à disperser deux phases (la mousse) dans une troisième (l'huile). Nous utilisons de l'huile silicone pour mouiller au maximum les parois de la puce et permettre la dispersion de la phase polymère. Il reste un problème car l'air a un caractère hydrophobe et les bulles vont avoir tendance à coller à la paroi et se séparer de la phase polymère. C'est pour résoudre ce problème que nous avons fait le choix de la puce coplanaire car les deux parties miroirs permettent de créer une zone de sortie de la mousse qui n'est pas en contact avec les canaux (Figure 3.11.c). La surface du canal d'arrivée est plus petite que la surface du canal où l'émulsion se fait et la phase huile peut alors enrober la mousse sans que celle-ci ne puisse toucher les parois.

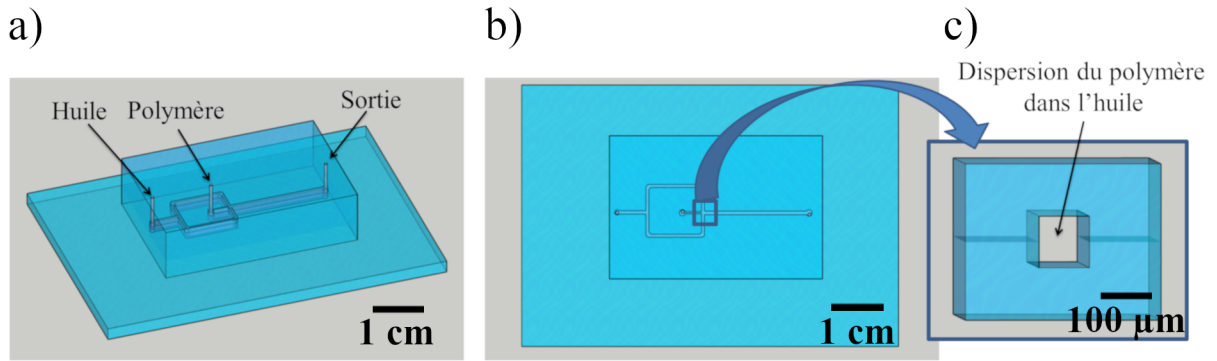


FIGURE 3.11 – a) Vue 3D de la puce coplanaire étudiée. b) Vue du dessus. c) Zoom sur la bouche de sortie de la phase de polymère pour la réalisation de l'émulsion.

Pour obtenir un train de gouttes de mousse stable dans ce type de puce, il faut dépasser un débit minimal critique q_c pour la phase huile qui va dépendre du nombre capillaire Ca_c et de la viscosité μ_c (Éq. 3.3),

$$q_c = \frac{Ca_c \gamma h L}{\mu_c}, \quad (3.3)$$

avec γ la tension interfaciale, h la hauteur du canal et L sa largeur. La viscosité μ_c de l'huile silicone est de l'ordre de 1000 mPa.s, h et L ont une valeur de 400 μm et la tension interfaciale de l'huile vaut environ 20 mN/m.

Pour obtenir des gouttes stables et sphériques, Ca pour la phase continue doit être supérieur à 10^{-2} [4]. Nous estimons alors un débit critique q_c théorique de l'ordre du dixième de μL/s et une pression critique de l'ordre du dixième de bar, ce qui est acceptable pour pouvoir envisager la formation des gouttes de mousse.

La Figure 3.12 présentent les résultats obtenus avec cette puce microfluidique. Lors de nos expériences, les pressions de la phase polymère et de l'air sont similaires ce qui

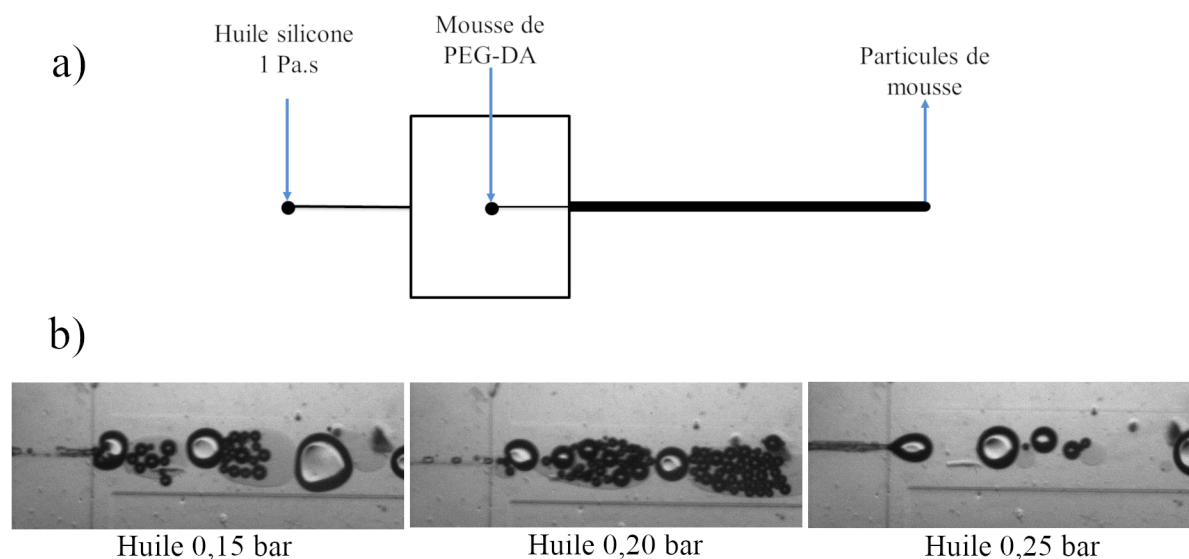


FIGURE 3.12 – a) Schéma du montage montrant les phases en présence. b) Résultats obtenus pour différentes fractions en huile.

entraînent une quantité des deux phases dans la goutte finale similaire. Dans cette synthèse, le mousse est de nouveau faite à l'aide d'un fritté avec une porosité caractéristique de l'ordre de $10\ \mu\text{m}$. Nous faisons maintenant varier la pression de l'huile silicone pour observer son effet sur la formation de gouttes de mousse. Pour des pressions inférieures à $0,15\ \text{bar}$ et supérieures à $0,25\ \text{bar}$, nous observons une séparation entre l'air et le polymère alors que pour une pression de $0,2\ \text{bar}$, le résultat est meilleur avec la présence d'air dans le polymère, mais les gouttes sont très déformées.

Ce montage présente un certain nombre d'inconvénients tels que la complexité de la fabrication de la puce qui peut comprendre une étape de collage difficile à cause de l'alignement. De plus, la stabilité des écoulements est très critique du fait des contraintes physicochimiques liées aux trois phases en présence. L'utilisation du fritté rend également la tâche ardue du fait des variations de pressions entre les différentes parties du montage. Au final, il est compliqué voire impossible d'obtenir des gouttes qui soient de petites tailles, monodisperses, sphériques et qui contiennent une porosité fine. Cette étude nous a poussés à changer de stratégie quant au choix de la voie de synthèse, à savoir la fabrication de particules poreuses par dissolution d'un solide sacrificiel. La réalisation de mousses par microfluidique n'est cependant pas une idée à mettre de côté car il serait possible de changer le type de montage et de passer sur des montages de capillaires imbriqués en « co-flow », et les problèmes de mouillage en seraient réduits [4].

3.2 Synthèse de matériaux poreux à partir de la dissolution d'un porogène solide, le CaCO_3 : Choix optimal pour les résonateurs acoustiques.

La méthode de fabrication à partir des mousses solides ayant montré ses limites, nous passons maintenant à la synthèse de particules poreuses à partir de la dissolution d'un porogène solide sacrificiel, le CaCO_3 . L'objectif est toujours de réaliser des résonateurs acoustiques dans le domaine des ultrasons. Pour éviter les résonances de Minnaert, nous décidons de travailler avec des petites particules de CaCO_3 pour obtenir une porosité fine. Dans cette partie, nous présenterons le cheminement permettant de passer des monolithes poreux aux microparticules poreuses. Nous réalisons, pour commencer, des monolithes pour valider la voie de synthèse et pour réaliser les premières mesures acoustiques qui consistent à estimer la vitesse du son dans le matériau poreux. Pour obtenir de bons résonateurs acoustiques, il faut des particules de petites tailles et un fort ralentissement du son dans le matériau poreux.

Dans une première partie, nous présentons le protocole expérimental permettant d'obtenir des matériaux poreux à partir de cette voie de synthèse, ensuite nous présentons la réalisation de monolithes à porosité variable et enfin nous détaillons la mise en forme avancée des matériaux en particules poreuses sphériques ou non de tailles allant de 1 mm à environ 100 μm .

3.2.1 Protocole expérimental pour l'obtention de poreux à partir de CaCO_3

Dans cette partie, nous présentons la formulation et le procédé de fabrication étudiés pour obtenir des matériaux poreux à partir de la dissolution de CaCO_3 . Les particules minérales pouvant être agrégées, nous étudions l'effet de dispersants sur la sédimentation dans l'optique d'obtenir des formulations stables dans le temps et d'obtenir des objets poreux finaux homogènes. Nous étudions la dispersion à partir de trois méthodes différentes, que nous détaillons ici : la microscopie optique, l'imagerie par diffusion de la lumière et la diffusion statique de la lumière.

3.2.1.1 Formulation étudiée

Dans cette formulation, la porosité du futur matériau sera obtenue par dissolution d'un porogène sacrificiel, le CaCO_3 . La taille et la quantité de porosité seront directement liées aux particules minérales de départ. La dispersion du CaCO_3 dans la résine est donc une étape cruciale à la formation de ces matériaux poreux. Les particules de CaCO_3 nous ont été fournies à titre gratuit par une entreprise spécialisée, Reverté. Elles sont obtenues par micronisation et possèdent un caractère hydrophile. Leur taille moyenne est située aux alentours des 2 μm de diamètre (Figure 3.13).

La présence d'eau dans la formulation permet de faciliter la dispersion de ces particules. Pour avoir un mélange le plus homogène possible, un dispersant est rajouté. Plusieurs composés seront étudiés dans la prochaine partie. Le Poly(sodium 4-styrènesulfonate) (PSS), un polyélectrolyte, permet d'exploiter les interactions électrostatiques. Le Poly(vinylalcool)

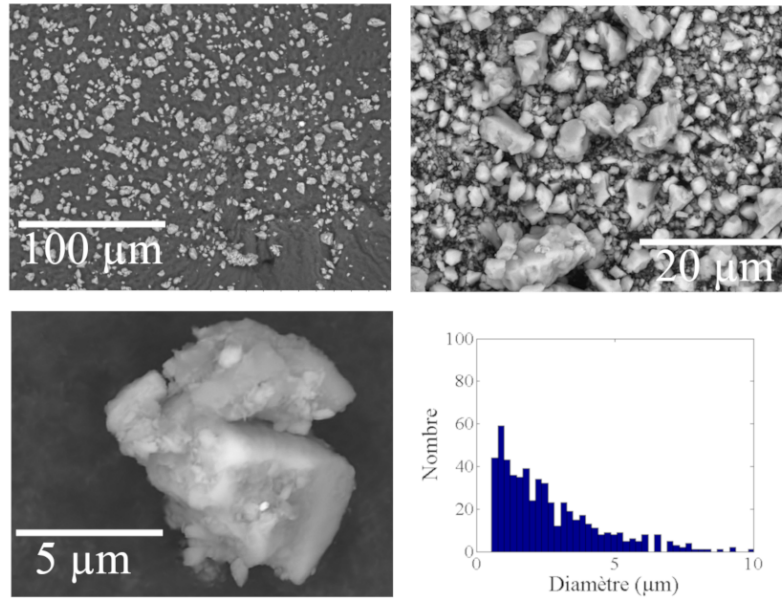


FIGURE 3.13 – Observations au MEB et distribution en taille de la poudre commerciale de CaCO_3 .

(PVA), permettra d'étudier la dispersion à partir de l'affinité chimique et de liaisons faibles.

Nous avons étudié les propriétés rhéologiques des formulations afin de connaître l'effet des particules sur la viscosité du milieu. Cinq formulations allant de 0 à 40% volumique en CaCO_3 ont été caractérisées à l'aide d'un rhéomètre à rotation contenant une géométrie de type Couette. Les viscosités dynamiques ont été mesurées pour des taux de cisaillement allant de $0,5$ à 400 s^{-1} . D'après le graphique inséré de la Figure 3.14.a), pour les formulations contenant moins de 10% volumique en particules minérales (courbes bleues), la viscosité n'évolue pas lorsque le taux de cisaillement change. Le fluide peut donc être considéré comme un fluide newtonien, il a des propriétés similaires à celles de l'eau et il est aisé à manipuler. Pour les formulations avec un taux en charges supérieur à 10%, la viscosité diminue lorsque le taux de cisaillement augmente. L'effet est d'autant plus prononcé que l'on rajoute du carbonate de calcium. Le mélange se comporte comme un fluide rhéofluidifiant. Le graphique b) de la Figure 3.14 représente la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour les cinq formulations. Pour comprendre les données expérimentales obtenues, nous avons utilisé le modèle de Herschel-Bulkley (Éq. 3.4), qui correspond au comportement d'un fluide à seuil [112],

$$\tau = \tau_y + k\dot{\gamma}^n \quad (3.4)$$

avec τ la contrainte de cisaillement, τ_y la contrainte à seuil, k l'indice de consistance et n l'indice d'écoulement.

Pour les échantillons avec moins de 10% volumique en CaCO_3 (courbes bleues), les données ne suivent pas le modèle et confirment que le fluide est bien newtonien et ne présente pas de contrainte à seuil. Pour les échantillons à 20 et 30% (courbes verte et jaune), les données suivent le modèle et montrent une contrainte constante pour les faibles

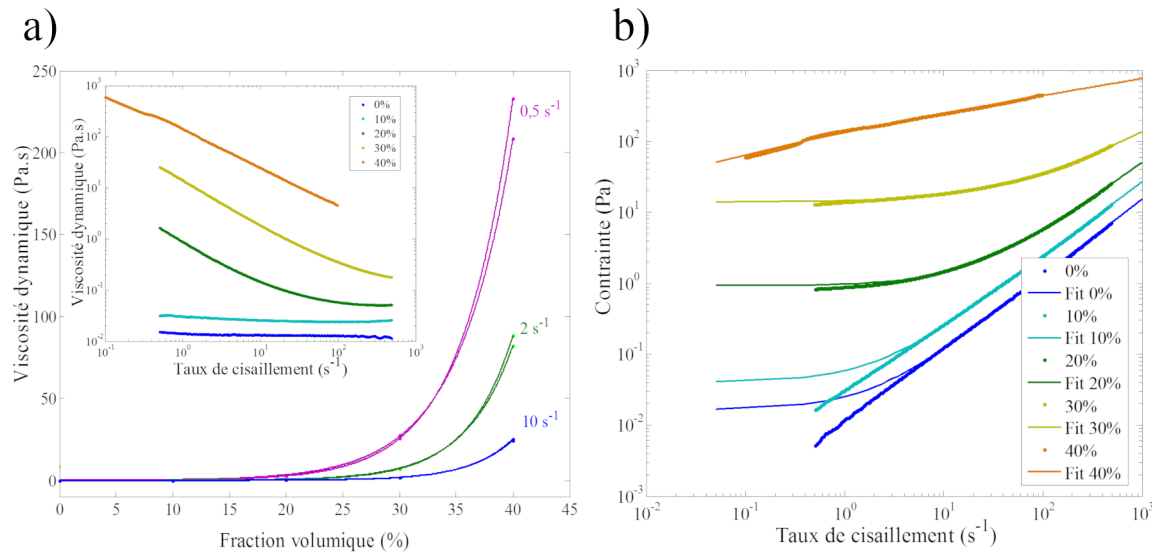


FIGURE 3.14 – a) Viscosités des mélanges en fonction de la fraction volumique en particules et en fonction du taux de cisaillement (de 0,5 à 10 s⁻¹). b) Contrainte en fonction du taux de cisaillement et en fonction de la fraction volumique (de 0 à 40 %). Les fits suivent le modèle de Herschel-Bulkley (Éq. 3.4).

taux de cisaillement. Les valeurs respectives des contraintes à seuil sont de 1 et 20 Pa pour 20 et 30%. L'échantillon à 40% montre un épaulement à 0,5 s⁻¹ qui fausse les résultats. La contrainte à seuil devrait être proche de 100 Pa.

Pour conclure, cette étude rhéologique nous a permis de comprendre le comportement de nos formulations et d'anticiper les problèmes futurs au niveau des écoulements dans les puces microfluidiques. Nous limiterons les formulations à 30% volumique en CaCO₃ pour éviter les viscosités et les contraintes à seuil trop importantes.

3.2.1.2 Procédé de fabrication

À partir de la méthode de fabrication par dissolution de CaCO₃, nous pouvons fabriquer des monolithes tout comme des particules (Figure 3.15).

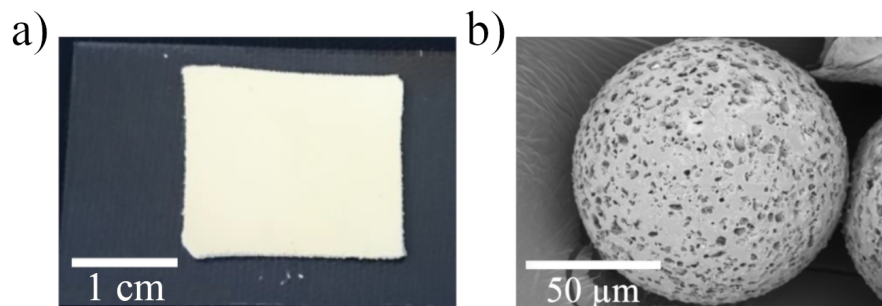


FIGURE 3.15 – Photos de matériaux poreux réalisés par solide sacrificiel (le carbonate de calcium CaCO₃). a) Monolithes. b) Particules.

Dans les deux cas, les formulations de départ correspondent à des suspensions de CaCO_3 stabilisées par du PSS, comme évoqué précédemment. Pour les monolithes, le polymère est mis à réticuler sous une lampe UV, entre deux lames pour contrôler l'épaisseur. Afin de dissoudre les particules minérales, le matériau est plongé dans un bain d'acide chlorhydrique (HCl) à un pH fixé et pour une durée contrôlée. Le matériau final est ensuite rincé abondamment à l'eau pure puis séché. Des études ont permis de quantifier la diffusion de l'acide à l'intérieur du matériau et le temps nécessaire pour dissoudre la totalité des particules minérales. Le séchage a aussi été étudié, nous décrirons les résultats dans la prochaine section.

Pour les particules, une émulsion est obtenue à l'aide d'une puce microfluidique. Après polymérisation de cette émulsion, les microparticules sont récupérées, plongées dans un bain d'acide, lavées puis séchées. Nous caractériserons la formation des gouttes en fonction de la variation de la viscosité des phases, de la tension de surface et des débits dans une prochaine section.

3.2.1.3 Étude de la dispersion du CaCO_3 par microscopie optique

Les différents tests sont réalisés à partir d'une formulation de référence, à savoir un mélange avec 49% massique de PEGDA (700g/mol), 49% massique d'eau et 2% massique de CaCO_3 . À ce mélange est rajouté un dispersant, soit le PSS, soit le PVA, en quantités variables. Les formulations obtenues sont homogénéisées pendant 20 minutes au bain à ultrasons puis par agitation magnétique, puis observées au microscope.

Un premier test référence est réalisé sur un échantillon sans dispersant.

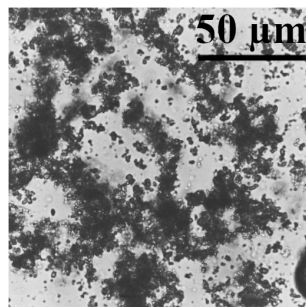


FIGURE 3.16 – Observation au microscope optique d'une formulation sans dispersant.

Sur cette première image (Figure 3.16), il est notable que la dispersion est inhomogène. La présence d'aggrégats est nette et en grande quantité. Il est difficile de donner une taille moyenne pour ces aggrégats qui semblent connectés.

Le dispersant est maintenant rajouté en quantités variables dans la formulation de départ. Le PVA est, tout d'abord, étudié, il est très souvent utilisé pour stabiliser des émulsions [113]. Son fort caractère hydrophile dû aux groupements fonctionnels alcools lui permet de stabiliser des phases aqueuses dans des phases huiles. Les particules de CaCO_3 ont également une affinité avec les phases aqueuses et, donc, potentiellement avec le PVA. L'idée naïve est de recouvrir les particules avec ce polymère pour obtenir une dispersion homogène dans le PEGDA.

Les tests ont été réalisés pour trois concentrations différentes : 2, 5 et 10 g/L. Les échantillons obtenus sont présentés Figure 3.17. La dispersion semble meilleure que dans

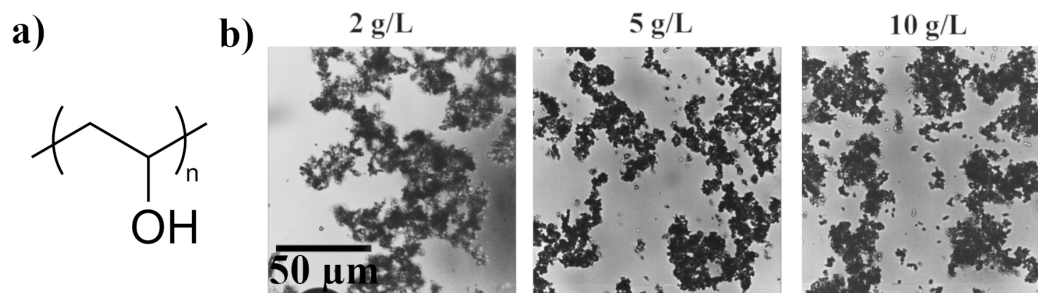


FIGURE 3.17 – a) Représentation chimique du PVA. b) État d’une formulation contenant 2, 5 et 10 g/L de PVA.

l’échantillon sans dispersant même s’il reste une grande quantité d’aggrégats. Finalement, le PVA s’avère être un mauvais choix.

Le PSS a ensuite été étudié, il s’agit d’un polyélectrolyte qui permet de stabiliser des suspensions colloïdales par interactions électrostatiques [43]. Étant chargé négativement, il va interagir avec les charges positives du carbonate de calcium (Ca^{2+}) [114].

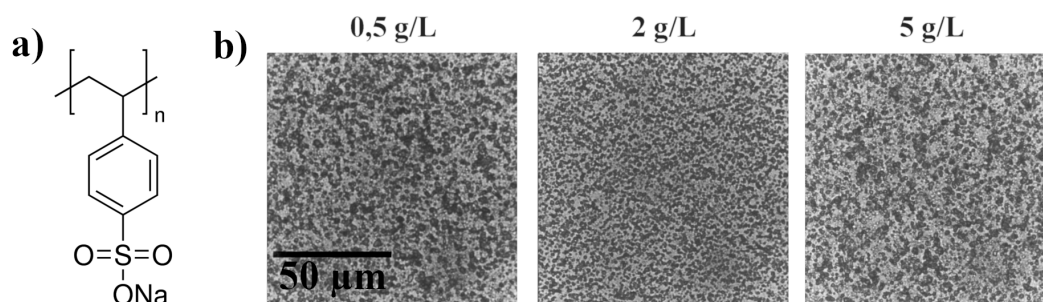


FIGURE 3.18 – a) Représentation chimique du PSS. b) État d’une formulation contenant 0,5, 2 et 5 g/L de PSS.

Les tests ont été réalisés pour trois concentrations différentes : 0,5, 2 et 5 g/L. Les suspensions obtenues avec le PSS sont très homogènes en comparaison avec les résultats du PVA. Les aggrégats de départ sont cassés et les particules minérales semblent isolées. Les trois tests présentent un résultat identique. Cependant, l’essai à 2 g/L montre la dispersion la plus fine. Celle-ci doit présenter une distribution en taille proche de celle de la poudre initiale. À partir de l’image, le diamètre moyen des particules est proche de 2 μm , ce qui est similaire aux données du fournisseur : cette concentration est donc proche de la concentration optimale. Pour confirmer ces premiers travaux, une étude par diffusion de la lumière sera réalisée pour déterminer les vitesses de sédimentation des différents mélanges et mieux estimer une taille de particules.

3.2.1.4 Étude de la dispersion par diffusion de la lumière

Pour cette nouvelle étude, les formulations utilisées sont les mêmes. Ces différents mélanges sont placés dans une cuvette de spectrophotomètre après homogénéisation par

ultrasons et par agitation magnétique. Ils sont ensuite éclairés par un laser et observés à l'aide d'un appareil photo placé à 90 degrés pour évaluer le changement de contraste en fonction de la sédimentation (Figure 3.19.a).

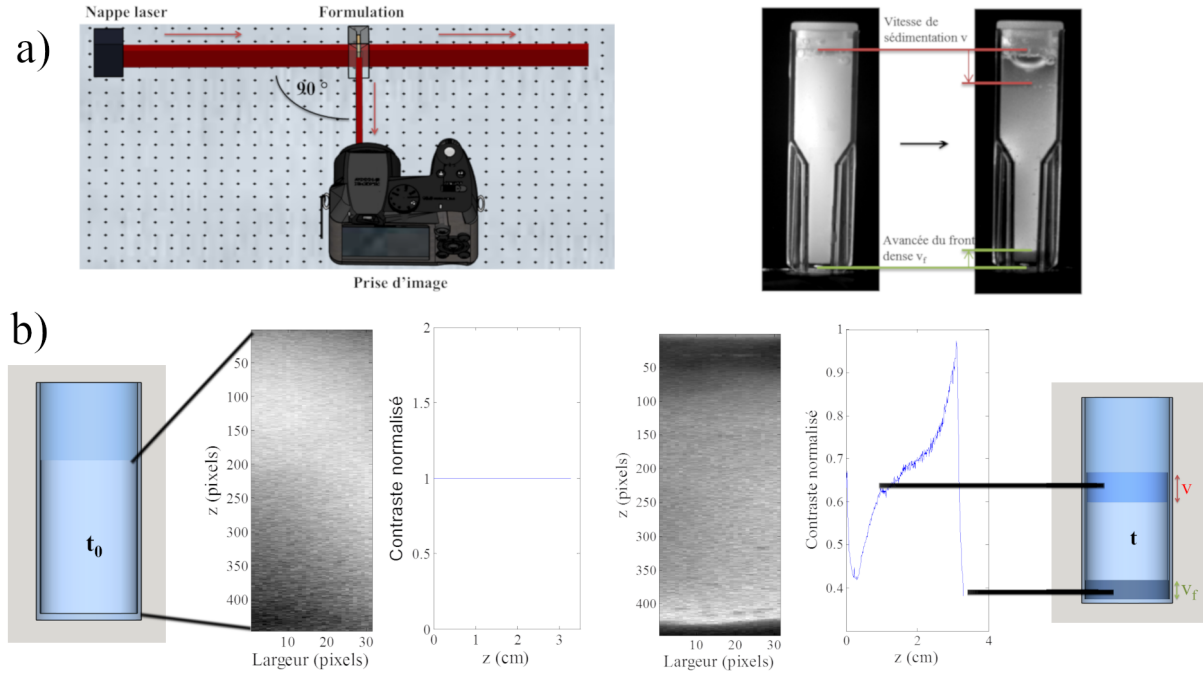


FIGURE 3.19 – a) Vue schématique du montage et exemple de prise d'images à t_0 et à un instant t pour l'étude de la sédimentation par diffusion de la lumière. b) Principe et exemple de mesures pour deux temps : à un temps initial t_0 et à un instant t .

Les photos sont prises à des intervalles réguliers pour pouvoir estimer une vitesse de sédimentation v via les profils de concentration (Figure 3.19.b). Le rayon R des particules sera calculé à partir de la loi de Stokes (Éq. 3.5).

$$R = \sqrt{\frac{9\eta v}{2g(\rho_{\text{carbonate}} - \rho_{\text{eau}})}} \quad (3.5)$$

g étant la constante de gravité, η la viscosité de la phase liquide (ici, mesurée à 16 mPa.s) et, $\rho_{\text{carbonate}}$ et ρ_{eau} , les masses volumiques respectives du CaCO_3 (2.71 g/cm^3) et de l'eau (1 g/cm^3).

Les vitesses de sédimentation sont estimées à partir d'un traitement d'images réalisé sous Matlab. L'idée est de mesurer un front de sédimentation à partir de la lumière diffusée par les particules. Sur la hauteur de l'échantillon, l'intensité lumineuse diminue à mesure que les particules tombent au fond. Les minimums d'intensité correspondront à un endroit où les particules diffusantes ne sont plus présentes ou à un endroit où les particules se sont entassées. À partir du positionnement de ces minima d'intensité au cours du temps, il nous est possible de remonter à deux vitesses : la vitesse de sédimentation v et la vitesse du front dense v_f qui correspond au grossissement de l'amas de particules au fond de la cuvette. Dans cette étude, l'hypothèse sera faite que la vitesse de sédimentation observable est due aux particules les plus petites et que la vitesse du front dense est due

aux particules les plus grosses [115]. Deux tailles de particules sont donc identifiables pour chaque formulation. Les vitesses obtenues par cette méthode ne sont pas précises et ne peuvent donner qu'une approximation sur la taille des particules car le CaCO_3 est polydisperse.

Le premier test est réalisé sur l'échantillon blanc. Après une vingtaine de minutes, le front dense n'avance plus, seul un voile blanc persiste dans la solution. Ce voile est donc dû aux particules les plus petites, les agrégats étant tous tombés au fond de la cuvette. D'après les images, la vitesse de sédimentation des petites particules est évaluée à 8.10^{-7}m/s . La vitesse d'avancée du front dense vaut, elle, 7.10^{-6}m/s . Il est possible de déterminer une vitesse de sédimentation des particules les plus grosses grâce à l'Éq. 3.6 de conservation.

$$v_f = v \frac{\phi_0}{\phi_m} \quad (3.6)$$

ϕ_0 étant la fraction volumique en particules (ici 0,8%) et ϕ_m étant la fraction maximale d'un solide pour un empilement compact.

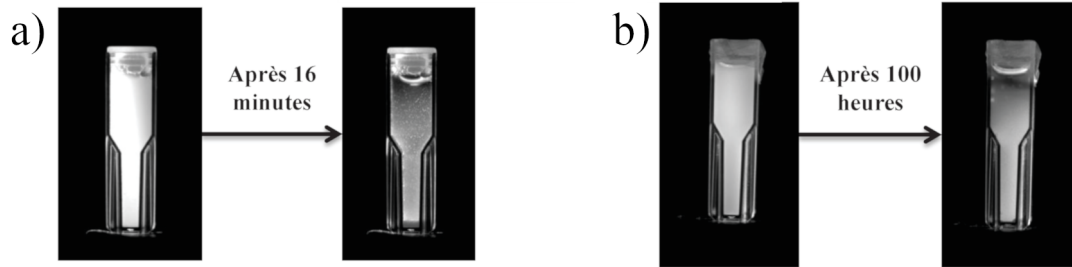


FIGURE 3.20 – Sédimentation des formulations. a) Échantillon avec du PVA à 10 g/L. b) Échantillon avec du PSS à 1 g/L.

La vitesse de sédimentation pour les gros agrégats vaut 5.10^{-4}m/s . À partir de l'Éq. 3.5, les valeurs des rayons sont calculées. Les plus gros agrégats ont un rayon de l'ordre de $50\mu\text{m}$. Les agrégats les plus fins ont un rayon de $2\mu\text{m}$. Cette taille se rapproche de la valeur du fournisseur ($1,03\mu\text{m}$ de rayon). Il est donc possible de conclure que dans un échantillon sans dispersant, certaines particules sont isolées mais l'essentiel reste agrégé.

Le deuxième test est réalisé sur un échantillon contenant du PVA à hauteur de 10g/L. Le front dense se forme plus rapidement. Le PVA semble favoriser les agrégats. La vitesse de sédimentation des petites particules est estimée à 9.10^{-7}m/s et la vitesse d'avancée du front dense, elle, à 8.10^{-6}m/s . Un rayon de $2\mu\text{m}$ est trouvé pour les petites particules et un rayon de l'ordre de $50\mu\text{m}$ est obtenu pour les gros agrégats. Les résultats ne montrent pas d'amélioration comparée à un échantillon sans dispersant.

Par la suite, les travaux se focalisent sur le PSS et le PVA n'est plus étudié. Plusieurs tests de sédimentation sont réalisés en fonction de la quantité en PSS. Les valeurs sont résumées dans le Tableau 3.2. La taille des agrégats diminue lorsque la quantité en PSS passe de 0,4 à 1g/L. Le passage de 1 à 5g/L montre une légère augmentation des tailles. Ceci confirme bien que la concentration adéquate se situe aux alentours des 1-2g/L comme le résultat obtenu dans la partie précédente. Les rayons estimés pour les plus petits

aggrégats sont inférieurs à la taille du fournisseur et cette différence peut s'expliquer en grande partie par le manque de précision de cette méthode due à la polydispersité.

TABLE 3.2 – Vitesses de sédimentation et tailles des aggrégats en fonction de la quantité en PSS.

	0,4g/L	1g/L	5g/L
$v(\text{m/s})$	7.10^{-8}	1.10^{-9}	3.10^{-8}
$v_f(\text{m/s})$	2.10^{-7}	2.10^{-9}	7.10^{-9}
$R(\mu\text{m})$	0,5 & 8	0,1 & 1	0,3 & 2

3.2.1.5 Validation des études par diffusion statique de la lumière

Nous réalisons une analyse granulométrique du carbonate de calcium par diffusion statique de la lumière (DSL), selon la théorie de Mie pour déterminer la taille d'éléments diffusants. Cette technique s'applique pour des particules de tailles similaires, voire plus grandes, que la longueur d'onde d'étude. Pour éviter les diffusions multiples, nous utilisons des échantillons très dilués.

Deux formulations ont été étudiées. La première correspond à un simple mélange entre de l'eau et la poudre sans dispersant. Nous ajoutons du PSS dans la deuxième, à hauteur de 1g pour 30g de CaCO_3 . Ce ratio est équivalent au 2g/L de l'étude précédente. Chaque mélange est caractérisé 3 fois pour déterminer une valeur moyenne de la distribution en taille. Les résultats sont présentés Figure 3.21. Les distributions sont similaires si ce n'est la présence de quelques gros aggrégats dans l'échantillon sans dispersant aux alentours de 70 μm . Il y a très peu d'aggrégats car les échantillons sont très peu concentrés en particules minérales. À partir de ces données, il est possible de déterminer un diamètre moyen en volume. Dans le cas sans dispersant, le diamètre moyen est de 5,9 μm alors que dans le cas avec le PSS, le diamètre est de 3,8 μm , il y a donc bien une amélioration avec l'ajout du PSS. Les valeurs obtenues ici montrent un léger écart avec la valeur du fournisseur (2 μm), qui peut s'expliquer par le fait que la technique DSL ne permet pas d'avoir beaucoup d'informations sur les particules de tailles inférieures au micron. Pour avoir une idée plus précise de la distribution, il aurait été possible d'utiliser la technique de diffusion dynamique de la lumière (DDL) qui permet de mesurer l'intensité diffusée de particules petites devant la longueur d'onde.

Pour conclure cette partie, nous avons montré que l'utilisation d'un polyélectrolyte, comme le PSS, est très efficace pour la dispersion des particules de CaCO_3 . Les interactions électrostatiques permettent de stabiliser les particules dans la formulation. L'étude de la sédimentation a permis de déterminer sa quantité optimale, 1 g pour 30 g de poudre. La DSL a permis de valider cette valeur. Les particules étant de l'ordre du micron et bien dispersées, la sédimentation s'effectuera lentement ($5,3.10^{-7}$ m/s), soit 32 minutes pour 1 mm d'épaisseur. Les temps de solidification de nos matériaux étant bien inférieurs à ce temps de sédimentation (moins de 5 minutes pour 20% volumique de CaCO_3), nous

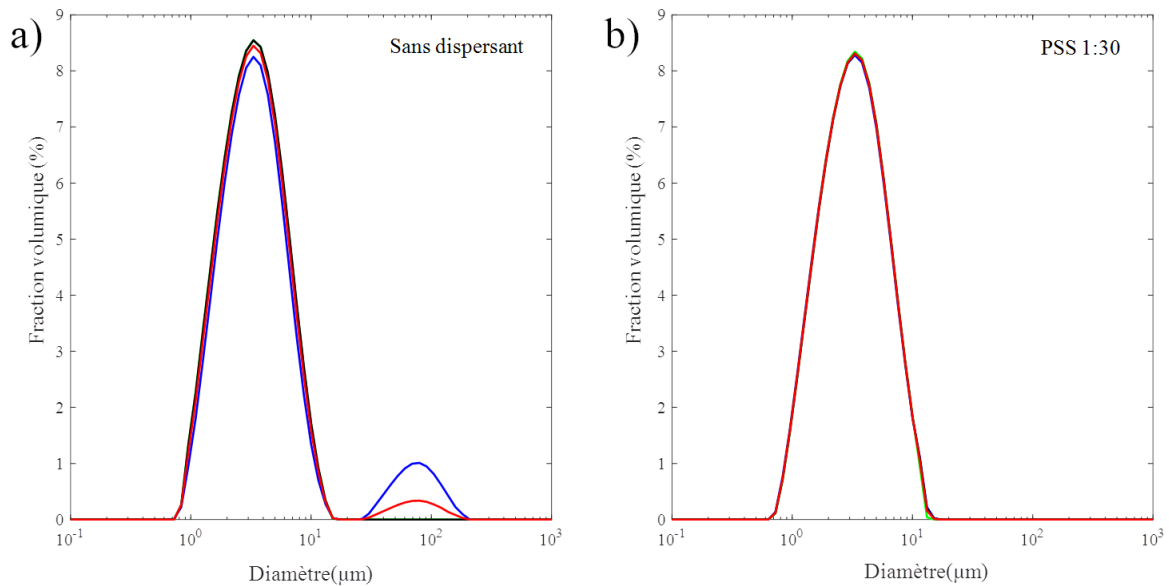


FIGURE 3.21 – Distribution en taille de la poudre de CaCO_3 dans l'eau. a) Sans dispersant. b) Avec du PSS au ratio 1 :30

pourrons considérer nos formulations homogènes sur la durée de synthèse des matériaux poreux.

3.2.2 Monolithes poreux obtenus par dissolution de CaCO_3

Une fois le protocole fixé, nous décidons de commencer par réaliser des monolithes poreux (Figure 3.22). Nous présentons le principe et le montage permettant d'obtenir des objets massiques poreux puis les études sur l'estimation de la porosité finale.

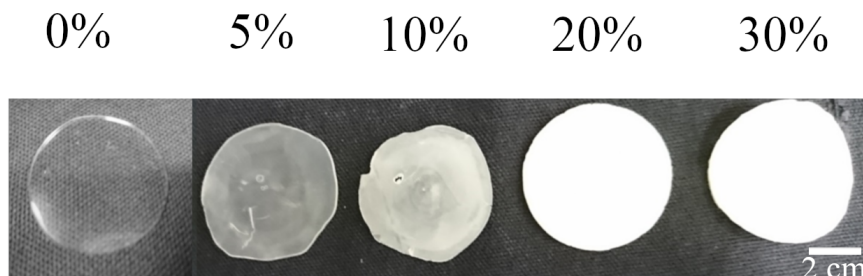


FIGURE 3.22 – Monolithes poreux après séchage à air ambiant et présentant des fractions volumiques initiales en CaCO_3 différentes

Cette méthode étant notre méthode référence pour la suite, nous décidons d'étudier la porosité des monolithes obtenus. Nous utilisons deux techniques pour évaluer la porosité des monolithes : la première à partir de la valeur de densité estimée à l'aide du principe d'Archimède et la deuxième à partir d'un traitement d'images sous Matlab. L'idée consiste

à comparer la surface des pores à la surface totale du matériau pour en déterminer une fraction de porosité. Ce traitement se fait sur des images de coupes obtenus par MEB. Il est aussi possible de déterminer une taille caractéristique de pores.

3.2.2.1 Principe de l'obtention de la porosité par dissolution de CaCO_3 en milieu acide

Les formulations de base contiennent toujours la même résine (3.1.1.1). Les particules minérales sont piégées après photopolymérisation puis dissoutes, dans une seconde étape, par une réaction acido-basique avec HCl . La formulation est piégée entre deux lames de verre à une épaisseur contrôlée. L'adhésion de la résine après réticulation est très importante avec les lames de verre non traitées. Par soucis de facilité pour récupérer les échantillons et pour obtenir une synthèse homogène, les lames de verre sont traitées avec différents composés tels que du PDMS, des silanes ou des fluorosilanes. Nous n'avions pas rencontré ce problème avec les mousses car la quantité importante de cratères à la surface diminuait la surface de contact, ce qui réduisait l'adhésion. Dans le cas présent, les surfaces sont très lisses et cela renforce ce phénomène d'adhésion. Elles sont donc revêtues, dans un premier choix, avec du PDMS, pour leur conférer un caractère hydrophobe. Au premier abord, cela semblait être une bonne idée. Malheureusement, le dioxygène inhibe la photopolymérisation [69], et le PDMS est connu pour en être un réservoir conséquent. Ainsi, d'un point de vue de la facilité de mise en œuvre, le PDMS est un bon candidat mais, d'un point de vue de la synthèse, il amène des problématiques de réticulation au niveau des surfaces.

Les lames ont été par la suite traitées avec des fluorosilanes. Il en existe une large gamme dans le commerce, allant de composés moléculaires très onéreux à des composés bas coût destinés au grand public pour les applications de tous les jours. Notre choix s'est porté sur le composé commercialisé sous le nom d'Aquapel. La méthode de déposition est directe. Il suffit d'étaler le composé sur la lame à l'aide d'un spin coater ou alors d'un chiffon, de laisser agir et de faire sécher. Lors du dépôt, le composé se lie au verre par des liaisons hydrogènes qui se recombinent pour former une liaison covalente en éliminant un alcool ou de l'eau. La chaleur va permettre d'évaporer le solvant et de structurer la surface du dépôt [116].

Une fois le traitement des lames de verre réalisé, nous réticulons le polymère de la formulation par UV, en contrôlant l'épaisseur par des espaceurs. Le monolithe est ensuite plongé dans un bain d'acide puis séché (Figure 3.23). Les échantillons polymérisés contiennent entre 0 et 30% volumique en CaCO_3 . Les épaisseurs obtenues varient de 150 μm à 1 mm. Le chapitre précédent nous a permis de déterminer le temps d'insolation et l'intensité lumineuse nécessaires à la solidification.

Le temps de séjour dans le bain de HCl et son acidité permettent de contrôler la structure finale obtenue. Un temps et une acidité insuffisants ne permettront pas une dissolution totale du CaCO_3 . Ainsi, il sera possible de créer des matériaux à porosité variable contenant une écorce poreuse et un cœur plus dense, avec les particules minérales restantes. Nous présenterons, dans le chapitre suivant, des mesures de fronts de dissolution, qui permettront de déterminer les paramètres contrôlant cette chimie. Tout est gouverné par la compétition entre la cinétique de la réaction acido-basique et la diffusion de HCl à travers le monolithe.

Après le séchage, les échantillons sont découpés et observés au MEB. Le principe de

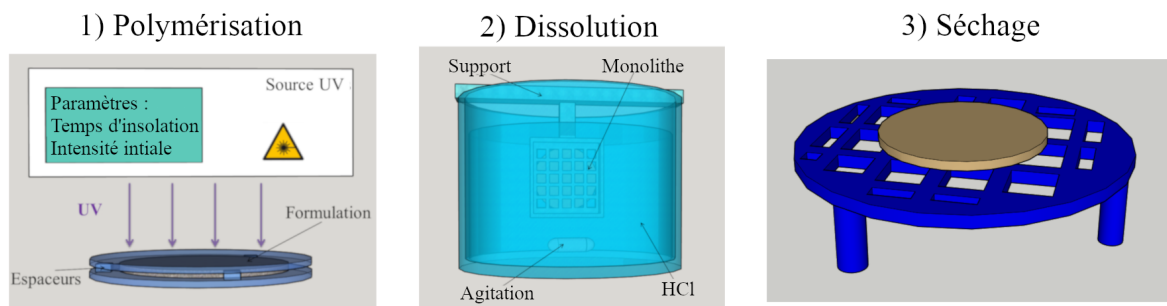


FIGURE 3.23 – Représentation des différentes étapes pour la synthèse de monolithes poreux par dissolution de CaCO_3 .

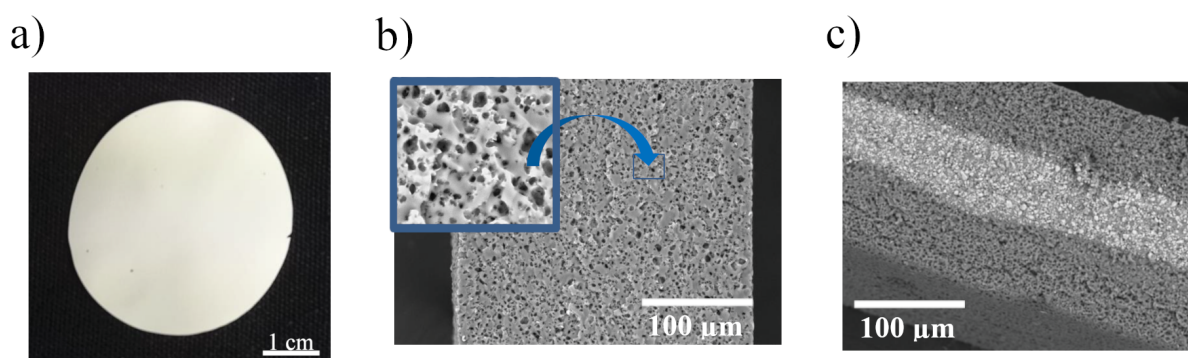


FIGURE 3.24 – a) Monolithe contenant environ 20% de porosité. b) Section transverse d'un monolithe contenant 20% de porosité observé au MEB. c) Image MEB d'un monolithe dont la dissolution a été stoppée.

ce microscope est de scanner un échantillon à l'aide d'un faisceau d'électrons. Ces mêmes électrons interagissent avec la matière pour générer des électrons secondaires qui seront repérés par un détecteur. Pour que cela fonctionne, l'échantillon est métallisé, au préalable, pour le rendre conducteur. Quelques clichés obtenus sont présentés Figure 3.24. Sur la photo b), on remarque que le réseau poreux est très homogène. Les formulations étudiées précédemment permettent donc d'obtenir des échantillons homogènes dans le volume avec une porosité importante et une distribution en taille de pores très fine. Sur l'image c), la dissolution du CaCO_3 n'est pas totale. L'échantillon a été sorti du bain acide prématurément et abondamment rincé à l'eau pure pour permettre de stopper complètement la dissolution. La partie blanche centrale correspond aux particules minérales restantes alors que la porosité au niveau des surfaces est visible. Le cliché a) correspond à une photo macroscopique d'un monolithe supposé contenir 20% de porosité. Les trous, de taille micrométrique, diffusent la lumière et confèrent une couleur blanche à l'échantillon. À partir de la couleur, il sera possible de dire si l'échantillon est poreux ou non.

Il a finalement été remarqué, lors de la synthèse, que si les échantillons n'étaient pas lavés à l'eau pure, ils présentaient une couleur jaunâtre due à la dégradation des résidus du photoinitiateur. Un rinçage à l'eau pure permet de les éliminer. La diffusion de ces

composés à travers le matériau et dans l'eau étant rapide (environ 5 minutes pour 500 μm), cette étape de lavage prend très peu de temps. La disparition de la couleur permet de remarquer quand l'échantillon est nettoyé de ses impuretés.

Pour conclure, cette méthode est adéquate pour notre objectif malgré un nombre assez important d'étapes à réaliser. Les composés chimiques utilisés sont non toxiques mis à part le photoinitiateur. Mais sa quantité peut être réduite en dessous de 1% massique. Les échantillons finaux obtenus sont très homogènes et modulables. Le seul point négatif de cette synthèse a déjà été présenté dans le chapitre précédent. Il s'agit de la diffusion des UV par le CaCO_3 qui empêche la polymérisation en profondeur et limite la résolution. Cependant, plusieurs solutions sont envisageables comme la photopolymérisation en multicouches, méthode déjà utilisée par les imprimantes 3D, ou bien comme la photopolymérisation dans des moules. La deuxième solution ne permet pas de régler le problème de l'épaisseur mais permet de s'affranchir du problème de résolution. Enfin, la compréhension de la photopolymérisation en milieu diffusant est un sujet en soi.

3.2.2.2 Estimation de la porosité par la densité

Cette méthode se base sur le principe du théorème d'Archimède :

« Tout corps plongé dans un fluide au repos, entièrement mouillé par celui-ci ou traversant sa surface libre, subit une force verticale, dirigée de bas en haut et opposée au poids du volume de fluide déplacé ; cette force est appelée poussée d'Archimède. »

L'idée est d'arriver à mesurer le volume d'un échantillon à partir du volume de fluide porteur déplacé. L'échantillon est maintenu entièrement immergé dans le liquide. La masse de fluide déplacé est mesurée directement sur une balance. Connaissant sa densité, le volume de fluide déplacé est calculé et on obtient, ainsi, le volume de l'échantillon. Sa masse étant mesurée au préalable, il est aisé de déterminer sa densité.

Dans ce montage (Figure 3.25), trois forces s'appliquent : la poussée d'Archimède $\vec{F}_a$, le poids du monolithe et de la partie immergée du support $\vec{P}$ et la force du support $\vec{F}_{\text{support}}$. À l'équilibre, la somme de ces forces est nulle (Éq. 3.7),

$$\vec{F}_{\text{support}} + \vec{P} + \vec{F}_a = \vec{0}. \quad (3.7)$$

Exprimons maintenant ces vecteurs. La somme de la force du support $\vec{F}_a$ et du poids $\vec{P}$ correspond à la masse totale de fluide déplacé m_{tot} multiplié par le vecteur de l'accélération de la pesanteur $\vec{g}$ (Éq. 3.8),

$$\vec{F}_{\text{support}} + \vec{P} = m_{\text{tot}} \vec{g}. \quad (3.8)$$

La poussée d'Archimède $\vec{F}_a$ s'exprime comme une relation entre la masse volumique ρ_{liq} du fluide porteur, le volume total immergé $V_{\text{immergé}}$ et le vecteur de l'accélération de la pesanteur $\vec{g}$ (Éq. 3.9),

$$\vec{F}_a = \rho_{\text{liq}} V_{\text{immergé}} \vec{g}. \quad (3.9)$$

D'après l'Éq. 3.7, il est possible de relier ces deux équations et d'exprimer l'ensemble en fonction des normes (Éq. 3.10),

$$m_{\text{tot}} = \rho_{\text{liq}} V_{\text{immergé}} \quad (3.10)$$

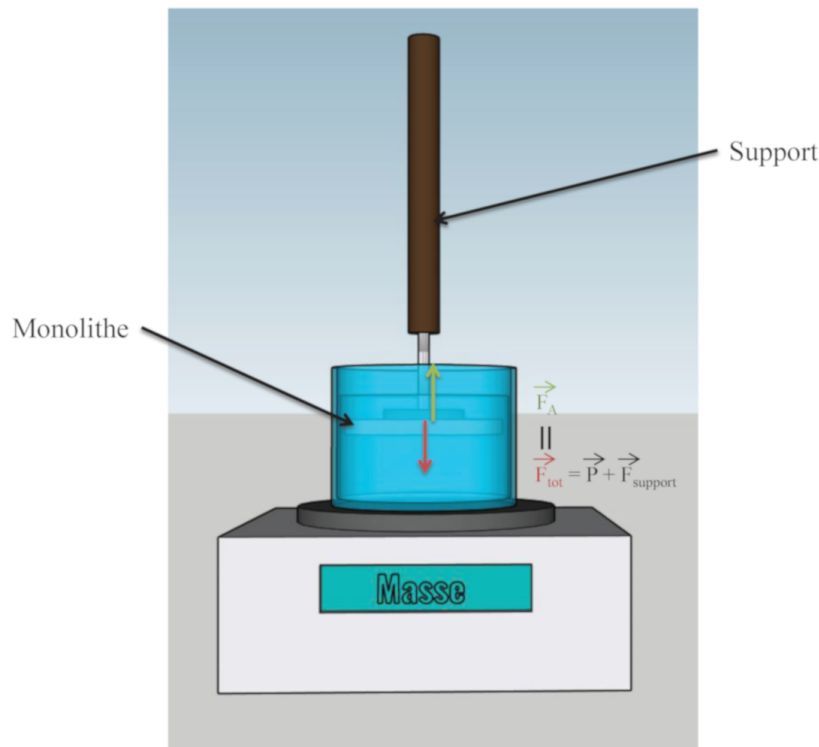


FIGURE 3.25 – Schéma du montage expérimental et représentations des forces en présence.

La masse m_{tot} correspond à la valeur affichée sur la balance lorsque l'échantillon et le support sont immergés. Le volume immergé $V_{\text{immergé}}$ correspondant sera donc une somme entre le volume de l'échantillon V_{ech} et celui du support V_{support} . Il faut donc retrancher la masse de fluide déplacée par le support m_{support} pour obtenir le volume de l'échantillon V_{ech} (Éq. 3.11).

$$m_{\text{tot}} - m_{\text{support}} = \rho_{\text{liq}} V_{\text{ech}} \quad (3.11)$$

Pour finir, il suffit d'exprimer V_{ech} en fonction de sa masse m_{ech} et sa masse volumique ρ_{ech} . Il est alors possible de calculer la masse volumique des monolithes ρ_{ech} en connaissant au préalable ρ_{liq} , m_{ech} et m_{support} (Éq. 3.12).

$$\rho_{\text{ech}} = \rho_{\text{liq}} \frac{m_{\text{ech}}}{m_{\text{tot}} - m_{\text{support}}} \quad (3.12)$$

Avant chaque mesure, nous pesons les monolithes et la masse de fluide déplacé par le support. Celui-ci devra être placé rigoureusement à la même hauteur entre la prise de m_{support} et m_{tot} . Si ce n'est pas le cas, le volume déplacé par le support ne sera pas le même et cela entraînera une incertitude sur la mesure de ρ_{ech} .

La concentration initiale en CaCO_3 varie entre 0 et 30% volumique. Nous avons réalisé deux séries d'échantillons en dissolvant le CaCO_3 dans un bain de HCl . La première est constituée de monolithes séchés à air ambiant. Il y aura donc une quantité d'eau résiduelle qui va varier selon les échantillons. La deuxième série contient des échantillons séchés à l'étuve à 65°C pendant plus de 10 heures.

La Figure 3.22 contient des photos de monolithes obtenues après séchage à température ambiante. Les monolithes supérieurs à 10% sont opaques et présentent une couleur blanche, la porosité est visible. Par contre, pour 5 et 10%, les échantillons sont légèrement transparents, la porosité est bien moins importante que dans les autres. L'échantillon à 0% est complètement transparent, il ne présente pas de porosité macroscopique. Au final, il y a bien une porosité plus importante lorsque la quantité initiale en CaCO_3 est plus importante. Les tests de densité devraient confirmer ces observations.

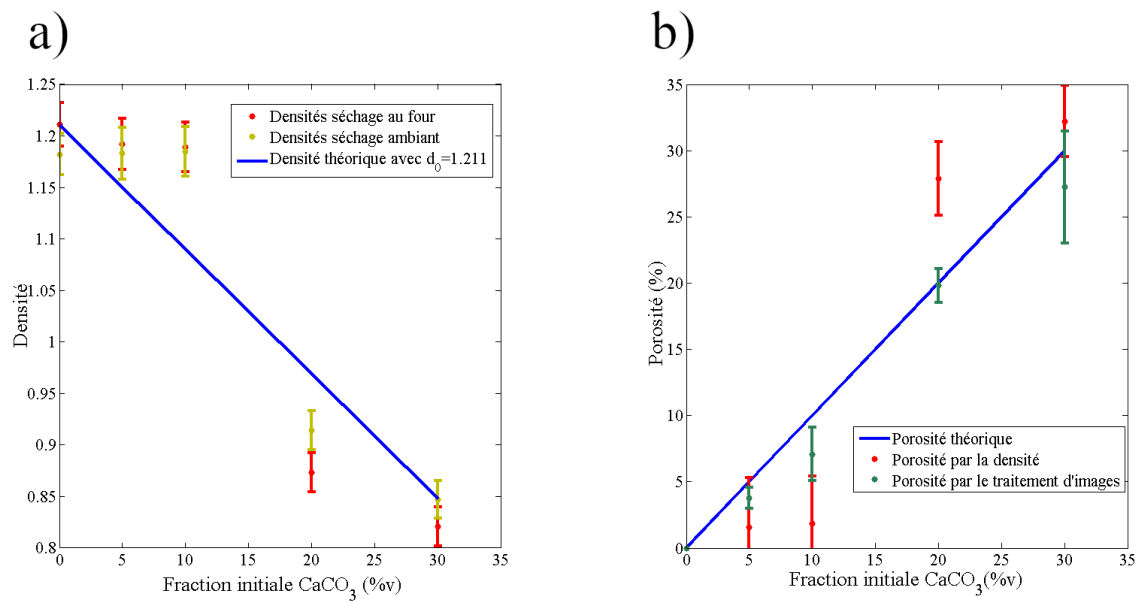


FIGURE 3.26 – a) Densités calculées pour un séchage au four et un séchage ambiant en fonction de la quantité initiale en CaCO_3 . La courbe bleue représente la densité théorique avec une densité du non poreux égale à 1,211. b) Porosités calculées par la densité (rouge) et par le traitement d'images (vert) en fonction de la quantité initiale en CaCO_3 . La courbe bleue représente la porosité théorique pour un séchage homogène.

La Figure 3.26.a) présente les résultats obtenus par la méthode de la densité avec leurs incertitudes relatives. Le fluide porteur pour les mesures est un perfluoropolyether de la marque Fomblin vendu par Solvay. Il s'agit d'une longue chaîne carbonée fluorée avec des fonctions éthers. Nous avons utilisé cette huile car elle possède une haute densité (1,91), ce qui va nous permettre de maintenir l'échantillon en équilibre dans le liquide. Dans les formulations, les oligomères de PEGDA ont une densité de 1,120 et le HMP a une densité de 1,077. Il fallait donc trouver une huile avec une densité au moins supérieure à 1,2. La deuxième raison du choix de cette huile est qu'il fallait trouver un composé qui n'imbibe pas ou très lentement le matériau. De plus, ces composés sont non toxiques et non dangereux pour l'environnement.

Nous calculons la densité de la formulation de départ à l'aide d'un densimètre électronique, elle vaut 1,081. Le mélange contient à peu près 46% massique d'eau, 46% massique de PEGDA et 8% massique de HMP, ce qui induit bien une valeur comprise entre 1 et 1,120. D'après la Figure 3.26.a), après polymérisation et séchage au four, cette formulation

présente une densité de $1,211 \pm 0,021$, bien supérieure à la valeur du mélange de départ (1,081) et même supérieure à celle de l'oligomère pur (1,120). Le matériau se densifie lors de la polymérisation car les oligomères se contractent sous l'effet de la polymérisation et expulsent une partie de l'eau, un phénomène appelé synérèse. Nous considérons la valeur de 1,211 comme la valeur de référence pour quantifier la porosité dans les autres formulations séchées au four. On remarque que plus on augmente la quantité initiale en CaCO_3 plus on diminue la densité du matériau final et plus la porosité augmente. À partir de ces valeurs, il est alors possible de déterminer une fraction en porosité ϕ dans les différents échantillons (Éq. 3.13),

$$\phi = \frac{\rho_{\text{non poreux}} - \rho_{\text{poreux}}}{\rho_{\text{non poreux}}}. \quad (3.13)$$

La Figure 3.26.b) présente les valeurs obtenues à partir de l'éq 3.13. Nous calculons les porosités théoriques à partir des fractions volumiques de départ et d'un séchage homogène (Éq. 3.14), c'est-à-dire que la perte sur un pore est équivalente à la perte sur l'ensemble du volume,

$$\begin{aligned} \alpha &= \left(\frac{\Delta V}{V_i}\right)^{\text{macro}} = \left(\frac{\Delta V}{V_i}\right)^{\text{micro}} \cdot \phi_{\text{CaCO}_3,i} + \phi_{\text{eau},i}, \\ \alpha &= \frac{\phi_{\text{eau},i}}{1 - \phi_{\text{CaCO}_3,i}}, \end{aligned} \quad (3.14)$$

avec α le taux de contraction, $\left(\frac{\Delta V}{V_i}\right)^{\text{macro}}$ et $\left(\frac{\Delta V}{V_i}\right)^{\text{micro}}$ les pertes en volume sur l'échantillon total et sur un pore. La porosité théorique correspond au volume de pores sur le volume total restant : le volume des pores correspond au volume de CaCO_3 initial modulé par α et le volume total restant correspond au volume de pores plus le volume initial de PEGDA, HMP et PSS (Éq. 3.15). Au final, avec l'hypothèse d'un séchage homogène, la porosité théorique finale correspond à la fraction initiale en CaCO_3 .

$$\begin{aligned} \phi_{\text{theo}} &= \frac{\phi_{\text{CaCO}_3,i}(1-\alpha)}{\phi_{\text{CaCO}_3,i}(1-\alpha) + \phi_{\text{pegda,hmp,pss}}} \\ \phi_{\text{pegda,hmp,pss}} &= 1 - \phi_{\text{eau},i} - \phi_{\text{CaCO}_3,i} \\ \phi_{\text{theo}} &= \frac{\phi_{\text{CaCO}_3,i}(1-\alpha)}{(1-\alpha)} \\ \phi_{\text{theo}} &= \phi_{\text{CaCO}_3,i} \end{aligned} \quad (3.15)$$

Les valeurs mesurées pour les échantillons à 5 et 10% sont inférieures aux valeurs attendues, ce qui corrobore la transparence des monolithes aperçue sur la photo. Les matériaux semblent plus proches d'un matériau non poreux que d'un matériau poreux. Il est possible que les pores aient collapsé sous l'effet des contraintes lors du séchage ou alors que de l'eau soit toujours présente et qu'elle comble la porosité ou même que le fluide porteur ait imbibé l'échantillon. Dans la prochaine partie, l'étude par traitement d'images MEB donnera une meilleure explication. Les valeurs pour les échantillons à 20 et 30% sont plutôt bonnes et montrent la présence d'une porosité importante, comme attendue. La valeur à 20% est un peu haute et cela peut s'expliquer par une formulation initiale modifiée par la sédimentation. Le point important à retenir de ces mesures est que la synthèse étudiée permet bien d'obtenir des matériaux poreux et que, pour plus de sécurité, nous nous focaliserons sur les hautes porosités.

Nous réalisons d'autres mesures de densités (Figure 3.26.a), points jaunes) dans des conditions ambiantes, les matériaux sont alors en équilibre avec l'humidité environnante.

Ces mesures mettent en lumière la présence d'eau résiduelle car, pour toutes les expériences, les valeurs des densités se rapprochent de celle de l'eau qui vaut 1. Pour les échantillons peu poreux, la densité diminue et, pour les échantillons très poreux, la densité augmente. À partir des densités des matériaux non poreux sec et humide, nous estimons une fraction volumique en eau résiduelle qui vaut 14%. Nous émettons l'hypothèse que l'eau comble la porosité pour les faibles fractions initiales en CaCO_3 et que ce n'est pas le cas pour les hautes fractions.

Pour conclure, la technique de mesure de la porosité par la densité nous a permis de montrer que les matériaux sont poreux, ce qui confirme l'efficacité de la voie de synthèse. Nous avons également remarqué que le matériau présente une grande affinité avec l'eau et qu'il est possible que celle-ci comble la porosité pour les fractions inférieures à 10% volumique. Pour l'application visée, l'échantillon à 20% volumique en CaCO_3 semble être le candidat idéal car la présence de pores à la fin est assuré. Ne pouvant donner une valeur précise pour les porosités et ne sachant pas si l'eau a un effet néfaste sur la porosité finale, nous décidons d'utiliser une méthode par traitement d'images pour observer et mesurer directement les valeurs des porosités. De plus, les travaux présentés au Chapitre 4 permettront de montrer des résultats plus détaillés sur le séchage des matériaux et de déterminer l'évolution de la concentration en eau dans les monolithes au cours du temps.

3.2.2.3 Estimation et caractérisation de la porosité par le traitement d'images

Pour pallier aux problèmes rencontrés dans la précédente partie, nous mesurons la porosité par traitement d'images à partir d'images réalisées au MEB sur des tranches de monolithes avec des quantités initiales en CaCO_3 variables. La dispersion en CaCO_3 étant considérée comme homogène, la fraction en porosité obtenue sur la tranche sera équivalente à la fraction en porosité obtenue dans le volume total.

Les échantillons étudiés présentent une porosité allant de 0 à 30% volumique en CaCO_3 . Nous les découpons au centre puis les métallisons sur la tranche. La Figure 3.27 présente les photos obtenus. Sur chaque échantillon, la surface n'est pas lisse car le poly-

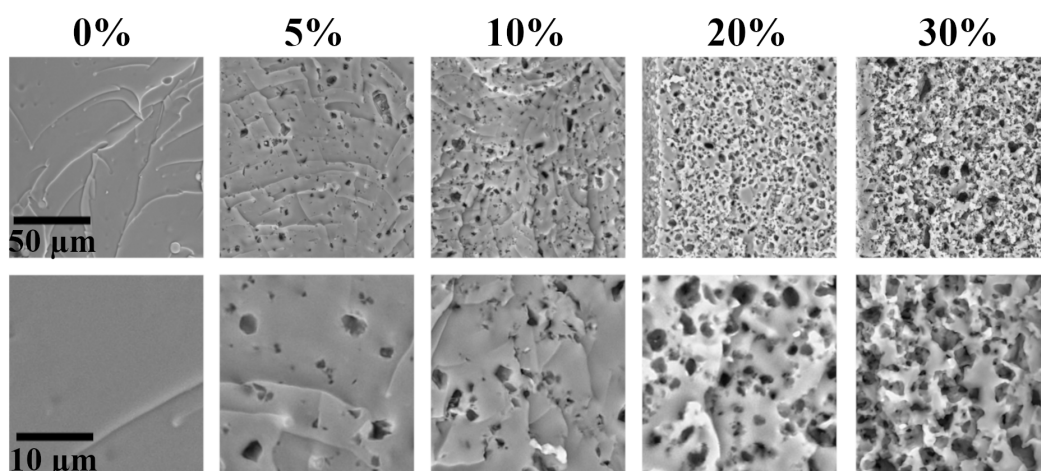


FIGURE 3.27 – Photos prises au MEB de monolithes poreux présentant des fractions volumiques initiales en CaCO_3 différentes

mère est cassant et la découpe laisse des traces, cela va amener quelques incertitudes sur le traitement d'images. La photo prise pour 0% montre bien un échantillon non poreux alors que sur les photos suivantes, la porosité est visible. À l'inverse, les échantillons à fort taux initial en CaCO_3 sont très poreux. Visuellement, on observe une porosité qui augmente avec la fraction initiale en CaCO_3 .

À noter pour cette méthode, les échantillons sont sous vide lors de leur passage dans le MEB et lors de la prise des photos, l'eau n'est donc probablement plus présente et les matériaux sont considérés comme secs.

Pour quantifier la porosité, la méthode se base sur la différence de contraste entre les pores et le polymère. Le programme rédigé et le traitement qui s'en suit permettent de déterminer une fraction en porosité ainsi qu'une distribution en taille des pores. Le protocole contient une première série d'étapes pour préparer le traitement : ajustement du contraste, sélection de la zone d'intérêt, conversion pixel/micron et seuillage à partir du contraste pour binariser la photo (soit polymère, soit pore). Si le contraste du pixel est inférieur au seuil, celui-ci appartiendra à un pore, sinon il appartiendra au polymère. Le ratio entre le nombre de pixels appartenant aux pores et le nombre total de pixels permet d'obtenir la fraction de surface en porosité. Ici, nous considérons les échantillons homogènes sur toute l'épaisseur et chaque plan contient la même fraction en porosité. Pour aller plus loin, il est possible de séparer les pores connectés entre eux des autres, de compter les pores isolés et de déterminer leurs tailles. Nous obtenons alors une distribution en nombre et il nous est possible de calculer le diamètre moyen en volume [117] à partir de l'Éq. 3.16. La Figure 3.28 présente toutes ces étapes et la Figure 3.26.b) (points verts) présente les résultats obtenus pour la porosité avec les incertitudes calculées à partir de l'écart-type. La porosité augmente, comme pour les valeurs précédentes, lorsque que la quantité initiale en CaCO_3 augmente et les valeurs obtenues sont très proches des valeurs théoriques. Pour les échantillons à 20 et 30%, nous confirmons les valeurs trouvées par la densité, c'est-à-dire que les matériaux sont poreux et à hauteur attendue. La mesure pour l'échantillon à 10% est plus proche de la valeur théorique que la mesure par la densité, idem pour l'échantillon à 5%. Les porosités mesurées sont plus importantes et cela peut s'expliquer par le fait que de l'eau devait être encore présente dans les mesures de densité et qu'elle ait comblé les pores. Au final, cela reste compliqué de donner une raison précise de ce qu'il se passe sur les fractions basses en CaCO_3 .

$$d_v = \frac{\sum_{i=1}^n d_i^4 N_i}{\sum_{i=1}^n d_i^3 N_i} \quad (3.16)$$

Nous déterminons, par la suite, le diamètre moyen en volume des particules de CaCO_3 , qui vaut $3,08 \mu\text{m}$, une valeur un peu différente de celle obtenue par DSL ($3,8 \mu\text{m}$). Lors du traitement d'images, les gros agrégats sont supprimés du comptage pour plus de précision sur la taille moyenne des pores et cela peut expliquer cette légère différence. Cette mesure sur le CaCO_3 est faite de manière à garder les mêmes paramètres expérimentaux que ceux du traitement pour la distribution en tailles des pores et ainsi pouvoir faire la comparaison entre les deux. Les résultats obtenus pour les différentes formulations sont cohérents car les valeurs des pores sont bien inférieures au diamètre moyen en volume obtenu pour les particules minérales.

À partir de l'hypothèse du séchage homogène (Éq. 3.14), nous calculons le taux de contraction théorique α pour chaque formulation. La quantité en eau diminue lorsque la

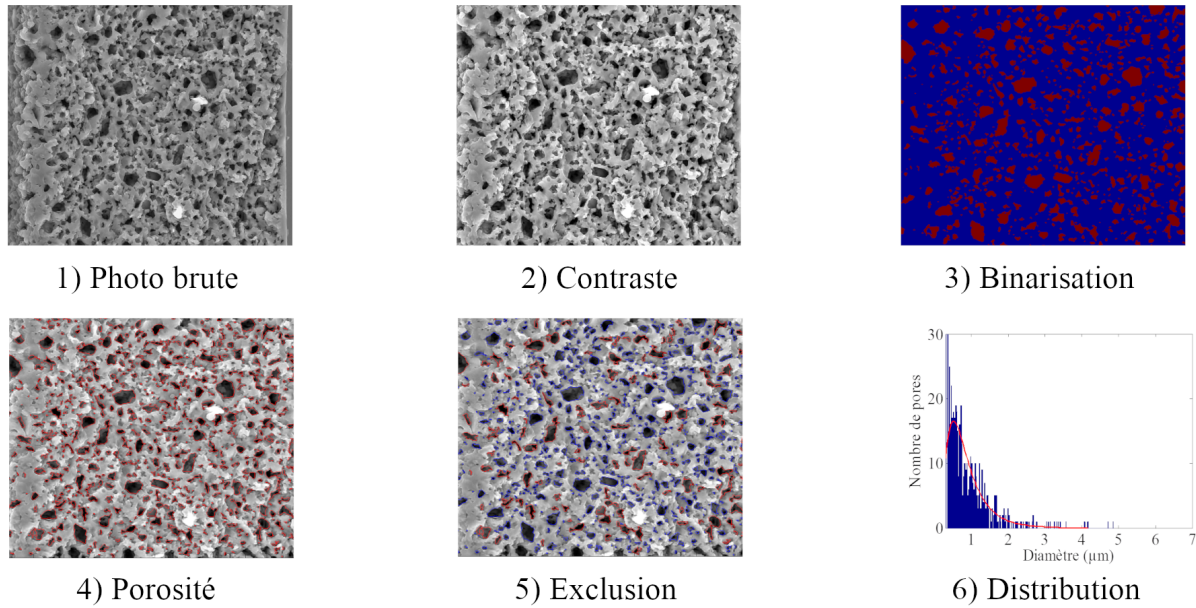


FIGURE 3.28 – Représentation des différentes étapes du programme réalisé sous Matlab pour un échantillon à 30% volumique en CaCO_3 .

quantité en CaCO_3 augmente et cela entraîne une diminution de α . Cependant, cette diminution est faible car la perte en eau est contrebalancée par le gain en CaCO_3 . Connaissant α et la taille initiale des particules minérales (3,08 μm), il est alors possible d'estimer une taille de pores en fonction des formulations (Tableau 3.3).

TABLE 3.3 – Diamètres moyens calculés pour les différents échantillons et diamètre théorique estimé à partir d'un taux de contraction α équivalent à un séchage homogène

Fraction CaCO_3 (%v)	5	10	20	30
Fraction eau (%v)	45,8	43,3	38,1	33,3
α (%v)	48,2	48,1	47,6	47,1
Diamètre théorique (μm)	2,47	2,48	2,48	2,49
Diamètre moyen calculé (μm)	$2,56 \pm 0,05$	$2,46 \pm 0,04$	$2,48 \pm 0,03$	$2,34 \pm 0,03$

Pour un séchage homogène, la valeur théorique du diamètre moyen oscille donc autour de 2,48 μm et une légère augmentation est observée lorsque la quantité en CaCO_3 augmente. Les valeurs expérimentales (Tableau 3.3) sont proches de cette valeur comme le montrent les résultats obtenus pour les échantillons à 10 et 20%. Les échantillons à 5 et 30% montrent des valeurs un peu éloignées de celles attendues. Pour le 30%, cela peut s'expliquer par le fait que les échantillons sont très poreux et qu'il est difficile d'isoler les pores les uns des autres alors que dans le 5%, étant donné qu'il y a très peu de pores, il est possible que la valeur ne soit pas très représentative de l'ensemble de l'échantillon.

Pour conclure cette partie, la caractérisation par le traitement d'images a permis de valider les premiers résultats obtenus par le traitement par la densité. Les échantillons sont bien poreux quelles que soit les formulations. Pour les échantillons à fractions basses, cette méthode est plus pertinente et permet d'avoir une valeur plus précise car l'eau n'est pas présente et n'a pas d'effet néfaste sur les mesures. Elle permet aussi de caractériser la porosité à l'échelle microscopique en déterminant avec précision la taille des pores et en validant le fait qu'ils ne sont pas collapsés. Nous pouvons considérer l'hypothèse du séchage homogène comme étant une hypothèse sérieuse. Les travaux du Chapitre 4 seront là pour compléter ces résultats et valider ou non cette hypothèse.

3.2.3 Mise en forme avancée des matériaux poreux obtenus par dissolution de CaCO_3

Les échantillons massiques étant réalisés et présentant de bonnes propriétés acoustiques, nous décidons de synthétiser des particules allant du millimètre à la centaine de microns. Dans cette partie, nous présentons quatre techniques différentes : une par émulsification manuelle, une à l'aide d'un montage millifluidique, une autre à l'aide d'un montage microfluidique et, la dernière, par une technique de moulage. Pour les montages milli-microfluidiques, nous étudions les effets de la viscosité et de la tension de surface sur les écoulements, en s'appuyant sur de nombreux travaux déjà réalisés. La fragmentation des écoulements est dominée par les nombres capillaires des phases dispersante et à disperser. Pour la synthèse à partir du montage microfluidique, nous présentons les résultats obtenus pour deux phases dispersantes : une huile silicone et une huile fluorée. Ces choix sont dictés par la nature des montages réalisés et par la récolte des particules. Les puces réalisées par collage gradient sont étudiées avec l'huile silicone alors que les puces collées par traitement plasma et traitées avec des fluorosilanes sont étudiées avec de l'huile fluorée. La difficulté de récolte des particules dans l'huile silicone nous a poussés à passer sur les montages avec l'huile fluorée. Les densités de l'huile silicone et de l'eau étant proches, il était difficile de récupérer les particules dans l'eau. L'huile fluorée étant bien plus dense que l'eau, son utilisation facilite la récupération.

3.2.3.1 Émulsification manuelle

L'idée consiste à mélanger vigoureusement deux phases non miscibles et à stabiliser, dans le temps, l'ensemble à l'aide de tensioactifs. Nous avons synthétisé, dans cette partie, le CaCO_3 par précipitation (Annexe 1). Nous synthétisons les particules poreuses à partir de la même résine (3.1.1.1) et avec des particules de CaCO_3 synthétisées et dispersées à l'aide du PSS. On place ce mélange avec une huile fluorée (Fluorinert FC-40) dans un bécher, sous forte agitation magnétique, et en présence d'un tensioactif de la marque Krytox (commercialisé par Dupont). Le tout passe sous une lampe UV, le polymère est réticulé et l'émulsion finale est ensuite récupérée. Les gouttes sont maintenant solides. Nous les rinçons plusieurs fois à l'eau pure pour éliminer l'huile, nous les plaçons dans un bain d'acide chlorhydrique pour dissoudre le CaCO_3 et nous les faisons sécher. La Figure 3.29 présente les particules obtenues ainsi qu'une image de leur structure interne avant et après dissolution du CaCO_3 . La porosité est présente en surface et à l'intérieur des particules. Cette technique a l'avantage de pouvoir réaliser rapidement et en grande

quantité des particules poreuses même si celles-ci présentent une distribution en taille très large qui n'est pas envisageable pour notre objectif acoustique. Pour pallier à ce problème de dispersité, nous décidons d'étudier des techniques à partir de montages milli- ou microfluidiques qui permettent d'obtenir des particules monodisperses.

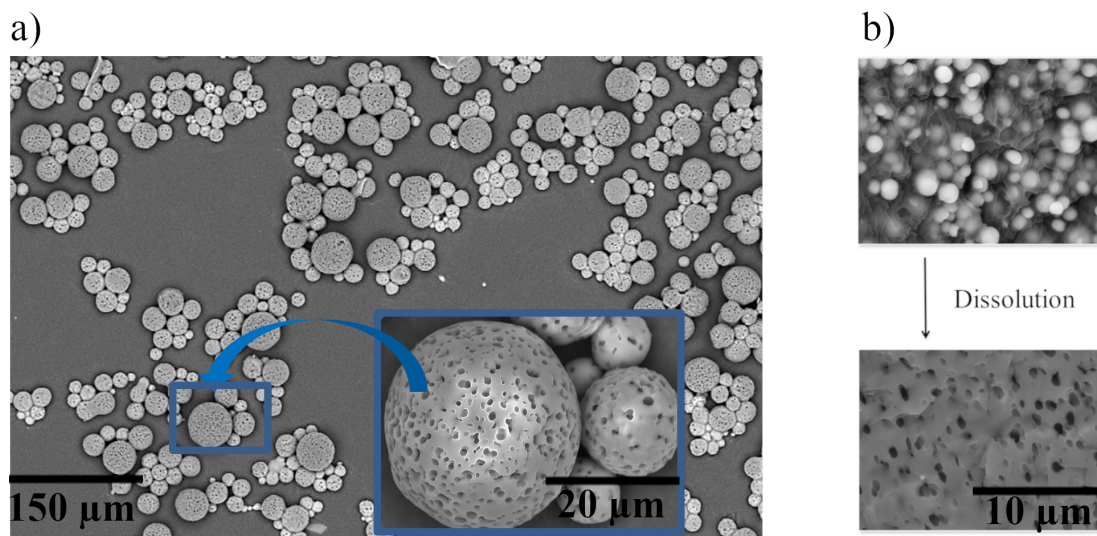


FIGURE 3.29 – a) Particules poreuses synthétisées par émulsification manuelle b) Intérieur d'une particule avant et après dissolution du CaCO_3

3.2.3.2 Particules poreuses obtenues à l'aide du montage milli-fluidique

Nous nous intéressons, maintenant, à la synthèse de particules poreuses à l'aide du montage millifluidique décrit précédemment (Figure 3.5).

Le premier test réalisé a consisté à synthétiser des billes poreuses de tailles proches du millimètre, sans présence d'eau dans la formulation de départ et avec très peu de CaCO_3 (environ 3%v) de taille importante (proche de 50 µm en moyenne). Nous voulons voir si le mode de synthèse est viable pour synthétiser des particules poreuses. Le mélange est placé dans une cartouche à la verticale et maintenu sous agitation magnétique pour éviter la sédimentation. Dans cette expérience, le nombre capillaire de la phase continue est proche de 0,5 car nous utilisons une huile visqueuse (1500 mPa.s) ce qui permet de former un train de gouttes sphériques stable dans le tube. Celui-ci est polymérisé sous une lampe UV, nous récoltons les particules solides contenant le CaCO_3 puis les plongeons dans un bain de HCl et, finalement, les caractérisons au microscope optique et au MEB. Les particules obtenues ont une taille moyenne de $1,6 \pm 0,2$ mm à la toute fin de la synthèse. D'après les photos obtenues en microscopie (Figure 3.30), les billes sont de plus en plus transparentes lorsque que le temps dans le bain d'acide augmente et la dissolution du CaCO_3 se fait de façon progressive de la surface vers le cœur des particules. Le taux de particules minérales dissoutes est proportionnel à la concentration en acide et au temps passé dedans. Après un jour de dissolution, l'acide a pénétré complètement dans la bille et la porosité est

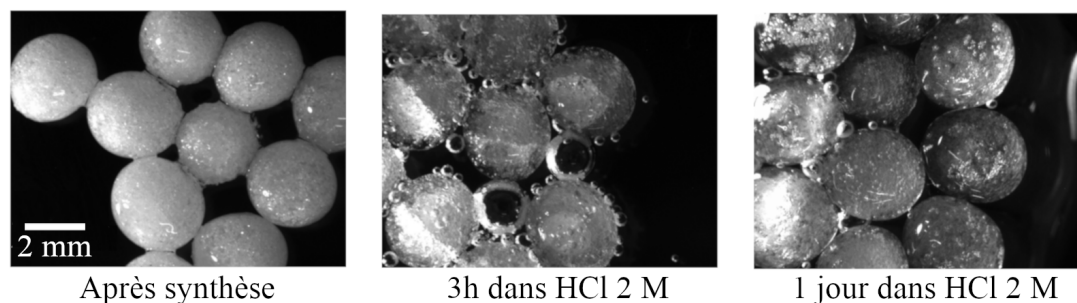


FIGURE 3.30 – Particules synthétisées à partir de la méthode « co-flow » et par la voie avec le CaCO_3 , observées au microscope optique. Les trois photos représentent l'avancée de la dissolution.

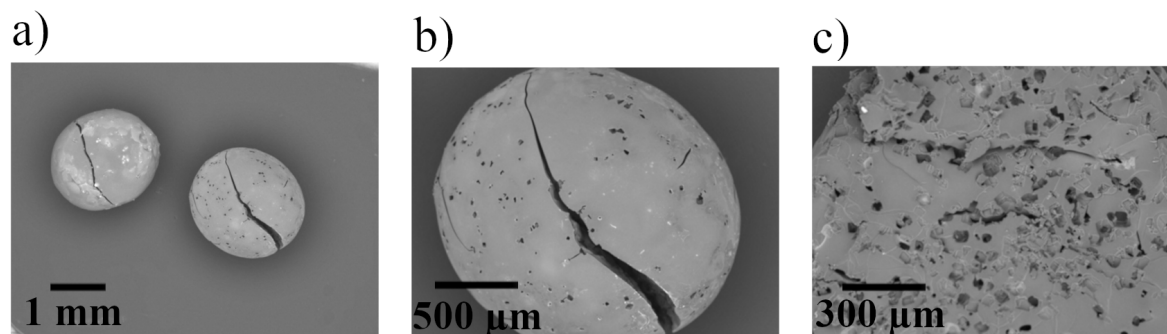


FIGURE 3.31 – Particules synthétisées à partir de la méthode en « co-flow » et par la voie avec le CaCO_3 , observées au MEB. a) Une particule dissoute et une non dissoute. b) Particule poreuse obtenue. c) Porosité à l'intérieur de la particule.

comblée. Les photos prises au MEB (Figure 3.31) nous renseignent sur la présence ou non de porosité dans l'échantillon final. Sur la première photo, la différence entre une particule contenant encore du CaCO_3 et une où la dissolution est totale est visible (présence ou non de particules blanches). À partir de la troisième photo, il est possible d'estimer la taille caractéristique de la porosité, qui est proche des $50\text{ }\mu\text{m}$ et qui correspond à la taille initiale des particules de CaCO_3 . Ce premier test a permis de confirmer que la voie de synthèse étudiée est applicable à une mise en forme de billes de petites tailles. Le CaCO_3 utilisé ici était de grande taille mais, par la suite, nous utilisons les particules commerciales vendues par Reverté avec une taille moyenne de $3\text{ }\mu\text{m}$ présentées en début de section (3.2.1.2).

Nous réalisons de nouvelles synthèses pour réduire la taille des particules finales et augmenter la quantité en CaCO_3 (20%v). Nous synthétisons plusieurs séries de particules avec des tailles allant de 600 à $100\text{ }\mu\text{m}$, en réduisant le diamètre des tubes du montage. La première synthèse réalisée correspond aux plus grosses particules avec des débits des phases de l'ordre de $130\text{ }\mu\text{L/min}$ pour l'huile et $50\text{ }\mu\text{L/min}$ pour le mélange contenant le polymère. La vitesse de production est d'environ 10 particules/s et nous obtenons $40\,000$ particules au total, que nous observons en microscopie champ sombre et au MEB (Figure 3.32). Après traitement d'images, nous obtenons une taille moyenne de $575 \pm$

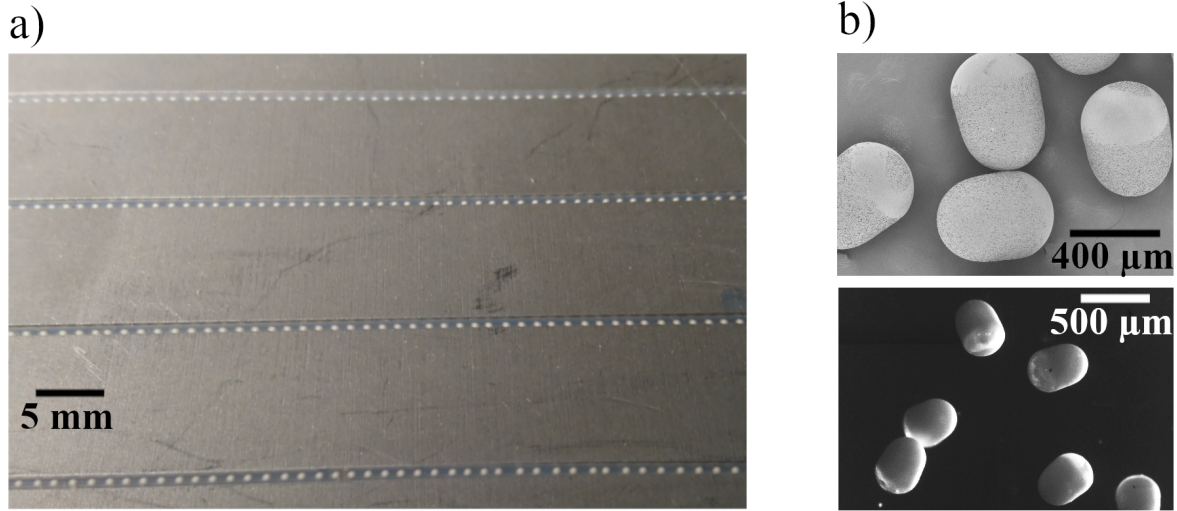


FIGURE 3.32 – a) Prise de vue de la synthèse de particules contenant du CaCO_3 avec le montage millifluidique « co-flow ». b) Particules poreuses obtenues, observées au MEB et en champ sombre.

25 μm de long. Les particules obtenues sont poreuses et présentent une forme ovale due à la déformation des gouttes lors de la synthèse. Nous estimons la valeur du nombre capillaire de la phase continue (Éq. 3.17), qui vaut 10^{-3} . Cette valeur est inférieure au 10^{-2} requis pour la formation de gouttes sphériques [109]. Cette différence de nombre capillaire entre les deux premières expériences s'explique par le changement de viscosité de la phase continue.

$$Ca_{\text{huile}} = \frac{Q_{\text{huile}} \mu_{\text{huile}}}{\pi R_{\text{montage}}^2 \gamma_{\text{huile}}} \quad (3.17)$$

La deuxième synthèse correspond à des particules avec des tailles approchant 150 μm de diamètre. Nous les observons en microscopie optique juste après la synthèse et au MEB une fois séchées pour estimer leur taille caractéristique (Figure 3.33). La vitesse de production est de 80 particules/s pour un total de 600 000. Les particules humides possèdent un diamètre moyen de 195 ± 10 μm alors que sèches elles possèdent un diamètre de 146 ± 5 μm. Les particules observent une perte de volume d'environ 58% lors du séchage, qui est supérieur à la quantité initiale en eau dans les formulations (38%v). Cette différence s'explique par le fait que les particules sont conservées dans l'eau après la synthèse et qu'elles s'imbibent. Les particules finales sont sphériques, monodisperses et présentent une porosité. Cela s'explique par une augmentation de Ca_{huile} qui est due à une augmentation de la vitesse d'écoulement obtenue par le changement de taille du montage. Nous obtenons une valeur de Ca_{huile} de l'ordre de 10^{-2} .

Pour conclure, la synthèse par la voie de la dissolution de CaCO_3 et avec le montage millifluidique fonctionne et permet de former des particules poreuses de tailles variables et monodisperses, avec des taux de production importants. Comme pour les mousses, pour les grosses particules, la présence en grande quantité du CaCO_3 entraîne des déformations, qu'il est possible d'éviter en augmentant le nombre capillaire Ca_{huile} en modifiant

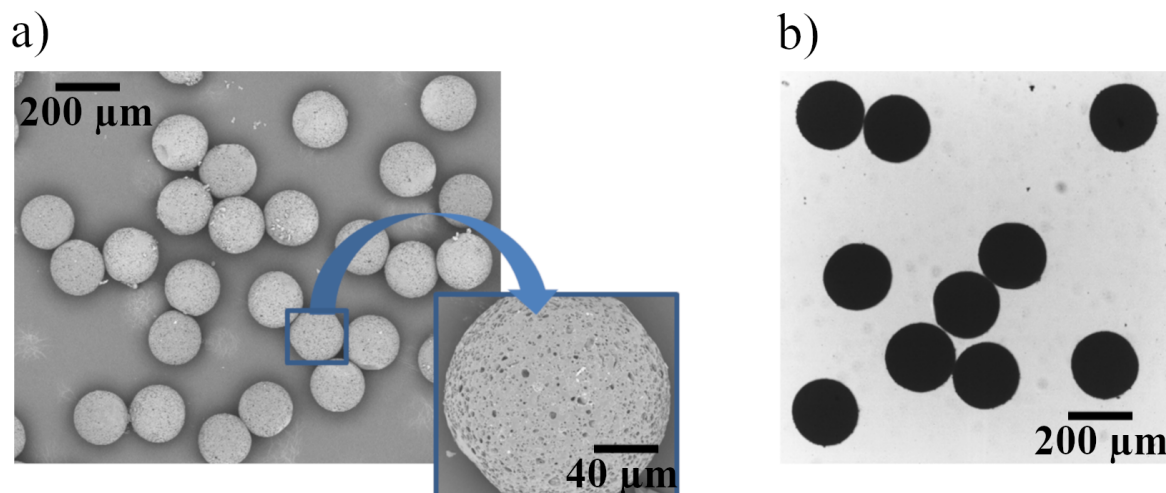


FIGURE 3.33 – a) Particules poreuses observées au MEB. b) Particules observées en microscopie optique après synthèse.

la viscosité. Ici, il est plus facile de contrôler la porosité, il suffit de changer la quantité initiale en CaCO_3 et sa taille. Le point négatif de cette synthèse réside dans la photopolymérisation, qui peut s'avérer délicate si on veut faire des échantillons très poreux et avec une taille supérieure au millimètre. Dans les cas présentés, les tailles ne dépassant pas 600 μm, la photopolymérisation se passe sans difficulté, en suivant les paramètres définis dans le Chapitre 2. Pour finir, la synthèse par dissolution de CaCO_3 est plus facile à mettre en œuvre que celle des mousses solides et présentent peu d'inconvénients dans la gamme des particules micrométriques, ce qui en fait notre synthèse de référence.

3.2.3.3 Particules poreuses obtenus à l'aide des montages microfluidiques avec une phase continue à base d'huile silicone

Nous nous intéressons maintenant à la synthèse de particules poreuses à l'aide de montages microfluidiques. Il s'agit d'une puce réalisée à partir d'un timbre en PDMS, contenant le motif, que l'on vient coller sur une base à partir de la méthode présentée Partie 3.1.3.1. Une zone en serpentin à la fin de la puce permet une photopolymérisation *in-situ* et un temps de séjour suffisant pour une réticulation complète (Figure 3.34).

Nous commençons par la synthèse de particules poreuses à l'aide d'une puce microfluidique hydrophobe, réalisée par collage gradient, et d'huile silicone comme phase continue. La petite taille des canaux microfluidiques nous permet d'atteindre des valeurs de Ca_{huile} proche de 0,1 et ainsi d'obtenir des gouttes sphériques. Nous étudions les diagrammes d'écoulement pour des formulations avec et sans CaCO_3 et nous faisons varier la viscosité de la phase continue ainsi que la tension de surface.

Nous réalisons un premier test avec de l'huile silicone de 10 mPa.s et sans CaCO_3 . Nous observons que le diamètre diminue lorsque le ratio entre Q_e et Q_i augmente, ce qui est conforme aux travaux de C. Serra et al. [118]. Ces variations s'expliquent par le ratio entre les nombres capillaires de la phase continue et de la phase dispersée, plus il est important, plus le rayon des gouttes sera petit. Ainsi, en augmentant la viscosité ou le

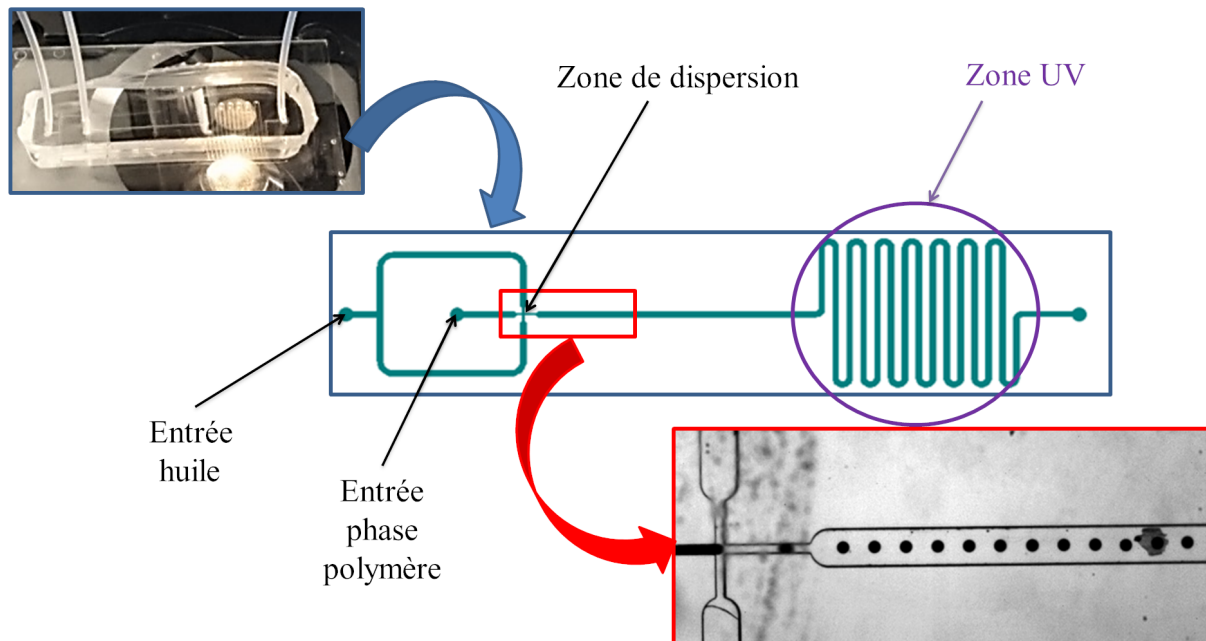


FIGURE 3.34 – Présentation de la puce microfluidique utilisée pour la synthèse par dissolution de CaCO_3

débit de la phase huile, on peut rapidement diminuer la taille des particules finales. Dans cette expérience, la viscosité de la phase à disperser est basse, ce qui induit un nombre capillaire bas et donc un ratio important, nous obtenons des petites particules pour des débits faibles et équivalents.

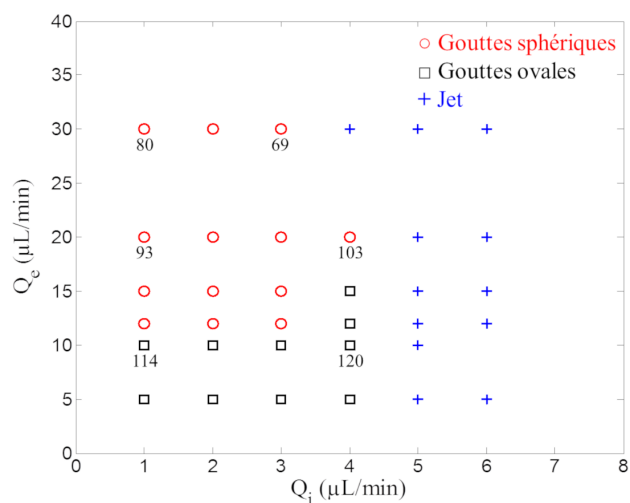


FIGURE 3.35 – Diagramme d'écoulement réalisé avec une formulation sans CaCO_3 (débit Q_i) et avec une huile silicone (débit Q_e). Les diamètres des gouttes sont notés en dessous des points expérimentaux et sont en μm .

Par la suite, nous étudions de nouveau les écoulements mais en rajoutant du CaCO_3 dans la phase polymère (10 g/L), ce qui entraîne une légère augmentation de la viscosité et donc une diminution du ratio des nombres capillaires. Il faut un ratio entre les débits un peu plus important pour obtenir des gouttes plus petites et sphériques ou alors il faut augmenter la viscosité de la phase continue [118]. Le premier diagramme correspond à la même huile silicone que l'étude précédente sans CaCO_3 et nous observons qu'il faut un ratio des débits plus important pour obtenir les gouttes sphériques (Figure 3.36.a)

Nous augmentons ensuite la viscosité de l'huile silicone et observons son effet sur les diagrammes. Les deux tests sont réalisés avec un mélange entre deux huiles silicones : une avec une viscosité de 10 mPa.s et l'autre avec une viscosité de 500 mPa.s. Le graphique b) correspond à un mélange à 80% massique en 10 mPa.s et 20% massique en 500 mPa.s alors que le graphique c) correspond à un mélange 50/50 qui possède la plus grande viscosité. Nous observons une diminution de la taille des gouttes pour des ratios de débits plus faibles à mesure que la viscosité augmente, le ratio des nombres capillaires augmente. Il convient donc d'augmenter la viscosité de la phase huile pour disperser la phase contenant le polymère et le CaCO_3 à des débits bas et similaires.

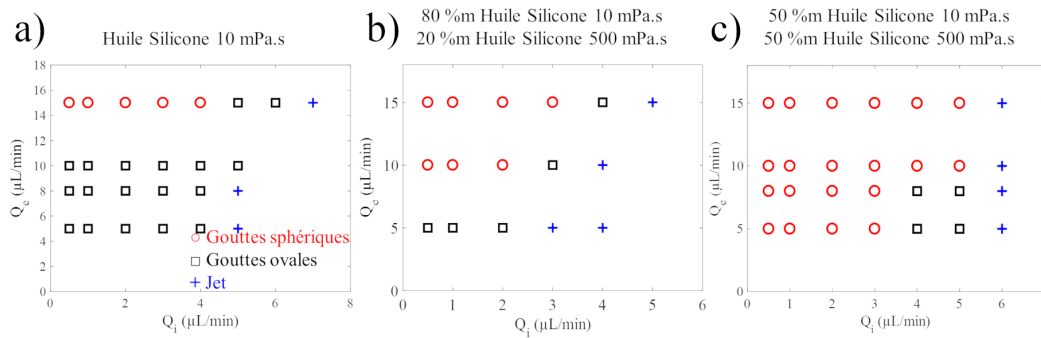


FIGURE 3.36 – Diagrammes d'écoulement réalisés avec une formulation avec CaCO_3 (10 g/L) et avec des huiles silicones de viscosités différentes.

Nous étudions maintenant l'effet d'un tensioactif sur l'écoulement. Pour un mélange 50/50 en masse entre les huiles silicones à 10 mPa.s et 500 mPa.s, nous ajoutons 0,5% m d'un alkyl polyether de la marque silube appelé J208-812 [119,120]. La Figure 3.37 présente le diagramme d'écoulement avec le silube c) et les résultats obtenus pour l'étude de la coalescence avec b) et sans tensioactif a). D'après les travaux de Guillot et al. [121], une diminution de la tension de surface entraîne une restriction de la zone d'obtention des gouttes sphériques en terme de débits. En effet, une diminution de γ et une valeur haute du débit entraînent une augmentation trop importante de Ca et un jet stable se forme. Dans notre cas, nous observons une stabilisation des gouttes plus importante et, effectivement, une diminution des débits pour la formation des gouttes sphériques (Comparaison avec Figure 3.36.c)) mais qui reste acceptable.

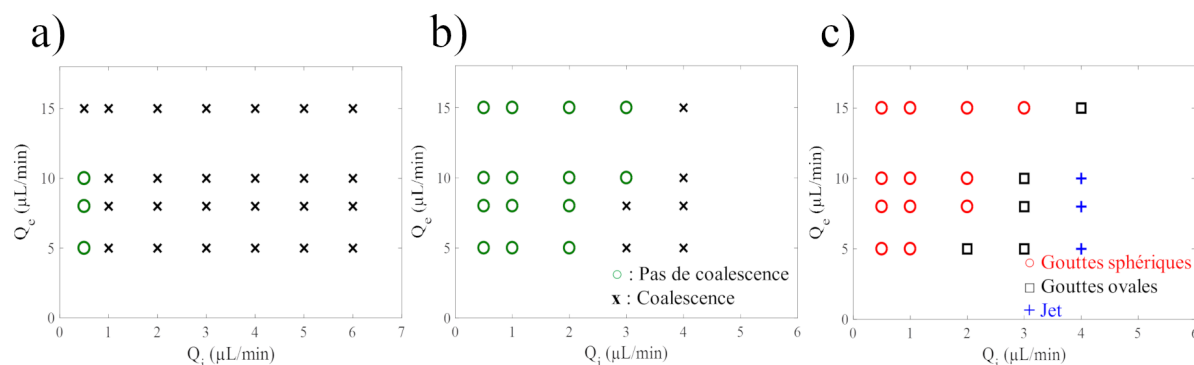


FIGURE 3.37 – Diagrammes de coalescence pour une formulation avec CaCO_3 et pour un mélange d'huiles silicones 50/50 : a) sans tensioactif b) avec un tensioactif, le silube, à 0,5% massique. c) Diagramme d'écoulement pour le test avec le silube.

3.2.3.4 Particules poreuses obtenues à l'aide des montages microfluidiques avec une phase continue à base d'huile fluorée

Pour rendre les puces fluorophiles nous réalisons un collage plasma suivi d'un traitement avec un fluorosilane (Aquapel). La silanisation doit suivre un protocole bien défini pour éviter des désagréments lors de la synthèse tels que des dépôts dans les canaux ou bien le mouillage de la phase polymère sur les parois. Le composé réagissant fortement à l'humidité, nous saturons la puce en argon avant de le déposer. Nous injectons ensuite le composé dans les canaux de la puce à l'aide d'une seringue, nous le laissons agir pendant 10 minutes tout en le recyclant souvent en rinçant avec de l'huile fluorée (FC-40) et en le réinjectant. La dernière étape consiste à rincer à l'huile fluorée pour évacuer les résidus et à mettre la puce au four pendant 20 minutes pour évaporer les restes de solvant et favoriser la structuration du revêtement.

Une fois les puces faites, nous réalisons les mêmes tests que pour les huiles silicones : sans CaCO_3 , avec des huiles de viscosités différentes et avec un tensioactif. La taille des puces étant identiques, nous travaillons pour des nombres capillaires proches de 0,1 et donc nous pouvons former des gouttes sphériques pour des gammes de débits acceptables. Le premier test correspond à une puce fluorophile avec de l'huile FC-40 qui permet de disperser un mélange équimassique entre du PEG-DA et de l'eau. Nous faisons varier les débits en huile et en mélange polymère pour observer les différentes zones avec la formation de gouttes sphériques et de taille proche du canal où la dispersion s'effectue, et la formation de gouttes ovales de taille plus grande que celle du canal, formation d'un jet.

La Figure 3.38 présente les diamètres obtenus ainsi que la zone préférentielle pour obtenir des gouttes monodisperses et de taille proche de la centaine de microns. Ici, nous travaillons avec une huile de plus faible viscosité (5 mPa.s) que celle étudiée dans la section précédente, ce qui induit un ratio de débits plus important pour atteindre le ratio de nombres capillaires nécessaire [118]. Nous remarquons toujours que plus on augmente le ratio entre les débits, plus on diminue la taille des gouttes et donc la taille des particules finales. Ce premier test permet de confirmer la faisabilité du montage microfluidique avec l'huile fluorée car la zone de formation de gouttes sphériques est large et atteignable (entre

0 et 10 $\mu\text{L}/\text{min}$ pour le polymère, et entre 15 et 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ pour l'huile). Nous obtenons des taux de production allant de 30 à 500 gouttes/s, suivant les débits.

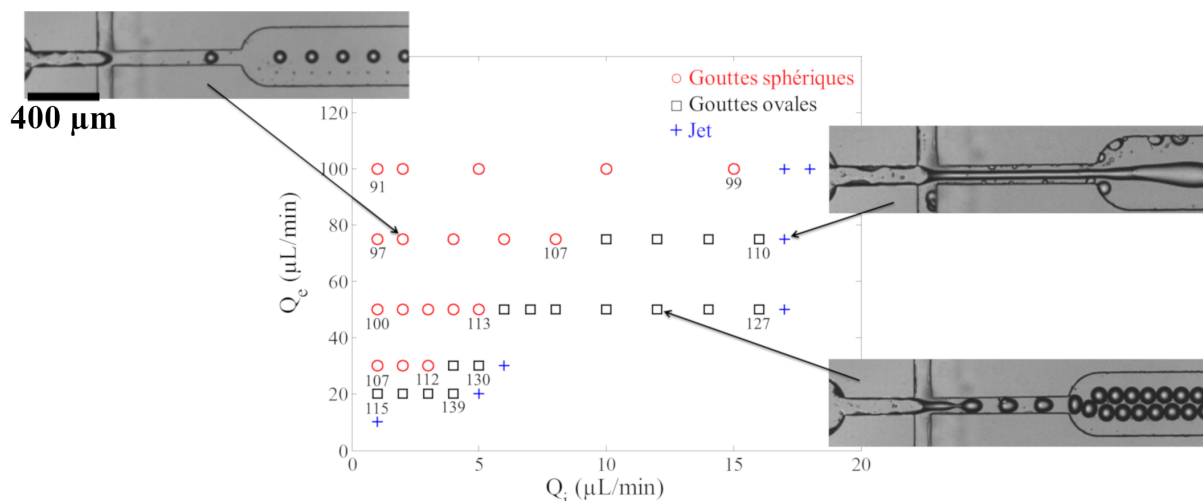


FIGURE 3.38 – Diagramme d'écoulement réalisé avec une formulation sans CaCO_3 (débit Q_i) et avec une huile fluorée FC-40 (débit Q_e). Les diamètres des gouttes sont notés en dessous des points expérimentaux et sont en μm .

Nous étudions maintenant la formation de gouttes de polymère contenant du CaCO_3 à l'aide d'un mélange d'huiles fluorées avec 40% massique de FC-40 et 60% massique d'une huile de la marque IKV avec une viscosité de 150 mPa.s (Figure 3.39). Nous obtenons également une zone de formation de gouttes sphériques plus grande lorsqu'on augmente la viscosité en comparaison avec le test réalisé avec la FC-40 et un mélange sans CaCO_3 . Nous obtenons les mêmes évolutions que celles observées avec l'huile silicone et elles sont en adéquation avec les différentes recherches déjà effectuées [109, 118, 122].

Nous étudions maintenant la dispersion de notre phase polymère avec le CaCO_3 dans les huiles fluorées, stabilisées par tensioactif. Le Krytox présenté dans le Partie 3.2.3.1 ne nous donnant pas entière satisfaction, nous recherchons un nouveau tensioactif et pour cela nous réalisons différents tests d'émulsions manuelles avec 3 fluorosurfactants : le Zonyl FSO (DuPont), le Masurf FS-2800 (Pilot Chemicals) et le Pico-Surf 1 (Sphere Fluidics) (Figure 3.40). Ces trois tensioactifs étaient les seuls disponibles dans notre laboratoire au moment de l'étude. Les deux premiers tests ne présentent pas de bons résultats, le CaCO_3 se sépare du reste et on observe la formation de gouttes d'huile dans la phase polymère. Ces tensioactifs ne sont pas un bon choix car ils permettent la dispersion d'huile dans l'eau alors que nous voulons l'inverse. Le dernier essai avec le Pico-Surf 1 présente des gouttes de notre phase polymère dans l'huile fluorée avec une taille caractéristique comprise entre 50 et 100 μm , ce qui est parfait pour notre synthèse à l'aide du montage microfluidique. De plus, l'émulsion reste stable pendant un temps long (65 heures) supérieur au temps de synthèse des particules poreuses. Nous étudions maintenant les diagrammes d'écoulement et de coalescence avec de l'huile FC-40 contenant 1% de Pico-Surf 1. Celui-ci étant vendu dilué dans la FC-40, nous utilisons ce mélange tel quel et nous ne n'augmentons pas la viscosité du milieu avec un autre huile. La Figure 3.41 montre que l'utilisation du Pico-surf 1 empêche la coalescence pour une large gamme de débits tout en conservant une

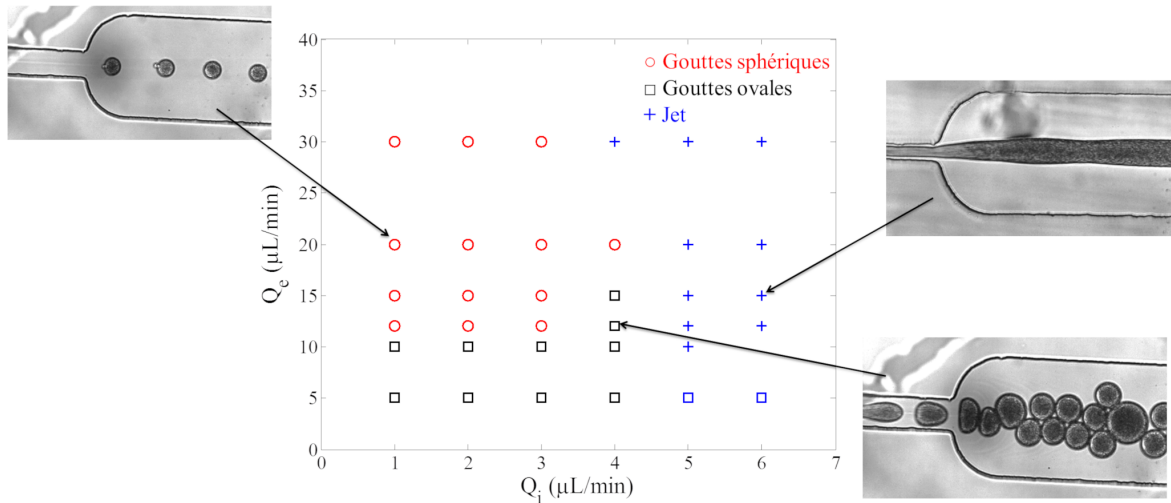


FIGURE 3.39 – Diagramme d'écoulement réalisé avec une formulation avec CaCO_3 (10 g/L) et avec un mélange d'huiles fluorées.

zone de formation de gouttes sphériques raisonnable (jusqu'à 2 $\mu\text{L}/\text{min}$ pour le polymère et supérieur à 45 $\mu\text{L}/\text{min}$ pour l'huile). Cette zone est restreinte et se situe vers des débits importants à cause de l'utilisation du tensioactif [121] et car l'utilisation seule de la FC-40 entraîne une viscosité de l'huile plus basse que celle étudiée dans la Figure 3.39.

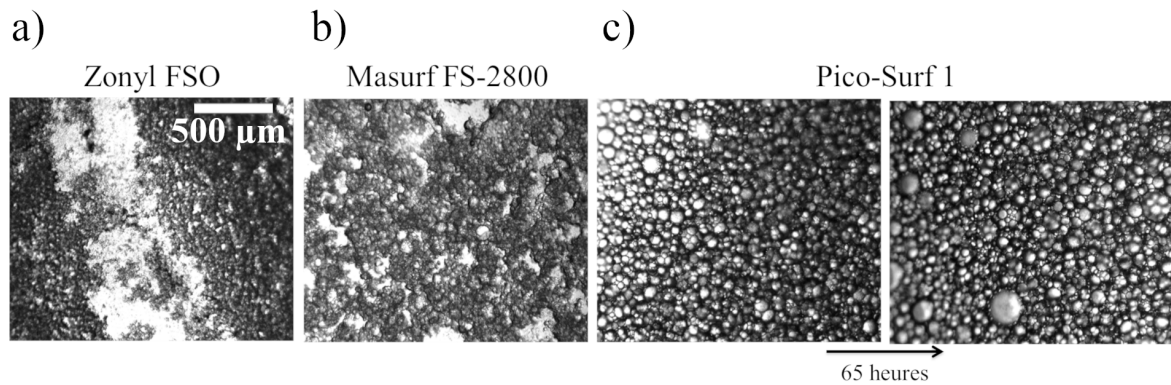


FIGURE 3.40 – Émulsions de la phase contenant le PEG-DA dans de l'huile FC-40 avec a) du Zonyl FSO, b) du Masurf FS-2800 et c) du Pico-Surf 1. La Figure c) représente également la stabilité dans le temps de l'émulsion.

Nous utilisons donc le mélange FC-40 + 1%_m Pico-surf 1 pour disperser notre phase polymère et fabriquer des particules poreuses sphériques. Nous réalisons un dernier test à partir de trois formulations contenant 10% en masse de CaCO_3 et du PEG-DA possédant des masses molaires de 250, 575 et 700 g/mol. Dans les différents cas, les débits se situent dans la zone de formation de gouttes sphériques. Nous polymérisons le train de gouttes sous une lampe UV puis nous récoltons les particules, les rinçons, les plongeons dans l'acide et les séchons. Les particules poreuses sont finalement observées au MEB (Figure 3.42).

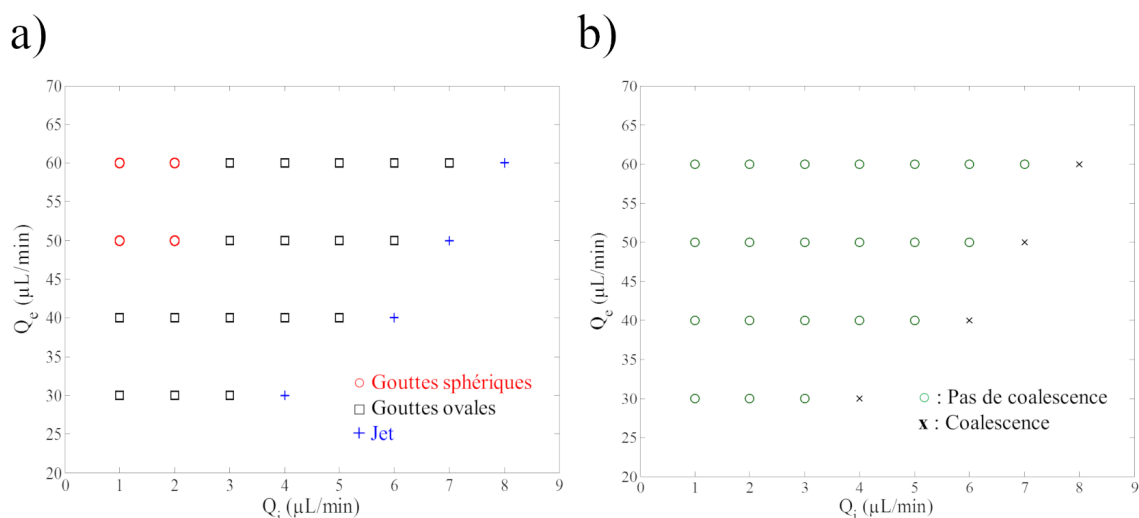


FIGURE 3.41 – Diagrammes d'écoulement (a) et de coalescence (b) réalisées avec de l'huile FC-40 contenant 1‰ de Pico-surf 1.

Nous synthétisons environ 15 000 particules avec un taux de production de 60 particules/s pour chaque formulation. Les trois séries présentent une porosité surfacique. Les matériaux réalisés avec un oligomère de masse molaire supérieure ou égale à 575 g/mol présentent une porosité à l'intérieur des particules alors que le matériau réalisé à base du PEG-DA 250 non. Le réseau polymérique du 250 g/mol est plus resserré et présente une proportion plus importante en chaînes carbonées ce qui lui confère un caractère hydrophobe et empêche la diffusion de l'acide à travers [123].

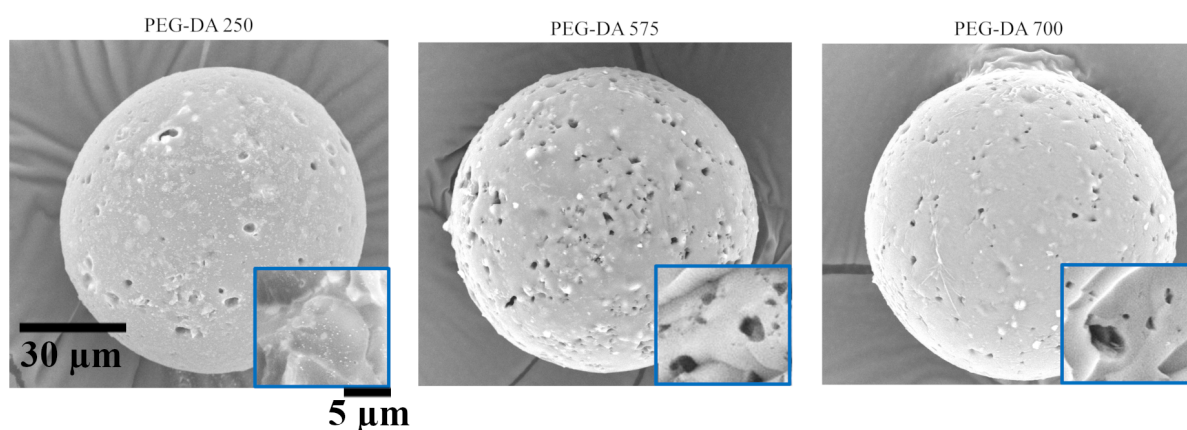


FIGURE 3.42 – Particules et porosités obtenues à l'aide du montage microfluidique et d'une dispersion avec l'huile FC-40 et le Pico-surf 1. L'oligomère utilisé présente trois masses molaires différentes : 250, 575, 700 g/mol. Les zooms sur chaque photo montrent la porosité à l'intérieur des particules.

Les particules obtenues pour le PEG-DA 250 ont une taille de $76 \pm 5 \mu\text{m}$, celles avec

le PEG-DA 575 ont une taille de $95 \pm 7 \mu\text{m}$ et celles avec le PEG-DA 700 ont une taille de $102 \pm 9 \mu\text{m}$. Les particules obtenues sont monodisperses, les pourcentages de variation des diamètres des particules sont de l'ordre de 10%.

Les trois études précédentes sur la viscosité, la tension de surface et la longueur de chaîne de l'oligomère nous permettent de définir un protocole précis et la formulation la plus adéquate pour arriver à notre objectif principal qui est de synthétiser des microparticules poreuses monodisperses en grande quantité. Nous utilisons donc une puce microfluidique fluorophile et de l'huile fluorée FC-40 contenant 1% en masse de Pico-surf 1 pour disperser notre phase polymère avec du CaCO_3 et pour atteindre des taux de production allant de 50 à plusieurs centaines de particules à la seconde.

Nous réalisons, pour finir, une synthèse de microparticules contenant 20% volumique de CaCO_3 qui correspond à la synthèse optimale pour les études acoustiques. Nous travaillons à des débits de $70 \mu\text{L}/\text{min}$ pour l'huile FC-40 avec le tensioactif et $5 \mu\text{L}/\text{min}$ pour la phase polymère (700 g/mol) avec le CaCO_3 . Nous produisons près de 1,5 millions de particules en 5 heures avec un diamètre moyen de $83 \pm 15 \mu\text{m}$, après dissolution et séchage. La Figure 3.43 présente les particules obtenues ainsi que leur distribution en

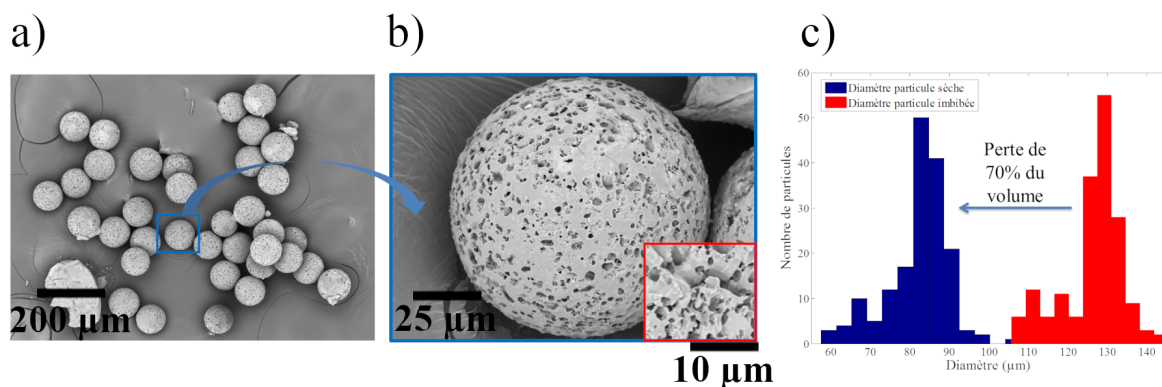


FIGURE 3.43 – a) Particules finales obtenues contenant 20% de porosité. b) Observation d'une particule poreuse et zoom sur la porosité à l'intérieur de la particule. c) Distribution en tailles des particules après dissolution et après séchage.

taille. On remarque que les particules perdent 70% de leur volume lors du séchage alors que la quantité initiale en eau dans la formulation est de 38%, ce qui induit qu'elles se gonflent en eau lors de la dissolution et du rinçage.

Pour conclure, la synthèse à partir de la dissolution de CaCO_3 présente des résultats très satisfaisant ce qui en fait notre méthode de choix pour les études acoustiques car nous sommes capable de synthétiser des particules monodisperses, poreuses à 20% et en grande quantité (plusieurs millions en quelques heures). Nous pouvons réaliser un millilitre de particules en quelques heures, ce qui est suffisant pour réaliser nos tests acoustiques. Cette synthèse permet également une flexibilité sur la taille des particules et leurs formes en jouant sur la viscosité et la tension de surface des deux phases en présence lors de l'émulsion. Le dernier point intéressant de cette synthèse concerne la dissolution du CaCO_3 qui s'avère impossible pour les plus petites chaînes de PEG-DA. En créant un réseau percolé de particules de CaCO_3 , il serait alors possible de créer un matériau

hydrophobe avec une porosité ouverte et connectée.

3.2.3.5 Matériaux poreux obtenus par une technique de moulage

Grâce à l'aide d'Alexandre Khaldi, nous avons réalisé des matériaux poreux de tailles et de formes différentes à l'aide d'une technique de moulage. Nous créons tout d'abord un moule en PDMS par une méthode de photolithographie douce, déjà évoquée précédemment, puis nous plaçons notre formulation dans le moule créé, nous polymérisons et nous récupérons les objets (Figure 3.44). Ceux-ci subissent le même traitement, à savoir la dissolution du CaCO_3 , le rinçage et le séchage. Pour ce montage, la mouillabilité de la formulation pose problème car nous voulons insérer un mélange aqueux dans des cavités hydrophobes. La méthode pour obtenir des objets bien résolus consiste à silaniser avec un acrylate la surface du verre permettant la récolte et à dégazer le moule en PDMS avant l'insertion de la formulation. Lors de l'étalement de la formulation, celle-ci ne remplit pas l'intégralité et il se crée une dépression entre le PDMS dégazé et la cavité, ce qui aspire le mélange à l'intérieur des trous. Pour la silanisation de la lame de verre, nous utilisons le 3-triméthoxysilyl Propylacrylate que nous appliquons selon le protocole présenté dans la thèse de Jérémy Decock [123].

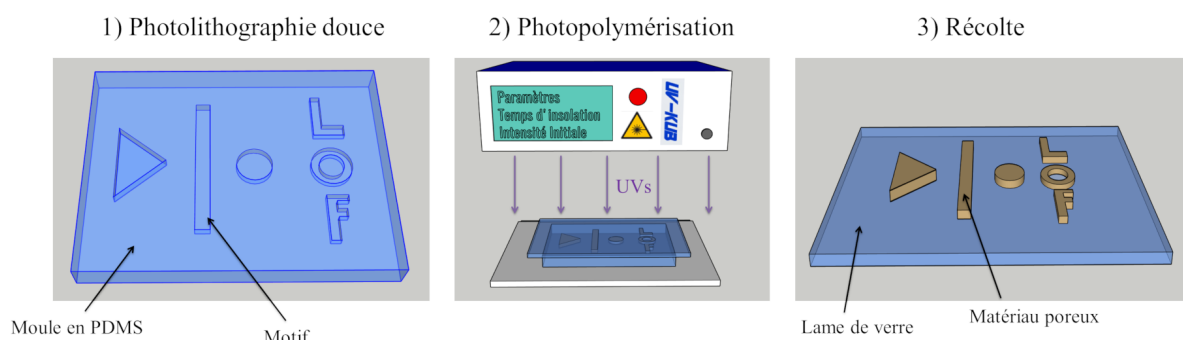


FIGURE 3.44 – Vue 3D des différentes étapes de la technique de moulage : Création du moule, photopolymérisation de la formulation, récolte des matériaux poreux après dissolution et séchage.

Nous réalisons deux synthèses différentes : une sans CaCO_3 et pour des formes cylindriques, une autre avec du CaCO_3 et pour des formes variées. Pour la synthèse sans CaCO_3 , nous obtenons des cylindres identiques non poreux d'une hauteur de $150\ \mu\text{m}$ et d'un diamètre de $400\ \mu\text{m}$ pour un taux de production de 3 500 particules par lame de verre (Figure 3.45). Pour la synthèse avec CaCO_3 , nous fabriquons de nouveau des cylindres mais également des objets triangulaires, des cubes, des pavés droits et même le logo de notre laboratoire, tous poreux. Une fois la polymérisation réalisée nous plongeons les échantillons dans un bain d'acide chlorhydrique, nous les séchons et nous les observons au MEB (Figure 3.46). Les taux de productions sont équivalents à celui de la formulation sans CaCO_3 , c'est-à-dire plus de 3 000 particules par lame de verre. L'étude par MEB nous permet de confirmer la présence de la porosité.

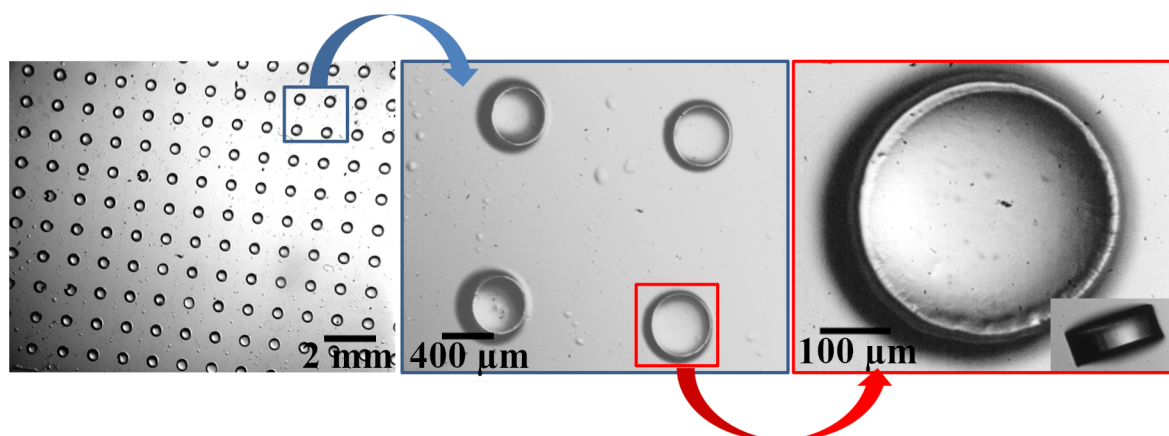


FIGURE 3.45 – Échantillons obtenus par la technique de moulage et sans CaCO_3 .

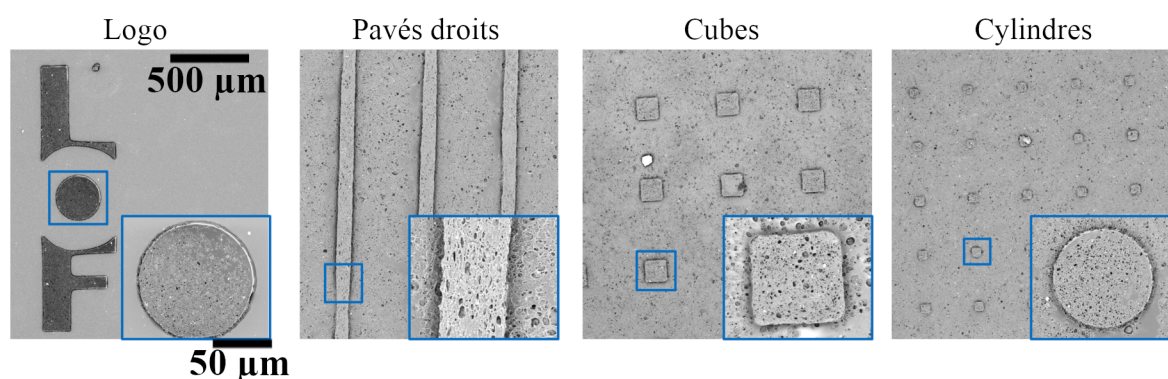


FIGURE 3.46 – Échantillons poreux de différentes formes (cubes, pavés, cylindres) obtenus par la technique de moulage. Les barres d'échelle décrivent les quatre images.

3.3 Conclusion et perspectives

Les différentes synthèses présentées ici nous ont permis d'obtenir des matériaux poreux de tailles allant de 1 mm à 100 μm en épaisseur et de formes variables tels que des monolithes ou bien des microparticules sphériques et cylindriques. Les travaux présentés au Chapitre 2 ont permis de définir les paramètres nécessaires à la réticulation du PEG-DA présentée dans ce chapitre. La synthèse à partir de la dissolution de CaCO_3 est une solution aux problématiques rencontrées dans la synthèse de mousses solides. Grâce à cette méthode, il nous est possible de contrôler la quantité et la taille des pores en modifiant la poudre de CaCO_3 , que nous sommes capable de synthétiser par précipitation. Les quantités d'objets poreux produits avec cette méthode sont de plusieurs millions pour une dizaine d'heures effectives de synthèse. L'utilisation des montages milli- et microfluidiques et la technique de moulage nous permettent d'obtenir des objets monodisperses de petites tailles, ce qui est nécessaire pour notre objectif acoustique. Les études préalables sur les objets massiques nous ont permis de confirmer la présence de la porosité et de la quantifier.

Pour les mousses, nous avons démontré qu'il était possible d'en synthétiser sous forme de particules même si certains points doivent être améliorés tels que le problème de mouillage et le contrôle de la formation de la mousse. Pour répondre à ces problématiques, il serait possible de passer sur un montage de capillaires imbriqués. Pour la synthèse par dissolution de CaCO_3 , des travaux sont également envisageables tels que l'encapsulation des objets pour protéger la porosité ou bien modifier le réseau de pores en changeant de dispersant et en utilisant des poudres minérales fonctionnalisées.

Chapitre 4

Intermédiaires de fabrication

Sommaire

4.1	Étude de la dissolution de CaCO_3 à travers des hydrogels de PEG-DA et en milieu acide : Compétition diffusion-cinétique	137
4.1.1	Mesures expérimentales de l'avancée du front de dissolution . .	137
4.1.2	Présentation du modèle physique étudié	142
4.1.3	Mesure du coefficient de diffusion de l'acide à travers le PEG-DA en fonction de la porosité	146
4.1.3.1	Mesure du coefficient de diffusion de l'acide à l'aide d'un indicateur coloré	146
4.1.3.2	Mesure du coefficient de diffusion d'un colorant à travers l'hydrogel de PEG-DA	149
4.1.4	Conclusion sur le modèle	150
4.2	Étude du séchage et de l'imbibition des hydrogels de PEG-DA par microscopie	151
4.2.1	Études préliminaires : Diagramme de phases et synérèse	152
4.2.2	Étude macroscopique du séchage des hydrogels de PEG-DA . .	155
4.2.2.1	Étude du séchage en milieu confiné	155
4.2.2.2	Estimation de τ_e à partir du séchage d'une goutte d'eau pure	157
4.2.2.3	Étude du séchage des hydrogels de PEG-DA non poreux	157
4.2.2.4	Étude du séchage des hydrogels de PEG-DA poreux .	162
4.2.2.5	Conclusion sur le séchage macroscopique	164
4.2.3	Étude microscopique du séchage des hydrogels de PEG-DA . .	165
4.2.4	Étude par spectroscopie infrarouge du séchage des hydrogels de PEG-DA	168
4.2.5	Étude macroscopique de l'imbibition	172
4.3	Conclusion : Des monolithes à forte hygroscopie et à porosité confirmée et variable	175

Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux intermédiaires de fabrication nous permettant d'obtenir des matériaux poreux. Le chapitre 3 a déterminé une synthèse de référence, il s'agit de la dissolution d'un porogène solide, le carbonate de calcium (CaCO_3). L'utilisation du CaCO_3 a déjà été très commentée au fil des années dans le domaine de la chromatographie [42, 43] ou bien dans le domaine médical pour la restructuration osseuse [124], où le CaCO_3 sert de renfort. Dans notre cas, le CaCO_3 est piégé dans un hydrogel de PEG-DA après photopolymérisation dans l'optique d'obtenir des monolithes ou des microparticules poreuses. La taille de la porosité est directement liée à la taille des particules minérales, ici de l'ordre de quelques microns. Une fois celles-ci piégées dans le polymère, nous plongeons l'ensemble dans un bain aqueux à acidité contrôlée. L'acide diffuse alors à travers le réseau poreux et dissout les particules de CaCO_3 , il s'agit d'une réaction acido-basique entre le carbonate et H_3O^+ . Lorsque l'échantillon est plongé dans l'acide, il subit un gonflement du fait de la forte affinité entre les chaînes éthylène glycol et l'eau [125]. Nous avons donc un échantillon gonflé par l'eau à travers duquel l'acide va diffuser pour dissoudre les particules de CaCO_3 . L'ensemble est ensuite rincé à l'eau pure et nous effectuons un séchage à humidité contrôlée. Les pores diffusant la lumière, nous étudierons dans cette partie essentiellement le séchage des hydrogels non poreux.

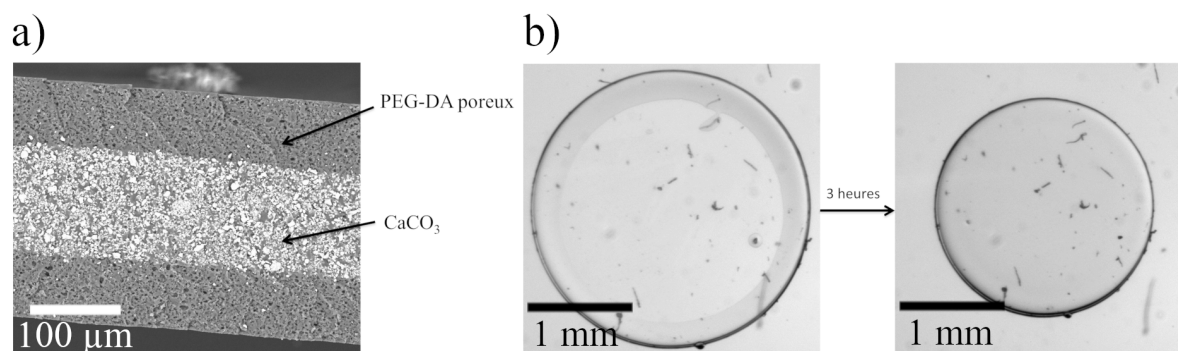


FIGURE 4.1 – a) Monolithe de PEG-DA partiellement poreux observé au MEB, le cœur de l'échantillon contient des particules de CaCO_3 . b) Observation du séchage d'un hydrogel de PEG-DA non poreux par microscopie optique.

Ce chapitre est divisé en deux parties : une présentant les études réalisées sur la dissolution du CaCO_3 à travers le PEG-DA et une autre présentant le séchage d'hydrogels de PEG-DA. Pour quantifier la cinétique de dissolution, nous utiliserons un modèle qui permet de comparer la réaction et la diffusion de l'acide dans le milieu, et de déterminer lequel est prédominant et lequel est limitant. Pour cela, nous mesurerons des avancées de front de dissolution pour des monolithes de tailles variables et des concentrations en acide variables. Pour quantifier la diffusion de l'acide dans les hydrogels, nous utiliserons des indicateurs colorés piégés dans notre matériau pour observer la variation de concentration en acide. Dans la seconde partie, pour étudier le séchage de nos matériaux, nous utiliserons différentes méthodes optiques comme la microscopie optique, la microscopie de fluorescence ou bien la spectroscopie infrarouge. L'objectif étant de déterminer si le séchage s'effectue de façon homogène et si l'eau reste piégée à la fin suivant l'humidité.

4.1 Étude de la dissolution de CaCO_3 à travers des hydrogels de PEG-DA et en milieu acide : Compétition diffusion-cinétique

Pour l'étude de la dissolution, nous utilisons des monolithes cylindriques de quelques centaines de microns d'épaisseur et de plusieurs millimètres de rayon. Ainsi, nous considérons que la dissolution s'effectue suivant l'épaisseur et que celle suivant la largeur est négligeable au vue de la première. Pour l'étude de la diffusion, nous piégeons les mêmes monolithes entre deux lames de verre et nous étudions la diffusion de l'acide sur le rayon. Ces modes opératoires nous permettent de faciliter les modèles et de ne considérer qu'une seule direction de l'espace. Après la polymérisation des matériaux, il est possible que les échantillons sèchent avant l'insertion dans l'acide et que cela modifie la cinétique de dissolution. Pour éviter ce phénomène, nous plongeons tous nos matériaux dans de l'eau pure pour les imbiber au maximum avant la dissolution. Les mesures expérimentales seront effectuées dans les mêmes conditions initiales et seront comparables.

Dans cette partie, nous commençons par présenter les mesures expérimentales réalisées sur l'avancée des fronts de dissolution dans les hydrogels puis nous présentons le modèle physique envisagé pour décrire ces données. Pour finir, nous présentons une étude sur la mesure du coefficient de diffusion de l'acide et nous le comparons avec la valeur du modèle.

4.1.1 Mesures expérimentales de l'avancée du front de dissolution

Le protocole présenté ici est similaire à celui évoqué dans le Chapitre 3. Les formulations que nous étudions dans ces travaux sont un mélange entre 46% massique de PEG-DA à 700 g/mol, 46% d'eau et 8% de HMP auquel nous rajoutons une quantité variable de CaCO_3 allant de 5 à 30% volumique. Les particules de CaCO_3 étudiées sont des particules micrométriques commerciales obtenues par micronisation et qui possèdent un diamètre moyen de 2 μm . Elles sont dispersées dans la résine à l'aide de PSS pour éviter au maximum la sédimentation et obtenir des matériaux quasiment homogènes sur l'épaisseur. La formulation finale est placée entre deux lames de verre et polymérisée à l'aide d'une source UV. Les paramètres nécessaires à une polymérisation complète de l'épaisseur ont été présentés dans le Chapitre 2. Dans cette étude, nous souhaitons des épaisseurs fines de l'ordre de 300 μm , la polymérisation s'effectuera pour des doses mesurées même pour l'échantillon à 30% volumique en CaCO_3 . À la fin, nous obtenons des échantillons d'environ 100 μL de volume ce qui est très inférieur au volume d'acide envisagé.

Nous plaçons les monolithes obtenus dans de l'eau pure pendant une vingtaine de minutes pour les imbiber au maximum avant la dissolution, puis nous les plaçons dans un bain d'acide chlorhydrique à une concentration et un temps fixés. Le volume du bain est d'environ 50 mL et nous le soumettons à une agitation magnétique constante de sorte à avoir une concentration en acide constante au niveau des surfaces des monolithes pendant toute l'expérience. Pour maintenir l'échantillon immergé, nous avons fabriqué une cage par impression 3D. Le maintien de l'échantillon permet d'éviter son déplacement vers la surface à cause de la production de dioxyde de carbone lors de la dissolution. Une fois la

dissolution achevée, nous rinçons les échantillons abondamment à l'eau pure et nous les laissons sécher à atmosphère ambiante.

Pour mesurer les fronts de dissolution, nous découpons les monolithes au centre et nous observons les tranches au MEB. Nous étudions l'avancée de ces fronts, par la suite, pour différents paramètres : temps d'immersion dans le bain, concentration en acide et concentration en CaCO_3 .

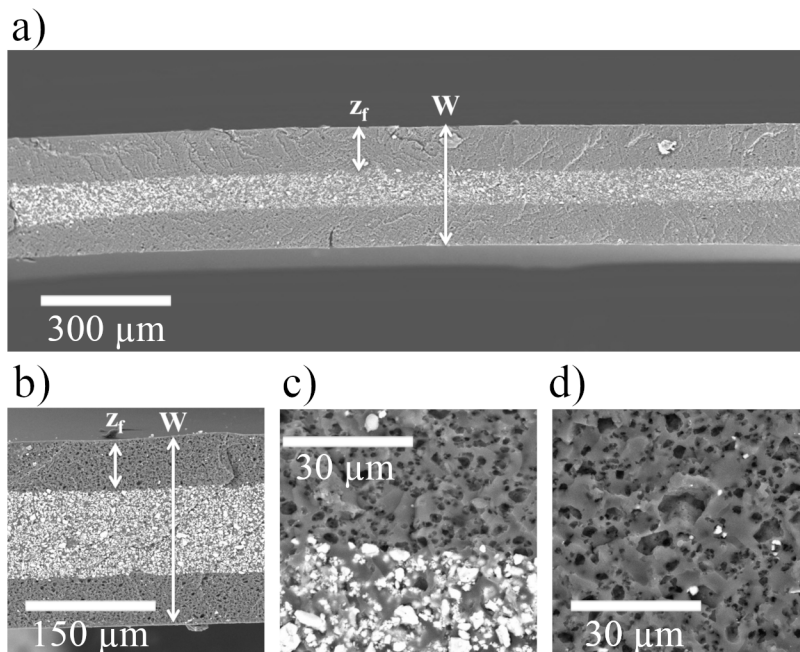


FIGURE 4.2 – Observations de la dissolution partielle de CaCO_3 par MEB. Les particules sont visibles au centre en blanc. a) et b) Vues larges de la tranche d'un monolithe. c) Zoom au niveau du front de dissolution. d) Zoom sur une zone totalement poreuse.

La Figure 4.2 présente un exemple d'images obtenues par MEB d'un monolithe partiellement poreux. Les fronts de dissolution sont très bien définis et peuvent être mesurés facilement, ce qui permet de poser déjà l'hypothèse que le processus semble principalement limité par la diffusion et non par la cinétique. À partir des photos, nous récupérons les valeurs de l'avancée du front z_f et de l'épaisseur du monolithe w .

Nous commençons par mesurer l'avancée du front de dissolution en fonction du temps pour différentes quantités initiales en CaCO_3 et pour différentes concentrations en acide.

La Figure 4.3 présente les résultats obtenus pour des fractions volumiques en CaCO_3 allant de 5 à 20%. Nous représentons l'avancée du front normalisée par l'épaisseur totale w pour une concentration en acide de 0,5 et 1 mol/L. Nous remarquons que plus la quantité en CaCO_3 est importante, plus le temps nécessaire à la dissolution totale est important, le front de dissolution se déplace plus lentement. L'allure de la courbe montre que z_f/w évolue en $\sqrt{t}$. Lorsque la concentration en acide augmente le temps nécessaire pour que la dissolution soit totale diminue. Nous pouvons décrire les données expérimentales à l'aide de l'expression suivante (Éq. 4.2),

$$\frac{z_f}{w} = \alpha\sqrt{t}. \quad (4.1)$$

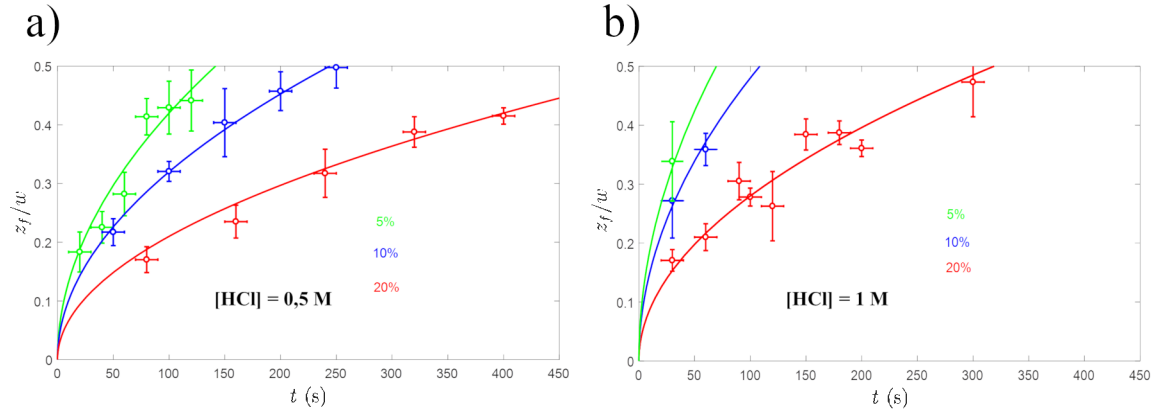


FIGURE 4.3 – Fronts de dissolution normalisés par l'épaisseur z_f/w en fonction du temps réel t pour des fractions volumiques de 5, 10 et 20% de CaCO_3 et pour deux concentrations en HCl : a) 0,5 mol/L et b) 1 mol/L.

où α est un coefficient en $\text{s}^{-1/2}$. Nous pouvons donner une expression à ce coefficient α en résolvant l'Éq. 4.2 pour un temps t_f où la dissolution est totale

$$\alpha^2 = \frac{1}{4t_f}, \text{ avec } \frac{z_f}{w}(t = t_f) = \frac{1}{2}. \quad (4.2)$$

Nous étudions maintenant l'évolution des fronts de dissolution pour un temps fixé et pour des concentrations variables en acide (Figure 4.4). Les fronts de dissolution suivent la

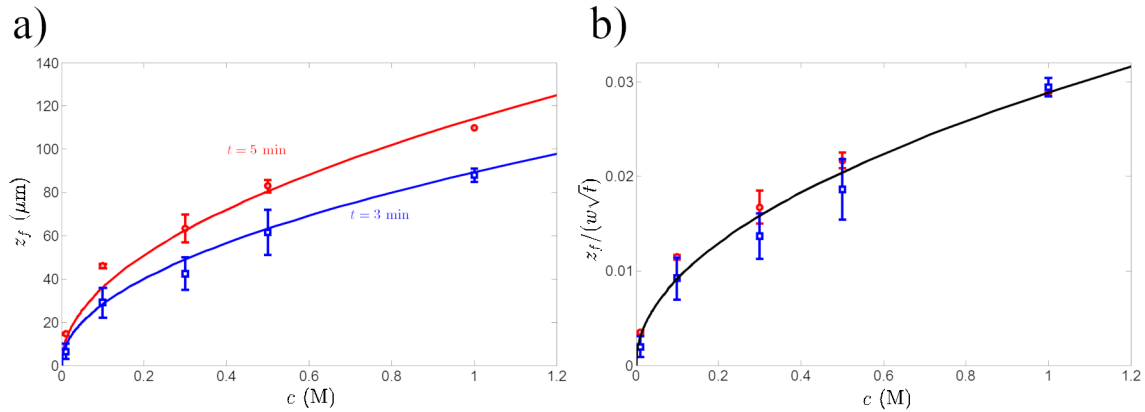


FIGURE 4.4 – a) Fronts de dissolution z_f en fonction de la concentration en HCl pour des temps de dissolution de 3 et 5 min. b) Fronts de dissolution normalisés par l'épaisseur totale et le temps $z_f/(w\sqrt{t})$ en fonction de la concentration en HCl .

même tendance en fonction de la concentration, à savoir un comportement en $\sqrt{c}$. L'augmentation de la concentration permet d'obtenir un déplacement des fronts de dissolution plus rapide et d'atteindre une dissolution totale plus rapidement. Nous pouvons décrire les données expérimentales de la même façon que précédemment (Éq. 4.3),

$$\frac{z_f}{w} = \beta\sqrt{c}\sqrt{t}, \quad (4.3)$$

avec β un coefficient rendant compte de l'accroissement des fronts avec la concentration. Comme dernière expérience, nous étudions l'avancée du front de dissolution en fonction de la fraction volumique en CaCO_3 , ϕ_p , pour une concentration en acide et un temps de dissolution fixés (Figure 4.5). L'augmentation de la concentration en CaCO_3 entraîne une

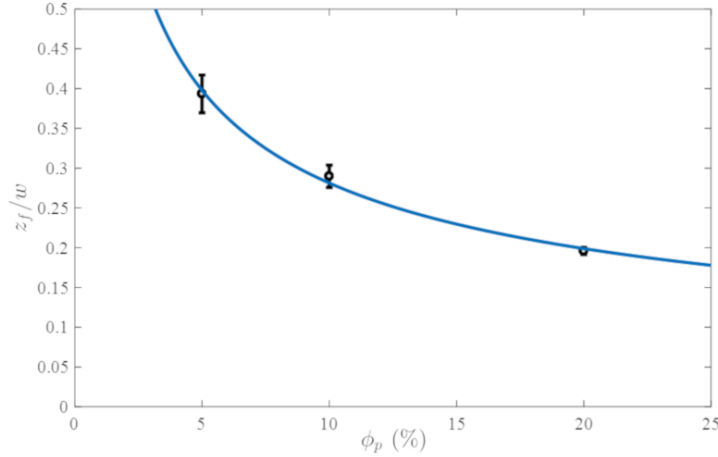


FIGURE 4.5 – Influence de la fraction volumique en CaCO_3 ϕ_p sur le front de dissolution normalisé z_f/w pour une concentration en acide de 0,1 mol/L et un temps de dissolution de 5 min.

diminution du front de dissolution atteint. Pour modéliser les données, nous utilisons une expression en $1/\sqrt{\phi_p}$ (Éq. 4.4),

$$\frac{z_f}{w} = \gamma \frac{\sqrt{t}}{\sqrt{\phi_p}}, \quad (4.4)$$

avec γ un coefficient rendant compte de la diminution des fronts avec la concentration en CaCO_3 . Au final, nous avons donc le front de dissolution z_f/w qui varie linéairement en fonction de $\sqrt{t}$ et en fonction de $\sqrt{R}$, avec R le ratio entre la concentration d'acide et celle du carbonate. Nous pouvons alors établir une relation de proportionnalité entre α^2 et R . Pour modéliser nos données expérimentales sur une même courbe, nous normalisons α^2 par le temps de diffusion τ_D :

$$\tau_D = \frac{w^2}{D}, \quad (4.5)$$

avec D le coefficient de diffusion apparent de l'acide à travers l'hydrogel de PEG-DA en m^2/s . Il s'agit ici d'un coefficient de diffusion apparent, et non de diffusion pure, car l'acide est consommé. α^2 étant relié à t_f par l'Éq. 4.2, nous attendons également une relation de proportionnalité avec R . Nous décidons de tracer les évolutions de $\alpha^2\tau_D$ et du temps de dissolution normalisé par le temps de diffusion $t^* = t_f/\tau_D$ en fonction du ratio R (Figure 4.6). Nos données expérimentales confirment la relation linéaire entre $\alpha^2\tau_D$, t^* et R . Le temps de dissolution normalisé par le temps de diffusion t_f/τ_d suit un comportement linéaire en $1/(4R)$ et $\alpha^2\tau_D$ suit un comportement linéaire en R . Nous utilisons ici une valeur de D de $2,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ pour avoir la meilleure correspondance avec les valeurs expérimentales. Cette valeur est environ vingt fois plus faible que la valeur du

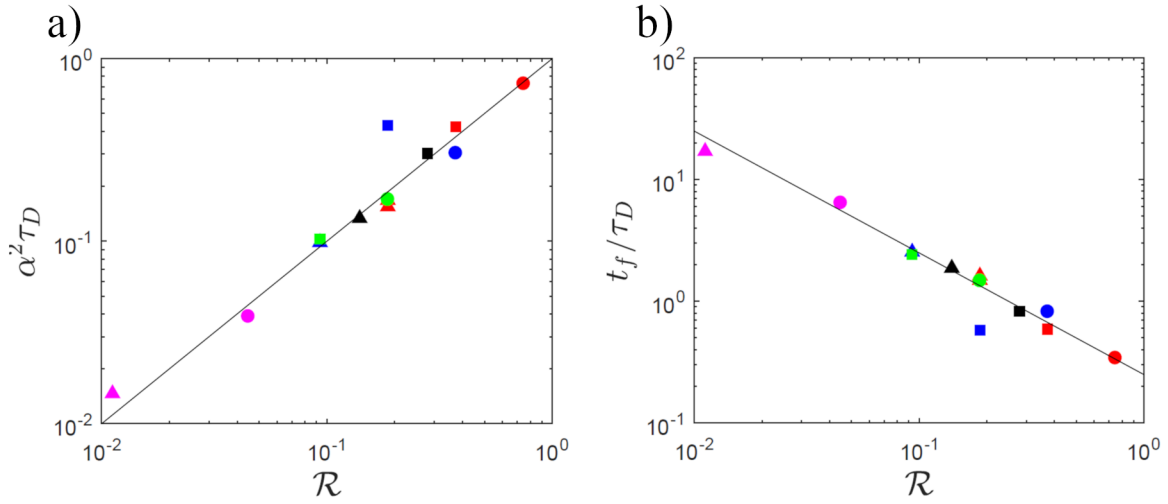


FIGURE 4.6 – Évolutions de a) $\alpha^2 \tau_D$ et b) t_f / τ_D en fonction du ratio R . Le coefficient de diffusion est pris égal à $2,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

coefficient de diffusion de l'ion hydrogène dans l'eau, qui est de $4,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ [126]. Cette différence s'explique par la réaction de l'acide mais également par les interactions qu'il peut se passer entre le proton et le polymère ou bien le dispersant.

Plus la concentration en acide augmente, plus le ratio R augmente et plus le temps de dissolution t^* diminue. La Figure 4.7 présente toutes les différentes données expérimentales obtenues sur les fronts de dissolution normalisés en fonction du temps normalisé par le temps de dissolution. Le temps de dissolution $t_f = \tau_D t^*$ est calculé à partir des données expérimentales et à partir de la relation $t_f = 1/(2\alpha)^2$ obtenue à partir des études précédentes. La courbe noire représente cette évolution. Nous obtenons bien au final le comportement attendu et cela confirme que la réaction est bien limitée par la diffusion de l'acide. En normalisant par t_f , nous normalisons par le ratio R et le temps de diffusion τ_D , les deux variables de notre problème. Nous obtenons alors toutes nos données sur une même courbe maîtresse.

Pour conclure sur cette partie expérimentale, les données obtenues montrent une relation physique entre l'avancée des fronts, le ratio R et le temps de diffusion τ_D . Il semble possible de décrire par un modèle simple l'avancée des fronts de dissolution en fonction des concentrations initiales en CaCO_3 et en acide et en fonction du temps. Le paramètre déterminant de ce modèle est le temps de diffusion et, plus précisément, le coefficient de diffusion de l'acide à travers l'hydrogel de PEG-DA. En paramétrant D comme étant égal à $2,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, nos données expérimentales montrent une évolution qu'il nous est possible de décrire par un modèle simple de cinétique/diffusion. D'après les observations MEB des fronts, ce modèle sera limité par la diffusion. Dans la partie suivante, nous donnerons une description physique et détaillée du modèle.

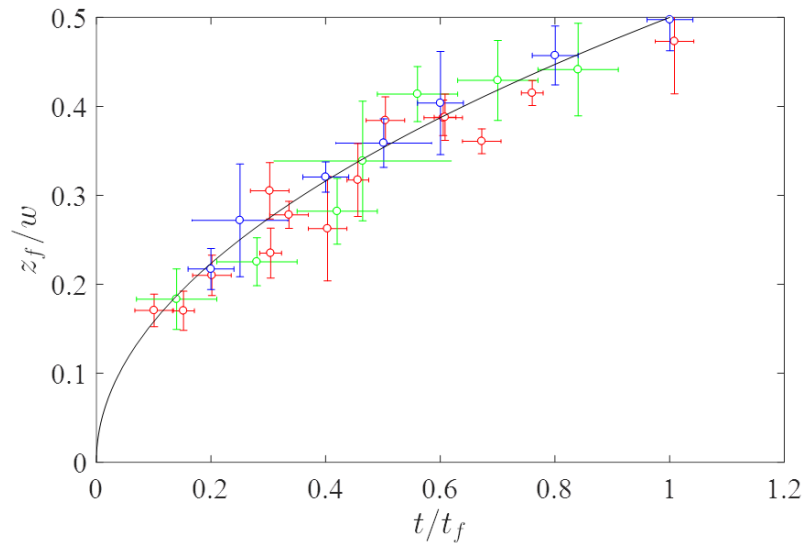


FIGURE 4.7 – Fronts de dissolution normalisés z_f/w en fonction du temps normalisé par le temps de dissolution t_f pour des concentrations en CaCO_3 (de 5 à 20%) et en acide (de 0,1 à 1 M) variables.

4.1.2 Présentation du modèle physique étudié

Nous étudions la dissolution de particules de CaCO_3 piégées dans des hydrogels de PEG-DA après imbibition par une solution d'acide chlorhydrique à pH variable. La réaction s'effectue selon une seule direction, celle de l'épaisseur z . Nous pouvons schématiser cette étude par la Figure 4.8. La diffusion de l'acide s'effectue suivant les deux faces du monolithe. La dissolution commence au niveau des surfaces et se termine au cœur de l'échantillon.

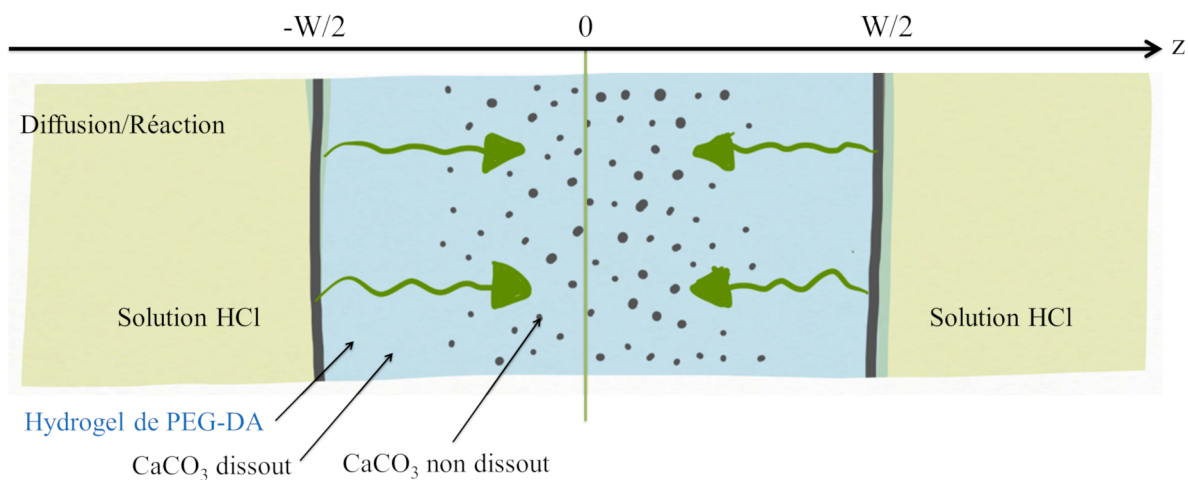
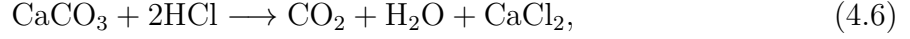


FIGURE 4.8 – Schéma de l'étude réalisée sur la dissolution du CaCO_3 à travers des hydrogels de PEG-DA.

4.1. ÉTUDE DE LA DISSOLUTION DE CaCO_3 À TRAVERS DES HYDROGELS DE PEG-DA ET EN MILIEU ACIDE : COMPÉTITION DIFFUSION-CINÉTIQUE 143

Lorsque l'acide rentre en contact avec les particules minérales, la réaction de dissolution suivante s'opère (Éq. 4.6),



de façon rapide et irréversible. Nous pouvons simplifier l'écriture de la réaction par la suivante (Éq. 4.7),



où C fait référence au CaCO_3 , A à l'acide, G et E au gaz et à l'eau formés, et S au sel formé. Le volume de l'acide est très supérieur au volume de l'échantillon et le bain est gardé constamment sous agitation, nous considérons que la concentration en acide n'évolue pas à la surface des monolithes. Nous considérons la réaction de dissolution du CaCO_3 comme une cinétique d'ordre global 3. Nous pouvons exprimer la vitesse de consommation de l'acide v_A et du carbonate v_C à l'intérieur de l'hydrogel par les relations suivantes (Éq. 4.8) [127],

$$\begin{cases} v_A = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2[C], \\ v_C = -\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{2}k[A]^2[C], \end{cases} \quad (4.8)$$

avec $[A]$ la concentration en HCl, $[C]$ la concentration en CaCO_3 et k la constante de vitesse de la réaction (unité : $1/(\text{mol}^2.\text{s})$). L'acide est consommé deux fois plus vite que le carbonate de calcium. Le HCl progresse depuis l'extérieur et vers le centre de l'échantillon selon un processus diffusif, ce qui n'est pas le cas du CaCO_3 qui est piégé dans le réseau polymère. Nous pouvons donc exprimer la consommation de l'acide au cours du temps comme une compétition entre la cinétique de réaction et la diffusion, nous obtenons un modèle de diffusion-cinétique (Éq. 4.9),

$$\begin{cases} \frac{d[A]}{dt} = D \frac{\partial^2 [A]}{\partial z^2} - k[A]^2[C], \\ \frac{d[C]}{dt} = -\frac{1}{2}k[A]^2[C], \end{cases} \quad (4.9)$$

avec D le coefficient de diffusion de HCl à travers l'hydrogel. Pour résoudre numériquement ces équations, nous posons les conditions aux limites et nous adimensionnons les différentes variables. Comme évoqué précédemment, nous considérons que la concentration en acide reste constante au niveau des surfaces des monolithes (Éq. 4.10),

$$[A](z = -W/2, t) = [A](z = W/2, t) = [A]_0, \quad (4.10)$$

que l'acide n'est pas présent à l'intérieur des monolithes au début des expériences (Éq. 4.11),

$$[A](-W/2 < z < W/2, t = 0) = 0, \quad (4.11)$$

et que la concentration en CaCO_3 est homogène dans l'épaisseur au début de la réaction (Éq. 4.12),

$$[C](-W/2 < z < W/2, t = 0) = [C]_0. \quad (4.12)$$

Nous décidons d'adimensionner les concentrations par les concentrations initiales, le temps par le temps de diffusion τ_D et la distance par l'épaisseur de l'échantillon (Éq. 4.13),

$$a = \frac{[A]}{[A]_0}, \quad c = \frac{[C]}{[C]_0}, \quad z \rightarrow \frac{z}{W} \quad \text{et} \quad t \rightarrow \frac{t}{\tau_D}. \quad (4.13)$$

Nous exprimons les évolutions des concentrations à partir de ces termes (Éq. 4.14),

$$\begin{cases} \frac{da}{dt} = \frac{\partial^2 a}{\partial z^2} - Da a^2 c, \\ \frac{dc}{dt} = -\frac{1}{2} Da a^2 c, \end{cases} \quad (4.14)$$

avec $Da = k[A]_0^2 W^2 / D$ le nombre de Damköhler qui compare la cinétique de réaction à la diffusion. Si Da est très grand, le processus est limité par la diffusion, à l'inverse, il est limité par la cinétique. Nous exprimons les nouvelles conditions aux limites (Éq. 4.15),

$$\begin{cases} a(z = -1/2, t) = a(z = 1/2, t) = 1, \quad a(-1/2 < z < 1/2, t = 0) = 0, \\ c(-1/2 < z < 1/2, t = 0) = \frac{1}{R}, \end{cases} \quad (4.15)$$

avec $R = [A]_0/[C]_0$ le ratio des concentrations initiales.

Nous résolvons numériquement, à l'aide de Matlab, ces équations différentielles en fonction des deux paramètres ajustables, Da et R . Chaque valeur de R fixe une valeur de Da car le nombre de Damköhler prend en compte la concentration initiale en acide. Dans les différentes expériences, nous remarquons que les fronts de dissolution sont bien définis. Nous étudions donc dans les simulations numériques des valeurs de Da supérieures à 1. Nous réalisons une première série de modélisations pour R égal à 1 et pour des valeurs de Da de 10^1 , 10^3 et 10^5 pour observer l'effet du Damköhler sur les fronts (Figure 4.9).

Comme attendu, l'augmentation de Da permet d'obtenir des fronts de dissolution bien définis, c'est-à-dire que la concentration en CaCO_3 normalisée passe de 1 à 0 dans un temps et un déplacement sur z très faibles. Pour des Da plus bas, les concentrations c et a sont plus diffuses sur le temps et l'épaisseur. Lors de nos expériences, nous avons obtenu des fronts de dissolution très bien définis, nous pouvons donc considérer que la valeur de Da est très grande (au moins 10^5). À partir de ces profils de concentration, il est possible d'avoir l'avancée du front de dissolution au cours du temps z_f et le temps normalisé t^* correspondant à la fin de la dissolution. Lors de l'augmentation du ratio entre l'acide et le carbonate, la valeur de t^* diminue et la dissolution s'effectue plus rapidement. Les fronts de dissolution suivent un comportement en $\alpha t^{1/2}$ en unités réduites, comme observé dans l'étude expérimentale. Dans ces modélisations, le paramètre α est déjà normalisé par le temps de diffusion τ_D .

Grâce aux cartographies de concentrations, nous connaissons la position du front de dissolution au cours du temps t normalisé par le temps de diffusion τ_D pour des valeurs de Da et de R variables. Pour obtenir le temps final t_f , nous mesurons au centre de l'échantillon le temps nécessaire pour qu'il ne reste que 1% de CaCO_3 . Nous décidons d'extraire les valeurs de α^2 et t^* et de les tracer en fonction de R . Pour chaque valeur de R , nous fixons la valeur de Da en conséquence et nous traçons les cartographies pour extraire les données voulues. À partir d'une première valeur de Da de 10^5 pour R égal à 1, nous pouvons extraire une valeur de la constante cinétique k que nous gardons constante pour le reste des modélisations. Lorsque nous changeons la valeur de R , nous adaptons la valeur de Da sans changer la valeur de k , pour rester cohérent. Nous obtenons un comportement linéaire entre α^2 et R et entre t^* et $1/R$ (Éq. 4.16), identique à ceux observés dans l'étude expérimentale.

$$\alpha^2 = R, \quad t^* = \frac{1}{4R}, \quad \alpha^2 t^* = \frac{1}{4}. \quad (4.16)$$

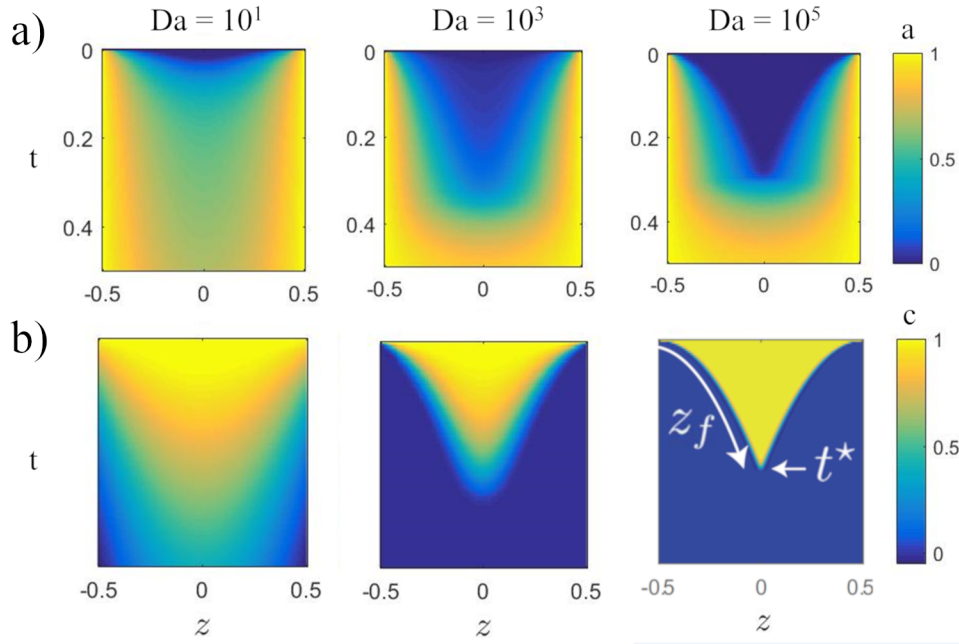


FIGURE 4.9 – a) Profils de la concentration en HCl normalisée a en fonction du temps t et de l'épaisseur z normalisés. b) Profils de la concentration en CaCO_3 normalisée c en fonction du temps t et de l'épaisseur z normalisés. 3 valeurs de Da sont étudiées allant de 10¹ à 10⁵. R est égal à 1.

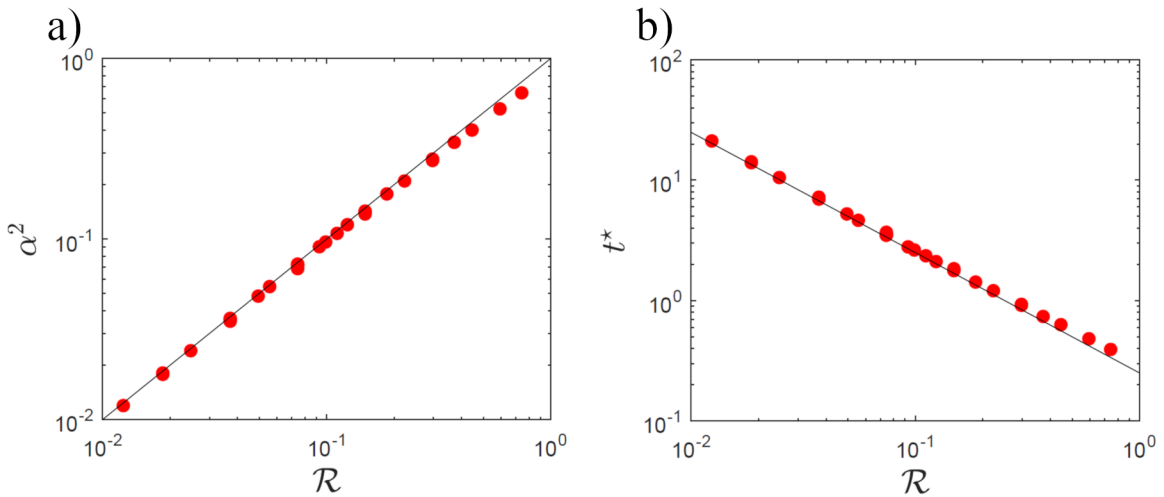


FIGURE 4.10 – a) Coefficient de dissolution α^2 et b) temps de dissolution totale t^* en fonction du ratio R obtenus à partir du modèle physique.

En conclusion, grâce aux modélisations, nous avons pu étudier les effets des concentrations initiales et de la diffusion de l'acide sur la cinétique de réaction, R permet d'accélérer la cinétique de réaction et Da permet de contrôler les fronts de dissolution obtenus. Ce

modèle présente un processus limité par la diffusion de l'acide à travers l'hydrogel. Il décrit qualitativement les mesures expérimentales présentées dans la partie précédente, à savoir le comportement en $t^{1/2}$ des fronts et les relations linéaires entre α^2 et t^* en fonction de R . Pour finir, il est possible que pour des concentrations faibles en acide (inférieures à 10^{-2} mol/L) une compétition entre la diffusion et la cinétique s'opère du fait de la valeur plus basse de Da .

4.1.3 Mesure du coefficient de diffusion de l'acide à travers le PEG-DA en fonction de la porosité

4.1.3.1 Mesure du coefficient de diffusion de l'acide à l'aide d'un indicateur coloré

Nous décidons de mesurer le coefficient de diffusion de l'acide à travers des hydrogels de PEG-DA poreux ou non pour le comparer aux valeurs obtenues dans les parties précédentes. Pour cela, nous utilisons une technique d'imagerie qui consiste à observer l'évolution de la concentration en acide à l'intérieur d'un échantillon à l'aide d'indicateurs colorés sensibles au pH. Nous réalisons des monolithes d'hydrogels faisant environ 280 μm d'épaisseur et 8 mm de diamètre à partir de la même formulation évoquée dans la Partie 4.1.1 et contenant de 0 à 25% volumique de CaCO_3 . Dans cette étude, nous effectuons la dissolution totale du carbonate au préalable puis les échantillons sont rincés et imbibés d'eau pure contenant notre indicateur coloré à une concentration de 1 mmol/L. Le composé coloré étudié est connu sous le nom d'Hélianthine ou méthyle orange (327 g/mol, $\text{pK}_a=3,4$), il passe de jaune à rouge lorsque que le pH de la solution est inférieur à 4. La zone de transition correspond à une concentration en acide comprise entre 10^{-4} et 10^{-3} mol/L. Les différentes expériences consistent à piéger les hydrogels contenant l'indicateur coloré entre deux lames de verre, à insérer de l'acide chlorhydrique autour et à observer la diffusion de manière radiale depuis l'extérieur vers le centre de l'échantillon.

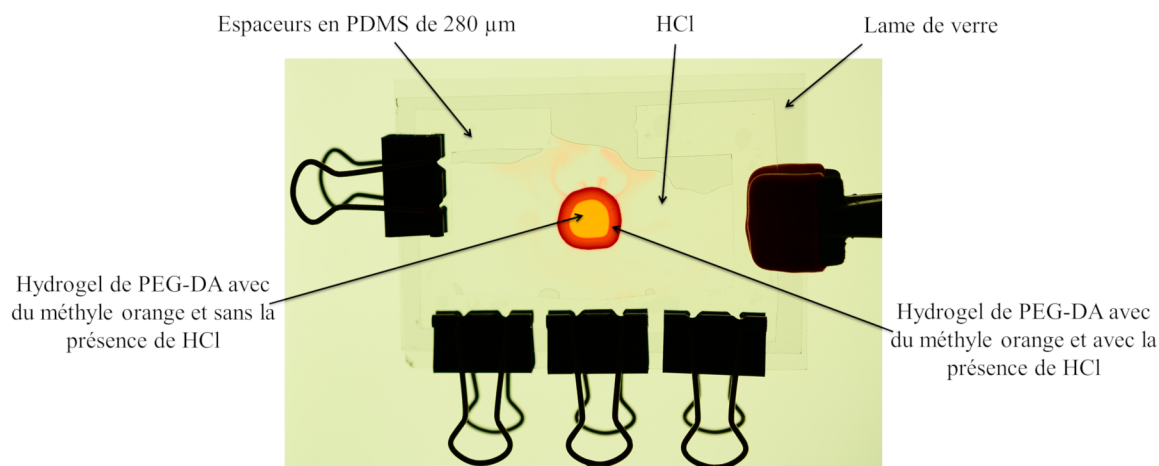


FIGURE 4.11 – Exemple d'image prise à l'aide d'un appareil photo pour l'étude de la diffusion de l'acide à travers les hydrogels de PEG-DA.

La Figure 4.11 montre un exemple de photographie obtenue lors de l'étude de la diffusion de HCl à travers les hydrogels de PEG-DA. Nous utilisons des espaceurs en PDMS de tailles similaires à l'épaisseur des monolithes faisant tout le tour de l'échantillon pour éviter que l'acide ne s'écoule. Nous rajoutons également des pinces pour éviter les fuites ce qui peut comprimer un peu les échantillons et amener une incertitude sur la valeur obtenue. Le changement de couleur de l'indicateur coloré est marqué en présence d'acide et le front de diffusion est très net. Les photos sont prises à des temps réguliers ce qui nous permet de tracer l'avancée des fronts de diffusion au cours du temps.

Pour commencer, nous émettons l'hypothèse que la diffusion de HCl est plus rapide que la diffusion de l'indicateur coloré ce qui nous permet de le considérer immobile au cours de l'expérience. La diffusion d'une molécule à travers un réseau est directement liée à son volume moléculaire [128] ce qui implique que la diffusion de l'indicateur coloré doit être plus lente que celle de l'acide. Ceci permet de simplifier l'analyse et d'assimiler le coefficient de diffusion trouvé à celui de l'acide. Nous utilisons donc un modèle de diffusion simple, que nous résolvons par Matlab (Éq. 4.17), qui nous permet de décrire la concentration en acide dans le monolithe au cours du temps. Les conditions aux limites sont que la concentration en acide est constante aux bords de l'échantillon et nulle à l'intérieur.

$$\frac{d[C]}{dt} = D \frac{\partial^2 [C]}{\partial r^2}, \quad (4.17)$$

avec $[C]$ la concentration de l'espèce qui diffuse, D son coefficient de diffusion et r le déplacement sur le rayon. La Figure 4.12.a) représente la cartographie du pH en fonction du temps normalisé par le temps de diffusion et en fonction du rayon normalisé. À partir de ce graphe, il nous est possible d'estimer le temps et la position pour lesquels l'indicateur change de couleur (Figure 4.12.b), ce qui nous permet d'anticiper l'allure des courbes expérimentales. Il nous suffit, par la suite, de superposer ce modèle avec nos valeurs expérimentales pour en déduire une valeur du coefficient de diffusion pour HCl.

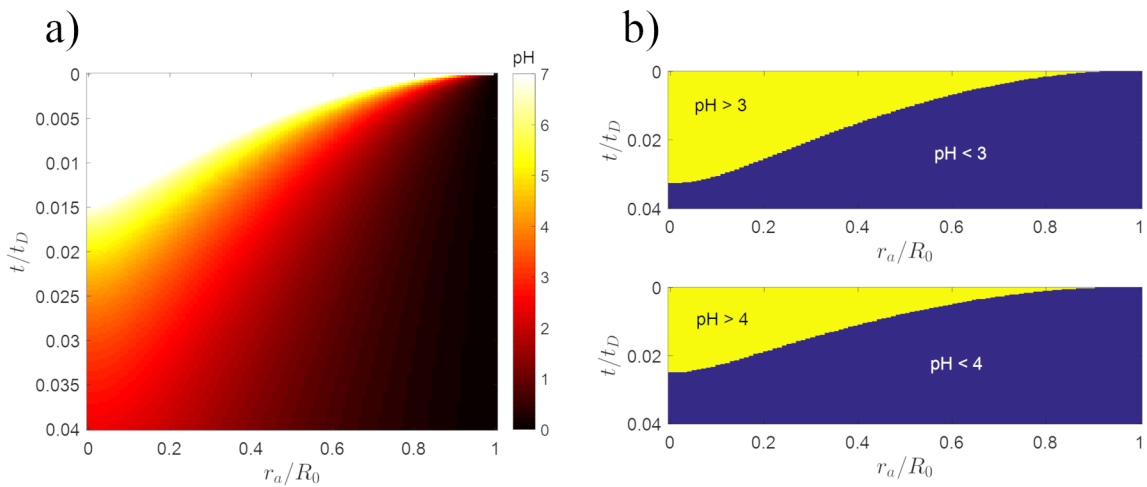


FIGURE 4.12 – a) Évolution du pH en fonction du temps normalisé par le temps de diffusion t/t_D et en fonction du rayon normalisé r_a/R_0 b) Graphiques spatio-temporels binaires représentant les limites $\text{pH}=3$ et $\text{pH}=4$ qui correspondent au changement de couleur de l'indicateur.

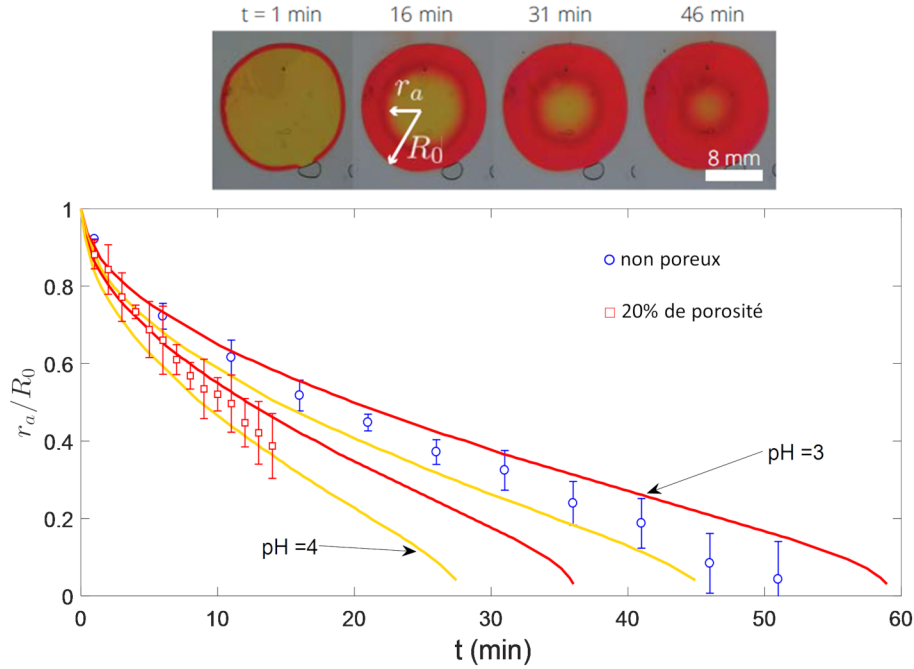


FIGURE 4.13 – Évolution du front de diffusion suivant le rayon normalisé r_a/R_0 en fonction du temps pour HCl à travers des hydrogels non poreux et poreux à hauteur de 20%. Les courbes correspondent au modèle de diffusion pour pH 4 et pH 3.

Nous étudions l'avancée du front de diffusion pour des formulations contenant 0 à 25% de porosité et nous estimons la valeur du coefficient de diffusion de l'acide en fonction de la porosité. Nous utilisons une solution d'acide chlorhydrique à une concentration de 1 mol/L. Les mesures réalisées ici sont faites sur des hydrogels totalement imbibés pour avoir le meilleur contraste, les échantillons poreux et secs diffusent la lumière ce qui rend l'analyse compliquée.

La Figure 4.13 présente les résultats obtenus pour des échantillons non poreux et poreux à 20%. Les courbes rouge et jaune représentent les solutions du modèle de diffusion (Éq. 4.17) pour des pH's égaux à 3 et 4. Les données expérimentales suivent l'allure des modèles envisagés. Nous modulons les temps des modèles de sorte à les faire concorder avec les valeurs expérimentales. Lorsque les données sont en bon accord, nous obtenons le temps de diffusion, il nous suffit de le multiplier par le carré du rayon pour obtenir le coefficient de diffusion. Nous obtenons une valeur de $5,6 \pm 0,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ pour le non poreux et $6,7 \pm 1,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ pour le poreux à 20%. Au final, nous obtenons des valeurs de coefficients de diffusion proches des valeurs obtenues dans les précédentes parties ($2,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) mais qui sont toutefois un peu hautes. Nous remarquons que D augmente quand la porosité augmente. Le coefficient de diffusion de l'acide peut être décrit par une loi de mélange classique prenant en compte les coefficients de diffusion dans l'eau D_e et dans l'hydrogel D_h (Éq. 4.18),

$$D_{eff}^{-1} = \phi_e D_e^{-1} + \phi_h D_h^{-1}, \quad (4.18)$$

avec D_{eff} le coefficient de diffusion effectif de l'acide, ϕ_e et ϕ_h les fractions volumiques respectives en eau et en hydrogel. Nous réalisons également des mesures pour des porosités de 5, 10, 15 et 25% et nous traçons le coefficient de diffusion D_{eff} normalisé par le coefficient

de diffusion dans l'hydrogel non poreux D_{np} en fonction de la porosité (Figure 4.14). Les données expérimentales suivent le modèle envisagé et montrent une évolution faible. La porosité ne joue pas un rôle important dans la diffusion de l'acide. Les valeurs se situent entre 5 et $8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ en fonction de la porosité. Nous estimons une valeur pour D_h de $5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ et une valeur de D_e de $5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, qui est dix fois plus importante.

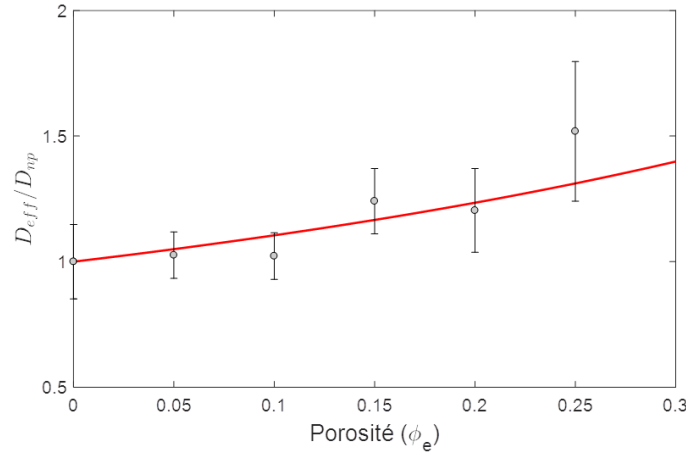


FIGURE 4.14 – Évolution du coefficient de diffusion de l'acide normalisé D_{eff}/D_{np} en fonction de la porosité.

En conclusion, grâce à ces différentes expériences, nous avons pu donner une valeur du coefficient de diffusion de HCl à travers des hydrogels de PEG-DA pour des porosités variables, qui est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Les mesures ont été faites pour des matériaux totalement imbibés par de l'eau pure. La valeur obtenue pour la diffusion à travers l'hydrogel est équivalente à celle obtenue dans le modèle mais deux fois plus importante que celle obtenue dans l'étude expérimentale.

4.1.3.2 Mesure du coefficient de diffusion d'un colorant à travers l'hydrogel de PEG-DA

Nous décidons de réaliser une étude de diffusion sur un colorant de manière à valider l'hypothèse que celui-ci ne se déplace pas dans l'hydrogel. Nous utilisons un colorant bleu connu sous le nom commercial de Unicert-blue (colorant de la famille des triphénylméthane, 793 g/mol). Nous plaçons un hydrogel de PEG-DA imbibé et non poreux au milieu d'une solution aqueuse contenant le colorant. Nous prenons des photos toutes les 5 minutes et nous observons l'évolution de la teinte suivant le rayon du monolithe. La Figure 4.15 présente l'évolution de r_a , le rayon où le colorant n'est pas présent, normalisé par le rayon de l'échantillon en fonction du temps, ce qui nous permet de visualiser l'avancée du front de diffusion au cours du temps. Les points noirs représentent les données expérimentales récupérées à partir des photos et la courbe bleue représente la solution obtenue à partir du modèle de diffusion simple (Éq. 4.17). Les conditions aux limites sont identiques, c'est-à-dire que la concentration en colorant reste constante au bord du monolithe et qu'elle est nulle à l'intérieur au temps initial. Le modèle montre un bon accord avec les données

expérimentales et nous obtenons un coefficient de diffusion de l'ordre de $9,7 \pm 0,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Nous obtenons une valeur de D pour le colorant qui est supérieure à la valeur obtenue par l'acide. En effet, le colorant ne réagit pas alors que l'indicateur coloré et l'acide réagissent entre eux. Nous ne pouvons donc pas émettre l'hypothèse que le colorant est piégé dans l'hydrogel le temps de l'étude.

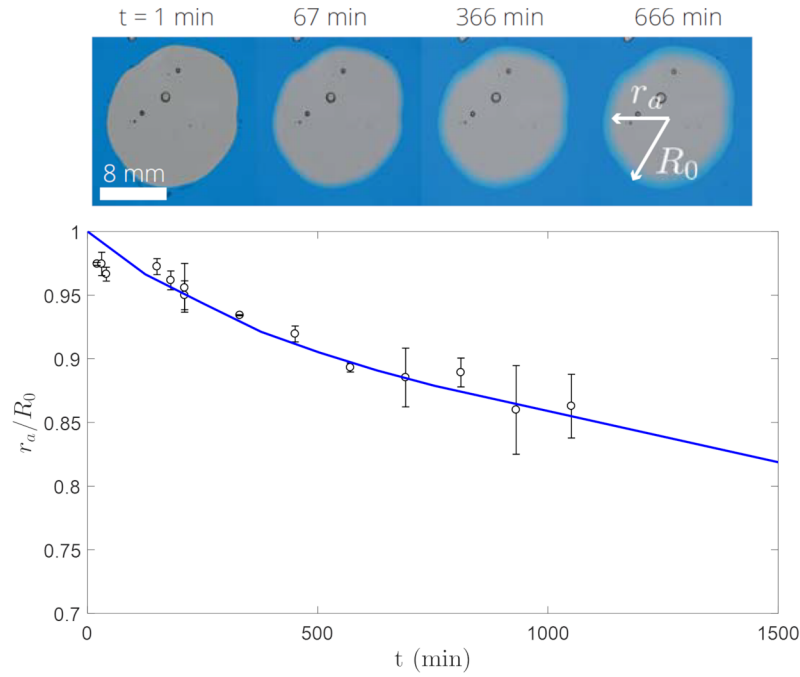


FIGURE 4.15 – Évolution du front de diffusion suivant le rayon normalisé r_a/R_0 en fonction du temps pour le colorant Unicert-blue.

4.1.4 Conclusion sur le modèle

Le modèle physique envisagé dans cette partie permet de décrire de façon quantitative les expériences réalisées sur l'étude des fronts de dissolution. Nous avons pu confirmer que le processus de dissolution est limité par la diffusion et non par la cinétique dans nos gammes de concentrations. Un modèle simple permet de décrire l'avancée de ces fronts au cours du temps (Éq. 4.2). Nous avons pu relier $\alpha^2\tau_D$ et t_f/τ_D au ratio des concentrations R par un comportement linéaire. Les mesures expérimentales nous ont permis d'obtenir une valeur pour le coefficient de diffusion de $2,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

Par la suite, nous avons voulu déterminer cette valeur à l'aide d'une nouvelle expérience permettant de mesurer la concentration de HCl à l'intérieur d'un hydrogel grâce à un indicateur coloré. Nous avons mesuré la valeur de D en fonction de la porosité pour des hydrogels imbibés. Nous avons validé l'hypothèse que le coefficient de diffusion obtenu correspond à une loi de mélange entre le coefficient de diffusion de l'acide dans les pores remplis d'eau et le coefficient de diffusion de l'acide à travers le réseau polymère. Cette étude a permis de montrer que la variation du coefficient de diffusion lors de la dissolution est négligeable. Cependant, les valeurs obtenues sont 2 fois plus hautes que celles estimées

dans l'étude expérimentale de la dissolution ($\approx 5.10^{-10}$ m²/s). Cette légère différence peut s'expliquer par une incertitude sur la mesure de D qui peut être due à la diffusion ou à la réaction de l'indicateur coloré. En effet, des mesures sur la diffusion d'un colorant à travers l'hydrogel ont montré une valeur de D supérieure à celle de l'acide. Le modèle de diffusion envisagé n'est pas suffisant pour décrire le déplacement de l'acide dans l'hydrogel. Il faudrait utiliser un nouveau processus prenant en compte la diffusion de l'indicateur coloré ainsi que la cinétique de réaction entre l'indicateur et l'acide. Pour ne pas trop altérer la mesure de diffusion, il serait intéressant de diminuer la concentration en indicateur coloré. Cependant, la valeur finale obtenue est tout de même proche de la valeur expérimentale ce qui est satisfaisant pour notre étude.

Dans ces deux méthodes, il s'agit de mesures de coefficients de diffusion apparents, ce qui explique les valeurs plus faibles que celles de la littérature ($4,5 \cdot 10^{-9}$ m²/s). Pour plus de précision, il faudrait prendre en compte la cinétique des réactions secondaires de l'acide (par exemple la réaction avec l'indicateur coloré) mais également les interactions qu'il peut se produire entre l'acide et l'hydrogel.

Au final, nous pouvons conclure que le processus est entièrement limité par la diffusion et que la description chimique par les équations cinétiques n'est pas suffisante pour décrire ce type de réaction. De plus, la stœchiométrie contrôle la vitesse de dissolution. Il semble clair qu'une description par la diffusion de l'acide et le ratio des concentrations est satisfaisante pour comprendre et décrire cette réaction de dissolution.

En perspective, à partir de ce modèle, il nous serait possible de contrôler la réaction de dissolution et de créer des échantillons cœurs-écorces avec des surfaces poreuses et des cœurs denses de tailles contrôlées. Ce contrôle nous permettrait également d'envisager des dissolutions et précipitations successives dans l'optique de créer des matériaux avec des couches poreuses et denses alternées ce qui induiraient des propriétés mécaniques variables et contrôlées sur l'épaisseur.

4.2 Étude du séchage et de l'imbibition des hydrogels de PEG-DA par microscopie

L'objectif de cette partie est d'étudier le séchage et l'imbibition de différentes formulations contenant des fractions variables en PEG-DA, eau et HMP dans l'optique d'obtenir des réseaux polymères avec des propriétés physiques différentes. Nous étudierons des milieux contenant une grande fraction en eau, une faible fraction en HMP et le milieu intermédiaire étudié dans le Chapitre 3. Pour l'étude du séchage et de l'imbibition, nous utilisons des monolithes cylindriques de quelques centaines de microns d'épaisseur et de quelques millimètres de rayon. Nous nous focalisons essentiellement sur les échantillons non poreux pour le séchage car la porosité diffuse la lumière et rend la caractérisation par microscopie difficile. Nous utiliserons des géométries confinées pour décrire plus précisément les cinétiques de séchage. Les points positifs de cette méthode sont que la cinétique sera directement gouvernée par la géométrie étudiée et l'imagerie sera plus facile du fait d'un échantillon fin, quasi 2D [129, 130]. Cette technique est très utilisée dans l'étude de diagrammes de phases [131] ou bien dans l'étude du séchage de suspensions colloïdales [132, 133]. Pour caractériser ce séchage, nous utilisons la microscopie optique, la microscopie de fluorescence ainsi qu'une technique de spectroscopie infrarouge. L'utilisa-

tion de ces différentes techniques d'analyse nous permettra de mettre en lumière de légers gradients de concentration lors du séchage.

Avant l'étude du séchage, nous présenterons le diagramme de phases des différentes formulations étudiées qui a permis de remarquer la présence de synérèse : lors de la réticulation le polymère expulse une partie de l'eau. Nous étudierons également l'imbibition du PEG-DA poreux, ou non, réticulé dans l'optique d'obtenir des temps caractéristiques d'imbibition en fonction des solvants utilisés.

4.2.1 Études préliminaires : Diagramme de phases et synérèse

Nous étudions dans cette partie des formulations contenant de l'eau, du PEG-DA et du HMP en quantités variables. Nous réalisons nos mélanges en faisant varier les fractions massiques en eau et en photoinitiateur. La Figure 4.16 présente les fractions massiques

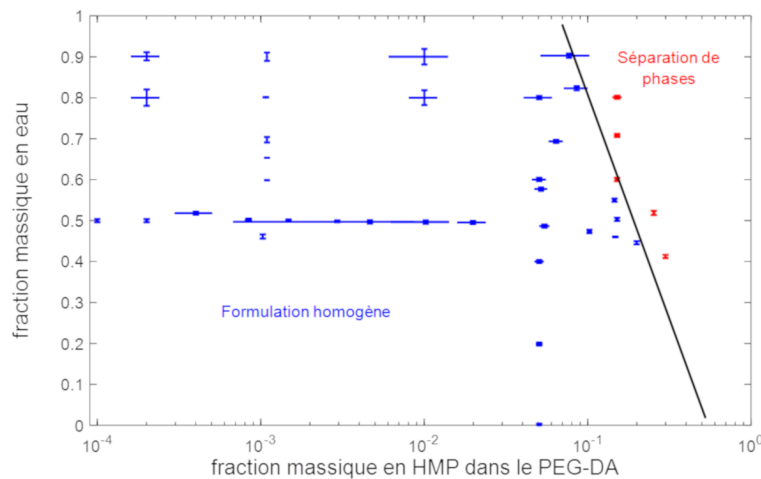


FIGURE 4.16 – Diagramme de phases entre l'eau, le HMP et le PEG-DA.

où la formulation liquide est homogène (points bleus) et les fractions massiques où une séparation de phases entre le HMP et l'eau s'opère (points rouges). Lorsque la fraction en HMP dans le PEG-DA ne dépasse pas 10%, le mélange est totalement miscible quelle que soit la quantité d'eau alors que lorsqu'elle dépasse 15%, le mélange devient non miscible et deux phases apparaissent. Le HMP, plus connu sous le nom commercial de Darocur 1173, est le 2-hydroxy-2-méthylpropiophénone qui est un composé organique insoluble dans l'eau mais soluble dans les phases acrylates à hauteur de 50% massique. Dans notre formulation, lorsque sa fraction est faible, il se solubilise dans le PEG-DA qui, lui-même, se solubilise dans l'eau. Il convient donc d'utiliser de faibles quantités de HMP pour réaliser nos hydrogels.

Une fois les formulations obtenues, nous les polymérisons entre deux lames de verre comme présenté dans le Chapitre 3. Dans cette étude, la concentration en HMP est de 0,1% massique par rapport au PEG-DA. Lors de cette réticulation, nous avons observé un phénomène de synérèse, lors de la densification du polymère celui-ci expulse une partie de l'eau. Lorsque les chaînes polymères grandissent, leur solubilité dans l'eau diminue et une séparation de phase se produit. La synérèse est un phénomène cinétique qui rend compte

de la compétition entre la vitesse de formation du réseau polymère et la vitesse de la séparation de phase. Les travaux de Wu et al [134] ont démontré la présence de synérèse dans les hydrogels de PEG-DA pour des fractions massiques en eau supérieures à 60% pour un photoinitiateur similaire au nôtre, le HCPK (Irgacure 184). Ils ont également démontré que ce phénomène entraînait la formation de porosité dans le réseau de taille submicronique qui pouvait collapser lors du séchage. Pour caractériser ce phénomène dans nos formulations, nous décidons d'étudier la quantité d'eau expulsée lors de la polymérisation en fonction de la quantité d'eau présente dans la formulation de départ (Figure 4.17). L'expérience consiste à prendre des photos des échantillons piégés entre les lames de verre après la polymérisation et à quantifier la quantité d'eau présente autour du gel. Nous obtenons alors la fraction surfacique en eau en fonction de la fraction volumique en eau dans la formulation de départ. Nous considérons la hauteur de l'échantillon constante donc nous pouvons établir que la fraction surfacique est similaire à la fraction volumique. La Figure 4.17.b présente les résultats obtenus. La courbe bleue présente le comportement

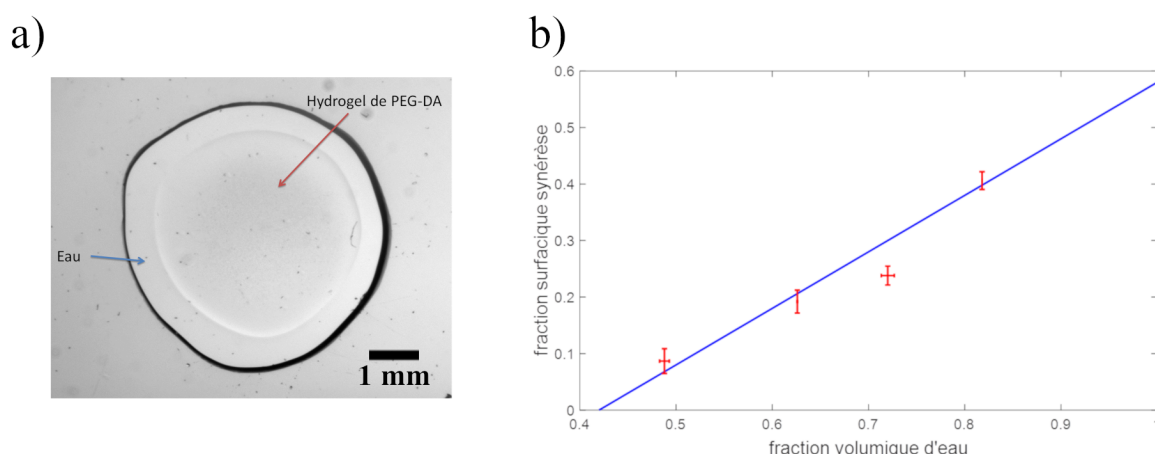


FIGURE 4.17 – a) Photographie obtenue par microscopie d'une formulation contenant environ 80% volumique d'eau après polymérisation. b) Évolution de la fraction surfacique en eau expulsée en fonction de la fraction volumique en eau dans la formulation de départ.

linéaire de la fraction d'eau expulsée en fonction de la fraction d'eau de départ, la pente vaut 1. Cette évolution semble montrer la présence d'une quantité minimale d'eau à partir de laquelle la synérèse s'opère (environ 42% volumique). Une fois cette quantité dépassée, l'eau rajoutée est totalement expulsée. Par exemple, pour la formulation à environ 80%, 40% de l'eau est expulsée. Cette étude montre que le polymère forme un réseau indépendant de la quantité en eau après environ 40% volumique, augmenter la quantité d'eau ne semble pas modifier les propriétés du réseau.

La dernière étude de cette partie consiste à étudier la perte en volume d'une formulation fixée en fonction de l'humidité environnante pour tracer la courbe d'activité. Nous utilisons une formulation contenant 46% massique d'eau, 46% de PEG-DA et 8% de HMP. Pour fixer l'humidité environnante, nous enfermons nos échantillons dans un récipient contenant un mélange de glycérol et d'eau qui va fixer la valeur de l'activité de l'eau. La pression de vapeur d'eau dans l'enceinte va s'équilibrer avec l'activité du mé-

lange. Pour déterminer cette activité, nous utilisons l'expression proposée dans les travaux de Daubersies et al. [135] (Éq. 4.19),

$$a_w = (1 - \phi_p)(1 + 0,8714\phi_p - 0,094\phi_p^2 + 1,009\phi_p^3), \quad (4.19)$$

avec ϕ_p la fraction en glycérol (Figure 4.18). Cette estimation nous donne juste une pre-

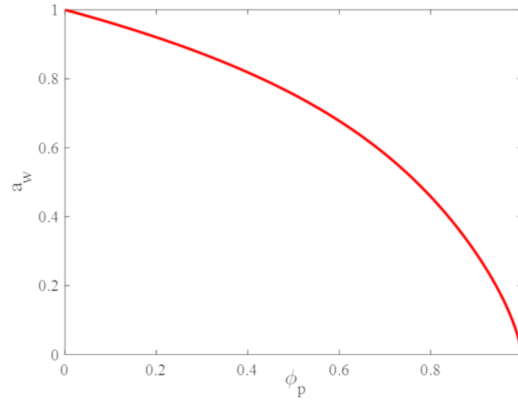


FIGURE 4.18 – Évolution de l'activité dans le mélange en fonction de la fraction massique de glycérol, calculée à partir de l'Éq. 4.19.

mière approximation de la valeur de l'humidité, nous la mesurerons avec un capteur par la suite pour plus de précision. Nous réalisons des mélanges eau-glycérol pour obtenir des humidités allant de 30 à 95%. Nous mesurons le volume des hydrogels de PEG-DA dès la fin de la polymérisation puis nous les plaçons sur une grille juste au-dessus de l'interface entre le mélange eau-glycérol et l'air, et nous refermons l'enceinte. Nous attendons plusieurs jours que l'humidité soit équilibrée et nous mesurons de nouveau le volume des échantillons. La Figure 4.19 présente l'évolution de la perte en volume des échantillons en fonction de l'humidité et le modèle théorique obtenu à partir de la théorie Flory-Huggins (courbe bleue) [131, 136], qui permet d'exprimer l'activité en fonction de la fraction massique et du paramètre d'interaction χ entre le polymère et l'eau (Éq. 4.20),

$$\ln(a_w) = \ln \phi_e + (1 - \phi_e) + \chi(1 - \phi_e)^2, \quad (4.20)$$

avec ϕ_e la fraction en eau. Nous utilisons une valeur de 0,63 pour le paramètre χ [134]. Pour modéliser ces valeurs de perte, nous exprimons, tout d'abord, la perte $\Delta V/V_i$ en fonction des fractions initiale ϕ_e^i et finale ϕ_e^f en eau (Éq. 4.21),

$$\frac{\Delta V}{V_i} = \frac{\phi_e^f(1 - \phi_e^i) - \phi_e^i(1 - \phi_e^f)}{1 - \phi_e^f}. \quad (4.21)$$

La valeur de ϕ_e^i correspond à la fraction en eau dans la formulation de départ, à savoir proche de 0,5. À partir de l'Éq. 4.20, nous calculons les valeurs de ϕ_e^f pour chaque valeur de l'activité a_w . Nous pouvons alors extraire toutes les valeurs de $\Delta V/V_i$ en fonction de a_w .

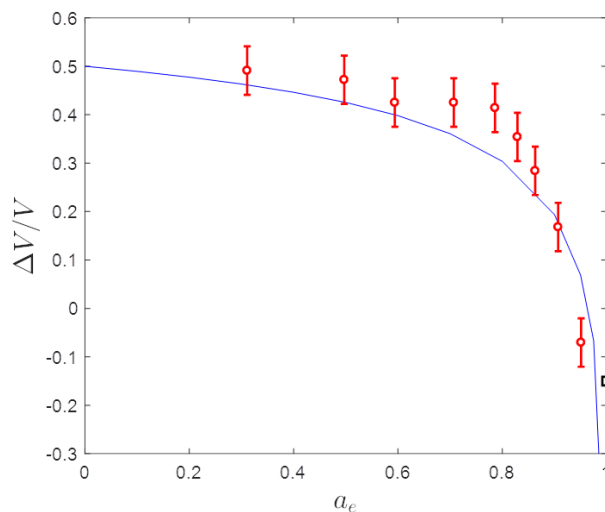


FIGURE 4.19 – Évolution de la perte en volume des monolithes en fonction de l'humidité. La courbe bleue correspond au modèle calculé à partir de la théorie de Flory-Huggins. Le carré noir correspond à la valeur expérimentale du gonflement maximal du polymère

Le modèle de Flory-Huggins est proche des données expérimentales, la valeur χ utilisée est correcte. Une valeur importante de χ favorise la séparation de phase entre le polymère et l'eau, ce qui confirme la synérèse observée dans la partie précédente. Nous remarquons sur la courbe que l'échantillon gagne en volume à partir d'une humidité proche de 95%. Nous estimons une perte en volume maximale d'environ 50% ce qui est supérieur à la valeur de 42% trouvée dans l'étude de la synérèse. Le polymère, lors de la réticulation, conserve une certaine quantité d'eau liée à la synérèse qui peut augmenter lors de l'imbibition. Il est nécessaire de dissocier la synérèse du taux de gonflement maximal du polymère. Le décalage des données expérimentales avec la théorie de Flory-Huggins peut s'expliquer par la densification du polymère lors de la réticulation. Nous avons montré dans le Chapitre 3 que le polymère final pouvait avoir une densité de 1,2 alors que les formulations de départ oscillaient autour de 1,08. Ce décalage au niveau des données peut également s'expliquer par le fait que la théorie de Flory-Huggins s'applique pour des molécules libres alors qu'ici nous travaillons avec un réseau polymère réticulé : le gonflement atteint une valeur maximale liée à la réponse élastique du matériau.

4.2.2 Étude macroscopique du séchage des hydrogels de PEG-DA

4.2.2.1 Étude du séchage en milieu confiné

Dans cette partie, nous étudions le séchage et l'imbibition des hydrogels de PEG-DA par microscopie optique et à l'aide d'une géométrie confinée. Ce type de montage est utilisé depuis une quinzaine d'années [129] et permet de faciliter la compréhension du séchage de solutions (Figure 4.20). L'échantillon étant d'épaisseur fine, le séchage s'effectue selon le diamètre et, est contrôlé par les conditions au bord de la géométrie. Clément et al. [129] ont relié la perte surfacique relative α en fonction du temps à la diffusion du gaz et à la

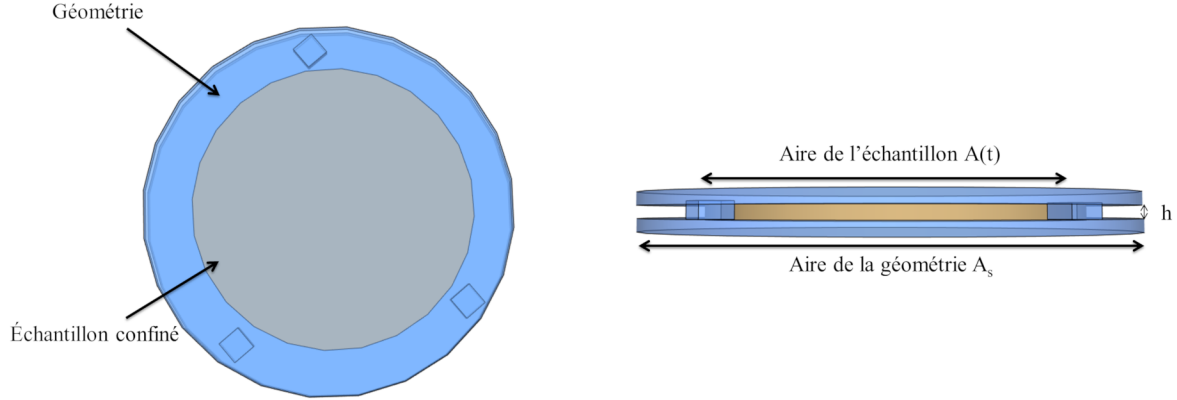


FIGURE 4.20 – Vues schématiques du dessus et de l'épaisseur du montage utilisé lors du séchage d'échantillons confinés.

taille caractéristique de la géométrie (Éq. 4.22),

$$\ln \alpha \frac{d\alpha}{d\tau} = \Delta a, \text{ avec } \Delta a = a(\phi^*) - a_e, \quad (4.22)$$

avec $\alpha = \frac{A(t)}{A_s}$, τ le temps normalisé par le temps de séchage τ_e et Δa la différence d'activité entre le bord du monolithe $a(\phi^*)$ et l'extérieur a_e . τ_e est défini par l'équation suivante :

$$\tau_e = \frac{A_s}{4\pi \tilde{D}}, \text{ avec } \tilde{D} = D c_s v_L, \quad (4.23)$$

avec D le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau, v_L le volume molaire de l'eau liquide et c_s la concentration molaire en eau maximale dans l'air.

La vitesse de contraction de l'échantillon est calculée à partir de la conservation du flux à l'interface entre l'air et le matériau : la vapeur qui diffuse depuis l'interface contribue à la diminution de l'aire [130]. Après intégration, nous obtenons l'évolution de l'aire relative α en fonction du temps (Éq. 4.24),

$$\alpha \ln \alpha - \alpha - \alpha_0 \ln \alpha_0 + \alpha_0 = \tau, \quad (4.24)$$

avec α_0 l'aire relative à τ égal à 0, $\frac{A_0}{A_s}$ et τ équivalent au temps t normalisé par le temps de séchage τ_e . Nous introduisons un paramètre F ,

$$F = \alpha \ln \alpha - \alpha, \quad (4.25)$$

et nous pouvons décrire l'Éq. 4.24 par la relation suivante,

$$F = F_0 + Ct, \quad (4.26)$$

avec $C = \Delta a / \tau_e$. En connaissant l'évolution de la surface au cours du séchage, nous pouvons déterminer les valeurs de F et F_0 . Au final, ces valeurs, associées à celle de τ_e , permettent de mesurer la différence d'activité au cours du séchage. Dans les prochaines expériences de séchage, nous tracerons donc l'évolution de l'aire en fonction du temps et nous estimerons l'activité dans nos échantillons.

4.2.2.2 Estimation de τ_e à partir du séchage d'une goutte d'eau pure

Nous commençons par étudier le séchage d'une goutte d'eau pure, à l'aide du montage confiné, dans l'optique de déterminer le τ_e caractéristique de notre expérience. Nous traitons les surfaces en verre de la géométrie avec des molécules fluorées (Novec) pour éviter au maximum le mouillage. Dans ce cas de figure, la différence d'activité Δa s'exprime par l'Éq. 4.27 car l'activité d'une goutte d'eau pure équivaut à 1,

$$\Delta a = 1 - RH, \quad (4.27)$$

avec RH l'humidité extérieure. Au cours du séchage, nous mesurons l'évolution de l'aire de la goutte et de l'humidité extérieure au cours du temps et nous traçons l'évolution de F en fonction du temps pour déterminer la valeur de C , et donc celle de τ_e . La

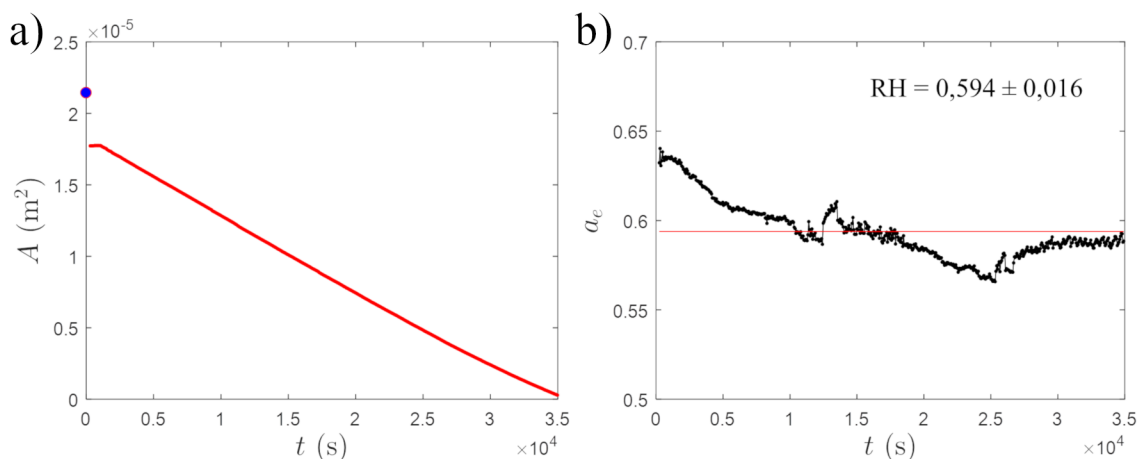


FIGURE 4.21 – a) Évolution de l'aire d'une goutte d'eau pure au cours du séchage. Le point bleu correspond au volume d'eau initial prélevé. b) Évolution de l'humidité extérieure au cours du séchage.

Figure 4.21 présente les évolutions de l'aire de la goutte et de l'humidité extérieure au cours du séchage. Nous remarquons une légère évolution de RH au cours du temps, nous décidons de prendre une valeur moyenne pour la suite de l'étude. La Figure 4.22 représente l'évolution de $\alpha \ln \alpha - \alpha$ au cours du séchage que nous modélisons par l'Éq. 4.26. Nous obtenons, comme attendu, une relation linéaire entre F et le temps et, à partir de la pente, nous obtenons la valeur de C . Connaissant C et Δa , nous obtenons la valeur de τ_e . Nous avons réalisé cette expérience deux fois et nous avons obtenu $5,55 \pm 0,17 \cdot 10^5 \text{ s}$ pour τ_e .

4.2.2.3 Étude du séchage des hydrogels de PEG-DA non poreux

Dans cette partie, nous voulons étudier l'effet du volume de l'échantillon et de la formulation de départ employée sur le séchage des hydrogels. Deux paramètres sont à prendre en compte pour étudier le séchage : le taux de gonflement lors de l'imbibition de l'échantillon qui modifie les fractions volumiques de départ, et la synérèse lors de la réticulation. Dans les deux cas, les effets seront variables en fonction de la formulation

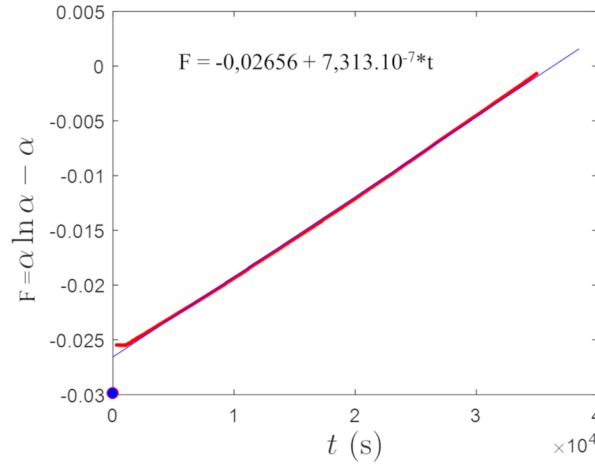


FIGURE 4.22 – Évolution de $\alpha \ln \alpha - \alpha$ en fonction du temps.

étudiée, ce qui entraînera des modifications des fractions volumiques en eau et en polymère initiales. Nous faisons l'hypothèse que le séchage s'effectue de façon homogène et seulement suivant le rayon, la hauteur n'est pas impactée.

Nous commençons par étudier une formulation contenant 46% massique d'eau, 46% de PEG-DA et 8% de HMP (appelée F0) que nous faisons réticuler entre deux lames de verre et que nous imbibons d'eau pure. Nous plaçons ensuite l'échantillon dans la géométrie confinée et nous mesurons l'évolution de l'aire et de l'humidité extérieure en fonction du temps. La partie précédente nous a permis d'estimer une perte en volume d'environ 10% pour F0 lors de la synérèse et un gain en volume d'environ 15% lors de l'imbibition. Nous utilisons ces valeurs pour corriger la valeur initiale de la fraction volumique en polymère. Nous étudions trois volumes différents : 10, 5 et 2 μL . Pour chaque cas, nous mesurons l'aire et l'humidité extérieure en fonction du temps. À partir de l'hypothèse d'un séchage homogène et de l'Éq. 4.22, nous pouvons exprimer l'activité de l'eau dans l'échantillon a_e^{gel} en fonction de la fraction volumique en polymère ϕ_p (Éq. 4.28),

$$a_e^{gel}(\phi_p) = a_e + \tau_e \ln \alpha \frac{d\alpha}{dt}, \text{ avec } \phi_p = \phi_p^G \left(\frac{A_0}{A} \right), \quad (4.28)$$

avec ϕ_p^G la fraction volumique en polymère au début du séchage prenant en compte la synérèse et l'imbibition (pour F0, elle vaut environ 0,4). La Figure 4.23 présente un exemple de mesures réalisées sur un échantillon de 10 μL . Nous observons, dans le cas des hydrogels, que l'aire atteint une valeur minimale correspondant à l'équilibre entre l'activité de l'eau dans le polymère et l'humidité extérieure. Nous pouvons ensuite exprimer l'évolution de a_e^{gel} en fonction de ϕ_p . Nous décidons d'utiliser une valeur moyenne pour l'humidité extérieure pour calculer l'activité dans l'hydrogel. Nous réalisons les mêmes mesures sur un échantillon de 5 μL et deux échantillons de 2 μL (Figure 4.24). Cette étude sur le volume permet de conclure sur le fait que plus l'échantillon est volumineux, plus la vitesse de séchage diminue. Un volume plus important mettra plus de temps à sécher. Nous remarquons que les courbes d'activité des volumes supérieurs à 5 μL sont similaires et montrent un bon accord avec la théorie de Flory-Huggins, pour une valeur de χ de 0,45.

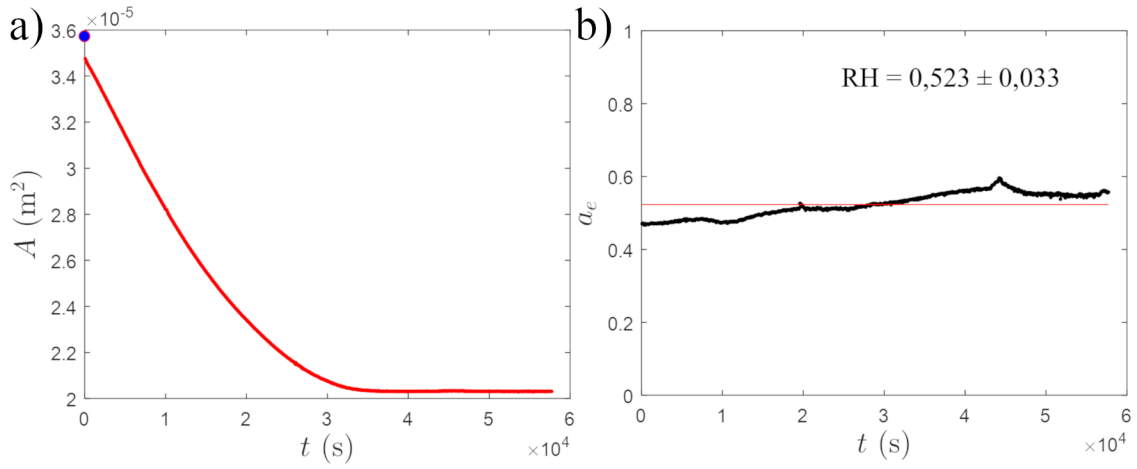


FIGURE 4.23 – a) Évolution de l'aire au cours du séchage d'un échantillon réalisé à partir de F0. Le point bleu correspond au volume initial théorique de formulation prélevé. b) Évolution de l'humidité extérieure au cours du séchage.

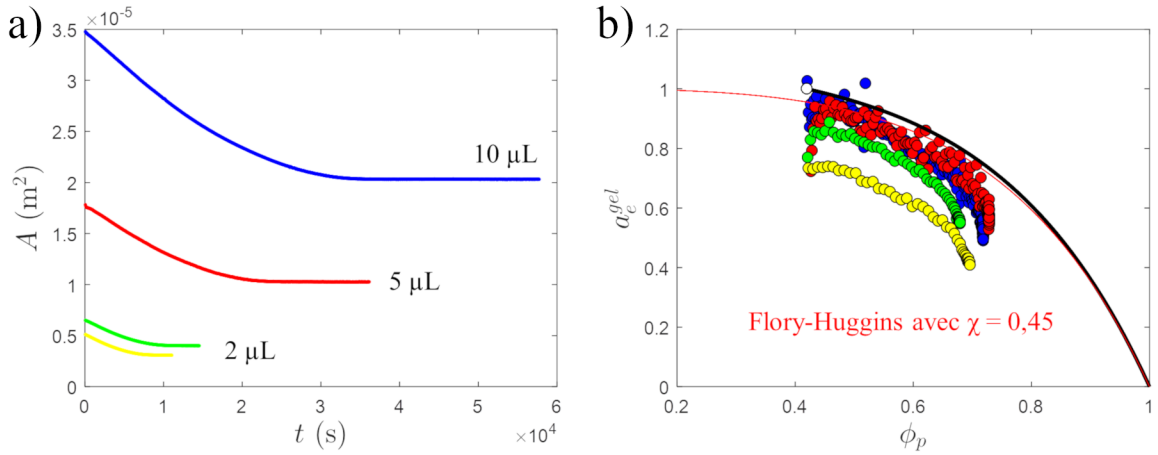


FIGURE 4.24 – a) Évolution de l'aire en fonction du temps pour quatre échantillons avec des volumes variables, réalisés à partir de la formulation F0. b) Évolution de a_e^{gel} en fonction de ϕ_p . La courbe rouge est calculée à partir de la théorie de Flory-Huggins (Éq. 4.20) pour un paramètre d'interaction χ de 0,45. La courbe noire correspond à l'Éq. 4.29 pour un χ de 0,45 et un $\phi_{e,max}$ d'environ 0,6 ($1-\phi_p^G$).

Le décalage subit par les petits volumes peut s'expliquer de deux manières : soit il y a une incertitude sur la prise de volume lors de la réalisation de l'échantillon, soit le séchage a déjà démarré avant la prise des mesures ce qui entraîne une valeur plus basse pour ϕ_p que la valeur réelle. En conclusion, le volume choisi impacte la vitesse de séchage mais pas les données obtenues. Toutefois, il est préférable de prendre des échantillons supérieurs à 5 μL pour éviter les incertitudes. Par la suite, nous décidons d'utiliser des volumes de 5 μL pour avoir des données précises dans des temps de séchage assez courts.

La description par la théorie de Flory-Huggins permet de bien décrire nos expériences. Toutefois, cette description n'est pas adaptée pour nos échantillons car nous travaillons avec des hydrogels qui possèdent une composante élastique qui amène à un taux de gonflement maximal et donc à une fraction en eau maximale dans le gel. Nous proposons d'utiliser un modèle exposé dans le thèse de J. Delavoipière [137], comprenant une composante décrivant l'interaction entre le polymère et le solvant par la théorie de Flory-Huggins et une composante qui décrit l'élasticité du réseau par la quantité maximale d'eau que le polymère peut absorber $\phi_{e,max}$ (Éq. 4.29),

$$a_e^{gel}(\phi_e) = \phi_e \exp^{(1-\phi_e)+\chi(1-\phi_e)^2} \left(\frac{1}{\phi_{e,max} \exp^{(1-\phi_{e,max})+\chi(1-\phi_{e,max})^2}} \right)^{\left(\frac{1-\phi_{e,max}}{1-\phi_e} \right)}, \quad (4.29)$$

avec ϕ_e la fraction en eau dans l'échantillon. Nous utilisons cette expression pour modéliser l'activité de l'eau dans le gel pour deux valeurs de χ et pour des valeurs variables de $\phi_{e,max}$ (Figure 4.25). Nous représentons sur la Figure 4.24 ce modèle pour une valeur de χ de 0,45

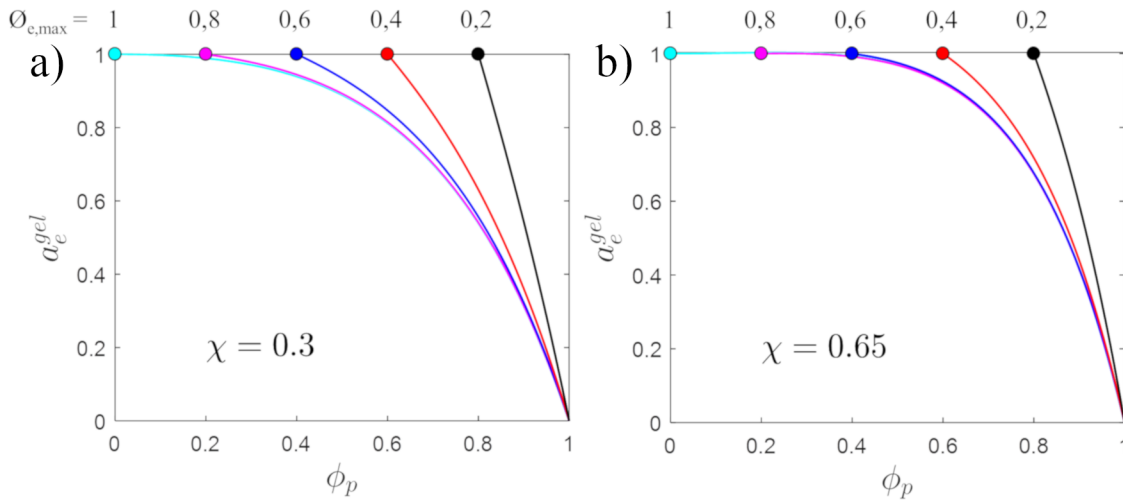


FIGURE 4.25 – Évolutions de a_e^{gel} en fonction de ϕ_p calculées à partir de l'Éq. 4.29 pour des valeurs variables de $\phi_{e,max}$ et pour de valeurs de χ de a) 0,4 et b) 0,65.

et une valeur de $\phi_{e,max}$ de 0,6 (rond blanc sur la figure). Nous remarquons que le modèle décrit bien nos données expérimentales et se rapproche de la théorie de Flory-Huggins. Pour ces paramètres, les deux modèles sont identiques à haute fraction de polymère et différent seulement à basse fraction où le modèle de J. Delavoipière présente une fraction maximale en eau.

Nous étudions, maintenant, l'effet de la réticulation du polymère sur le séchage. Nous utilisons deux échantillons de 5 μL , un réticulé et un non réticulé. Nous mesurons l'évolution de l'aire normalisée par l'aire initiale A/A_0 en fonction du temps et nous calculons, de la même manière que précédemment, a_e^{gel} en fonction de ϕ_p (Figure 4.26). La réticulation du polymère impacte la cinétique de séchage, l'échantillon non réticulé présente une vitesse de séchage plus importante que l'échantillon réticulé. Des gradients de composition peuvent en être à l'origine. En effet, dans la goutte non réticulée, la valeur de l'activité au bord de l'échantillon est différente de la valeur à l'intérieur, ce qui peut expliquer cette

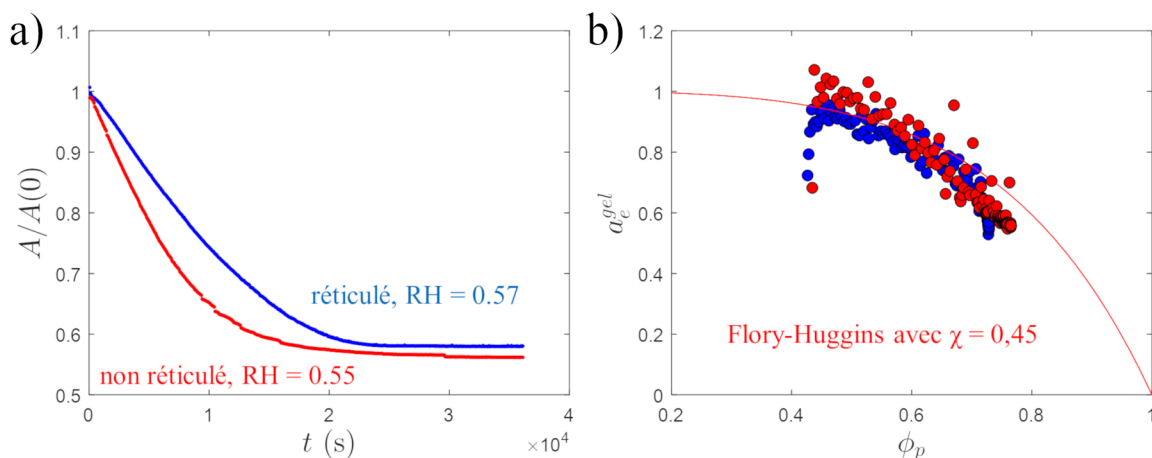


FIGURE 4.26 – a) Évolution de l'aire normalisée par l'aire initiale en fonction du temps pour un échantillon réticulé et un échantillon non réticulé, obtenus à partir de la formulation F0 et faisant 5 μ L. b) Évolution de a_e^{gel} en fonction de ϕ_p . La courbe bleue est calculée à partir de la théorie de Flory-Huggins (Éq. 4.20) pour un paramètre d'interaction χ de 0,45.

variation. Toutefois, les courbes d'activité des deux échantillons sont similaires et présentent un comportement pouvant être décrit par la théorie de Flory-Huggins. Au final, la réticulation impacte la cinétique de séchage mais pas l'analyse. Nous modélisons les valeurs avec la théorie de Flory-Huggins car les deux modèles donnent le même résultat pour ces fractions.

Pour finir, nous étudions l'effet de la formulation de départ sur le séchage. Nous comparons la formulation précédente F0 avec deux autres formulations : une contenant moins de photoinitiateur (appelée F29 : 53,95% massique de PEG-DA, 46,00% d'eau et 0,05% de photoinitiateur) et une contenant moins de photoinitiateur et plus d'eau (appelée F38 : 39,95% massique de PEG-DA, 60,00% d'eau et 0,05% de photoinitiateur). La Figure 4.27 présente les évolutions de l'aire normalisée au cours du séchage pour les trois différentes formulations. Nous remarquons que le séchage est plus rapide dans le cas des formulations F29 et F38, et que la fraction surfacique perdue est plus importante ce qui signifie que la quantité en eau au début du séchage était plus importante (les humidités extérieures sont similaires pour les trois expériences). Les quantités en eau sont identiques dans les échantillons F29 et F38 alors que les quantités d'eau dans les formulations de départ étaient différentes, il semblerait que les échantillons aient absorbé la même quantité lors de l'imbibition. Au final, les échantillons avec une quantité plus faible en photoinitiateur semblent pouvoir absorber plus d'eau, le taux de gonflement maximal du réseau semble lié à la concentration en photoinitiateur. Dans cette partie, nous ne pouvons pas calculer les activités de l'eau dans les hydrogels car nous ne connaissons pas la fraction maximale d'eau que les échantillons peuvent absorber lors de l'imbibition, et, donc, nous ne connaissons pas la fraction initiale en polymère.

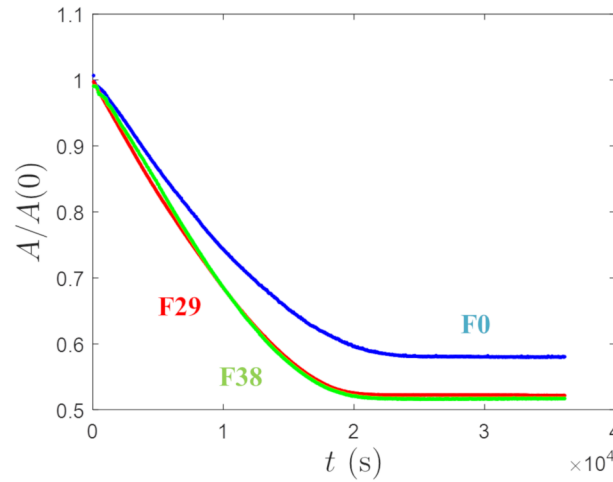


FIGURE 4.27 – Évolutions de l'aire normalisée par l'aire initiale en fonction du temps pour des échantillons réalisés à partir des formulations F0, F29 et F38.

4.2.2.4 Étude du séchage des hydrogels de PEG-DA poreux

Nous terminons cette étude macroscopique sur le séchage par les échantillons de PEG-DA poreux. Nous utilisons la formulation F0 à laquelle nous ajoutons une fraction volumique précise en CaCO_3 pour obtenir la porosité finale. Les échantillons sont réticulés par UV puis sont plongés dans un bain d'acide pour dissoudre le CaCO_3 , et sont rincés et imbibés par de l'eau pure. Nous étudions trois fractions en porosité différentes : 10, 20 et 30%.

Nous commençons par observer le séchage de l'échantillon à 10% et nous remarquons que l'intensité lumineuse transmise à travers l'échantillon augmente au cours du séchage (Figure 4.28). Plus le séchage avance, plus l'échantillon devient transparent. La taille caractéristique de la porosité est de l'ordre du micron, ce qui doit entraîner une diffusion de la lumière par les pores et l'échantillon doit apparaître opaque. Or, ici, nous obtenons l'inverse. Au début du séchage, les pores sont remplis d'eau et il existe une différence d'indices de réfraction entre les cavités et le polymère, il y a diffusion de la lumière et l'échantillon est opaque. Au cours du séchage, il semblerait que l'évaporation de l'eau entraîne l'effondrement des cavités. L'échantillon final n'est plus poreux, l'indice de réfraction est homogène et l'objet apparaît transparent. Cette étude en transmission confirme les résultats obtenus dans le Chapitre 3, à savoir des échantillons très peu poreux à humidité ambiante pour des fractions inférieures ou égales à 10%.

Pour finir, nous mesurons l'évolution de l'aire de l'échantillon au cours du séchage pour les trois porosités et nous estimons une valeur de l'activité de l'eau dans le gel en fonction de la fraction en polymère. Nous modulons la fraction de départ en polymère pour chaque formulation du fait de la quantité variable en porosité. La Figure 4.29 présente les évolutions de l'aire et de l'activité au cours du séchage pour des échantillons poreux et non poreux. Cette étude confirme la remarque précédente, l'échantillon se comporte de la même manière qu'un échantillon non poreux. Les courbes représentant l'aire sont similaires, la seule différence est la perte de surface plus importante chez le non poreux que chez le poreux. Ceci s'explique par la formulation de départ, l'échantillon non poreux

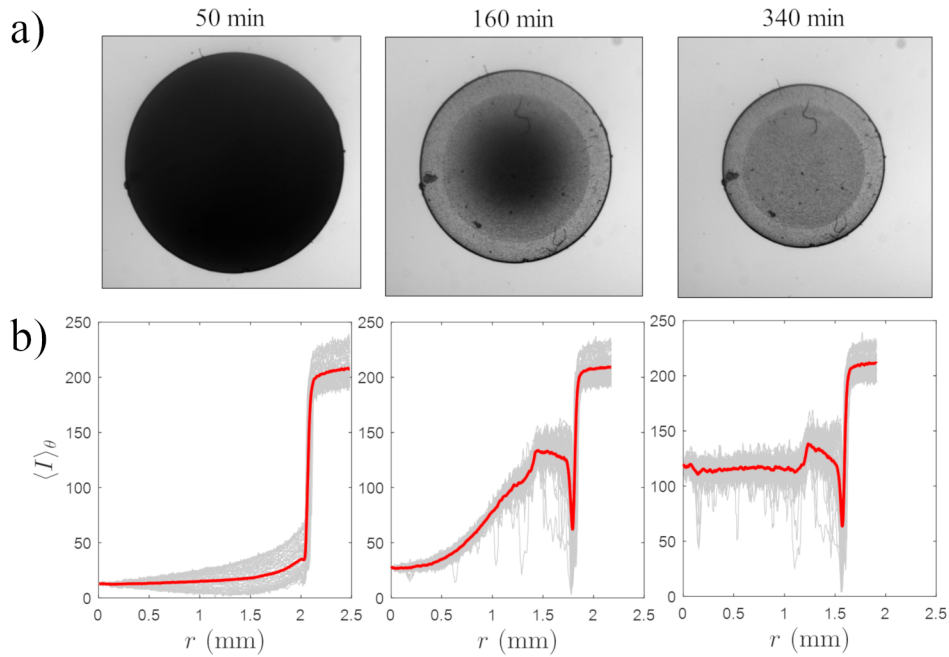


FIGURE 4.28 – a) Observation au cours du séchage d'un hydrogel de PEG-DA poreux à 10%. b) Évolution de l'intensité lumineuse transmise à travers l'hydrogel au cours du séchage.

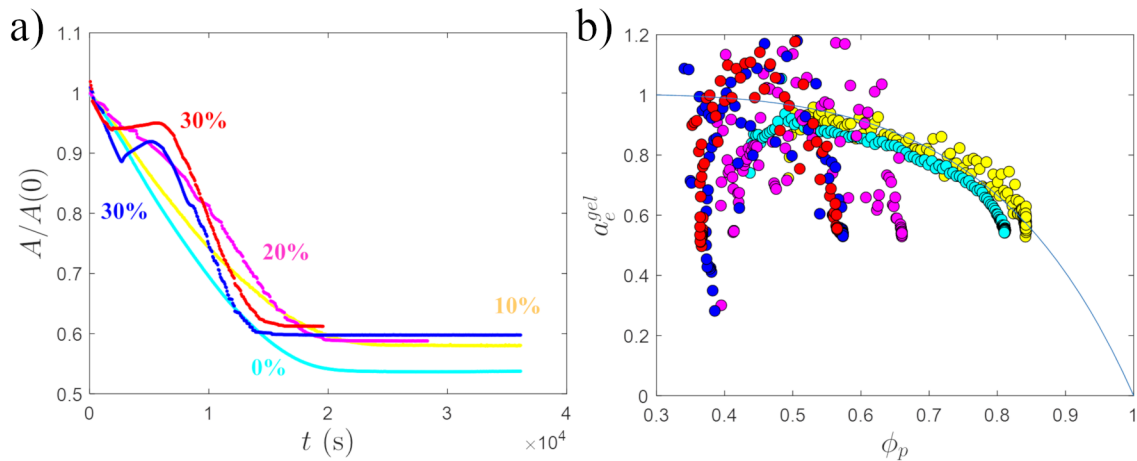


FIGURE 4.29 – a) Étude de l'aire normalisée en fonction du temps pour des porosités allant de 0 à 30%. b) Évolution de l'activité de l'eau dans le gel pour les mêmes échantillons.

contient plus d'eau. De plus, l'humidité a pu varier entre les deux expériences. Au final, les courbes d'activité sont également très similaires ce qui confirme que l'échantillon à 10% est très peu poreux voire pas du tout. Pour ce qui est des échantillons avec des porosités supérieures ou égales à 20%, les courbes représentant l'aire n'évoluent pas de la même manière, le séchage est plus lent pour l'échantillon à 20% et nous observons un

regonflement pour les échantillons à 30%. Du fait de ces variations, il nous est impossible d'extraire des données satisfaisantes d'activité. À partir de toutes ces évolutions, nous constatons que le séchage des échantillons poreux est très différent de celui des non poreux.

4.2.2.5 Conclusion sur le séchage macroscopique

L'étude du séchage macroscopique nous a permis d'observer les effets du volume, de la réticulation et de la formulation sur la cinétique de séchage. Nous avons montré que, pour une même formulation, le volume impactait la vitesse de séchage mais que les analyses finales sur l'activité étaient identiques. Toutefois, il est préférable d'utiliser des volumes supérieurs ou égaux à 5 μL pour éviter les incertitudes expérimentales. Pour ces mesures, nous avons montré un bon accord avec la théorie de Flory-Huggins pour des fractions en polymère supérieures à 0,5. Pour les fractions plus basses, il est nécessaire d'utiliser un modèle prenant en compte la réponse élastique du réseau polymère, symbolisée par une fraction maximale en eau que le réseau peut absorber. Ensuite, nous avons étudié l'effet de la réticulation sur le séchage. La formulation non réticulée sèche différemment de l'échantillon réticulé, cette différence peut s'expliquer par la présence de gradients de composition. Toutefois, l'analyse sur l'activité est peu impactée et donne des résultats similaires pour les deux échantillons. Enfin, nous avons également étudié l'effet de la formulation de départ sur le séchage. Les deux formulations avec le même taux de photoinitiateur ont montré des résultats identiques qui tendent à dire que la quantité d'eau absorbée par le réseau est liée à la quantité en photoinitiateur : plus le ratio photoinitiateur/polymère est petit, plus la quantité d'eau absorbée est grande.

Nous avons également étudié le séchage des échantillons de PEG-DA poreux. Nous avons mis en lumière, par une étude en transmission, l'effondrement des pores et la perte de porosité, à humidité ambiante, pour les échantillons avec des fractions en porosité théorique inférieures ou égales à 10%. Ce résultat confirme ceux obtenus dans le Chapitre 3 sur les mesures de densité. Nous avons remarqué que les échantillons poreux à plus de 10% possédaient des cinétiques de séchage différentes et présentaient même un gonflement pendant le séchage.

Pour finir, l'hypothèse du séchage homogène semble concluante pour notre matériau et permet de donner une première approximation des propriétés physiques du gel. Toutefois, il serait intéressant de réaliser des expériences supplémentaires pour être plus précis. Dans le cas de l'étude sur l'effet de la formulation, nous ne connaissions pas le taux de gonflement ni la synérèse pour les différentes formulations, ce qui nous empêchait de connaître les fractions volumiques de départ. Une mesure en Raman pourrait permettre de donner les valeurs pour ces fractions en début de séchage. De plus, nous avons fait l'hypothèse que la hauteur n'évoluait pas lors de séchage, nous pourrions utiliser une technique de microscopie de fluorescence confocale pour étudier cette variation ou non. Si nous introduisons une faible variation de la hauteur lors du séchage, nous pouvons exprimer ϕ_p de la manière suivante :

$$\phi_p = \phi_p^G \left(\frac{A_0}{A} \right)^{1,2}. \quad (4.30)$$

Nous pouvons recalculer les fractions volumiques et retracer les courbes d'activités. La Figure 4.30 montre que l'introduction d'une légère variation de la hauteur lors du séchage

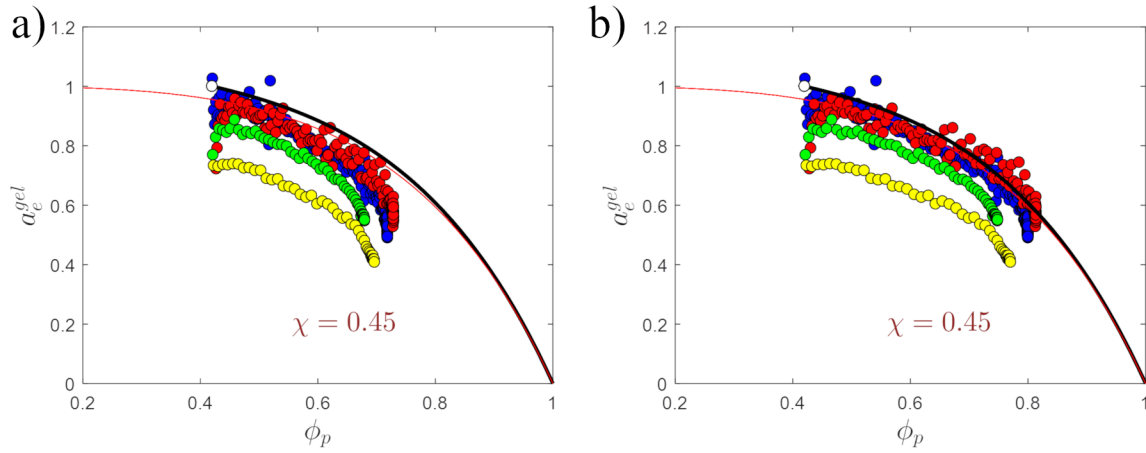


FIGURE 4.30 – Évolutions de a_e^{gel} en fonction de ϕ_p pour la formulation F0 réticulée et pour différents volumes, calculées à partir a) d'une hauteur qui ne varie pas lors du séchage et b) à partir d'une légère variation de la hauteur (Éq. 4.30). La courbe rouge correspond au modèle de Flory-Huggins pour une valeur de χ de 0,45 et la courbe noire correspond à l'Éq. 4.29 pour le même χ .

permet d'avoir une meilleure correspondance avec les modèles étudiés. Une fois les incertitudes levées sur les fractions et la hauteur, il ne restera qu'un paramètre variable, χ .

4.2.3 Étude microscopique du séchage des hydrogels de PEG-DA

Les travaux précédents nous ont amenés à formuler une hypothèse de séchage homogène que nous décidons de confirmer ou non par une étude microscopique. Pour cela, nous étudions le déplacement de particules fluorescentes piégées dans le réseau au cours du temps dans l'optique d'observer le champ de déplacement des traceurs et de mettre en évidence ou non l'existence de gradients de composition dans l'échantillon. Nous utilisons les mêmes formulations que celles du séchage macroscopique, à savoir une formulation classique (F0), un autre avec moins de photoinitiateur (F29) et une dernière avec moins de photoinitiateur et plus d'eau (F38). Nous réticulons les échantillons entre deux lames de verre et nous les plaçons dans le montage confiné pour étudier le séchage. Les particules fluorescentes que nous utilisons sont des particules commerciales de 1 μm de diamètre à base de polystyrène chargé en molécules fluorescentes. Pour observer facilement les déplacements et éviter la diffusion de la lumière, nous étudions des échantillons à base de PEG-DA non poreux. À l'aide des photos prises en microscopie de fluorescence (Figure 4.31.a), nous mesurons le déplacement de chaque particule au cours du temps. Si le séchage est homogène, le déplacement de toutes les particules sera proportionnel à leur distance depuis le centre de l'échantillon, tous les $\Delta r/r_i$ seront équivalents avec Δr la distance parcourue suivant le rayon sur un temps t et r_i la distance initiale jusqu'au centre [138].

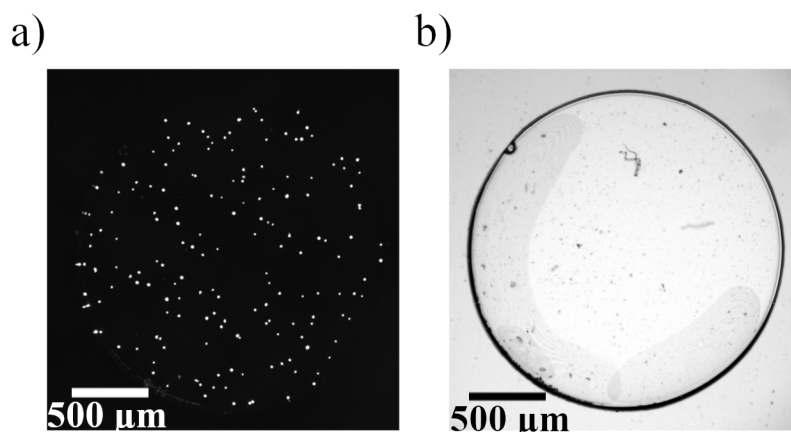


FIGURE 4.31 – a) Image d'un échantillon de PEG-DA prise en microscopie de fluorescence. b) Image d'un échantillon de PEG-DA prise en microscopie optique classique.

La première étude est réalisée à partir des images de microscopie de fluorescence seulement. Les mesures consistent à prendre des photos des échantillons à des intervalles de temps réguliers et à mesurer le déplacement de chaque particule. Nous réalisons une analyse pour visualiser l'homogénéité du séchage à l'œil nu en réalisant des vidéos du séchage en conservant la surface de l'échantillon constante. L'idée consiste à compenser la perte de l'aire due au séchage par un zoom sur l'échantillon au cours du temps. Si le séchage est homogène, les particules fluorescentes doivent suivre la même évolution et ne pas se déplacer au cours du temps. La Figure 4.32 montre que les particules ne bougent pas au cours du temps avec cette méthode, leurs déplacements sont proportionnels à la perte sur la surface. Cette méthode confirme que le séchage est bien homogène. Cette étude à l'œil

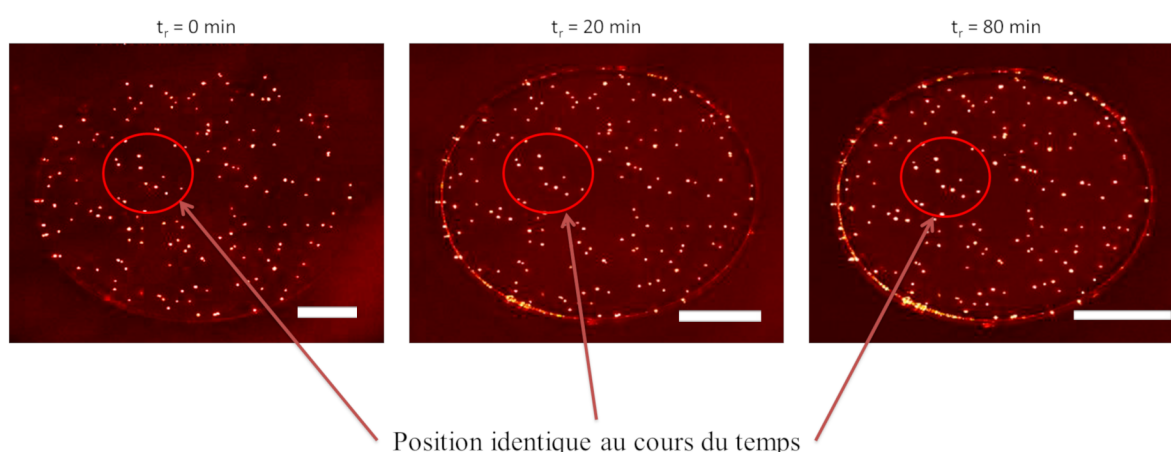


FIGURE 4.32 – Évolution au cours du temps normalisé par l'humidité de photos prises en microscopie de fluorescence traitées pour conserver la surface de l'échantillon constante. La barre d'échelle vaut 2 mm.

nu étant très approximative, nous décidons tout de même de mesurer avec précision tous

les déplacements des particules fluorescentes. Étant donné que nous voulons normaliser le déplacement Δr par sa position initiale r_i , nous devons déterminer précisément le centre de l'échantillon et pour cela nous devons pouvoir repérer le bord de l'échantillon. Les photos prises en microscopie de fluorescence (Figure 4.31.a) ne permettent pas la mesure précise de la surface de l'échantillon ce qui entraîne une très grande incertitude sur le déplacement relatif des particules. Il est donc compliqué de faire une mesure concluante avec seulement la microscopie de fluorescence. Les trois formulations étudiées ont donné des résultats similaires.

Nous décidons de coupler nos mesures de fluorescence en simultané avec des mesures en lumière visible à l'aide d'un obturateur. Pour chaque intervalle de temps, une image en fluorescence et une image en lumière visible sont obtenues : l'image en lumière visible permet de repérer les bords de l'échantillon et de mesurer la surface totale alors que l'image par fluorescence permet de repérer le déplacement des traceurs. Nous utilisons un programme Matlab pour suivre le déplacement des particules au cours du temps. Pour chaque couple d'images, la position de chaque particule est déterminée ainsi que la surface totale de l'échantillon. Nous pouvons alors déterminer avec précision les déplacements au cours du temps et conclure sur l'hypothèse de séchage homogène. Nous traitons deux types de données : l'évolution de Δr en fonction de r_i au cours du temps et l'évolution de $(\Delta r/r_i)/k$ en fonction de r_i avec k le coefficient de zoom permettant de garder la surface de l'échantillon constante. Si le séchage est homogène, les premières données doivent représenter une droite et les secondes données doivent représenter une droite constante égale à 1. Nous commençons par étudier la formulation F0. La Figure 4.33 représente

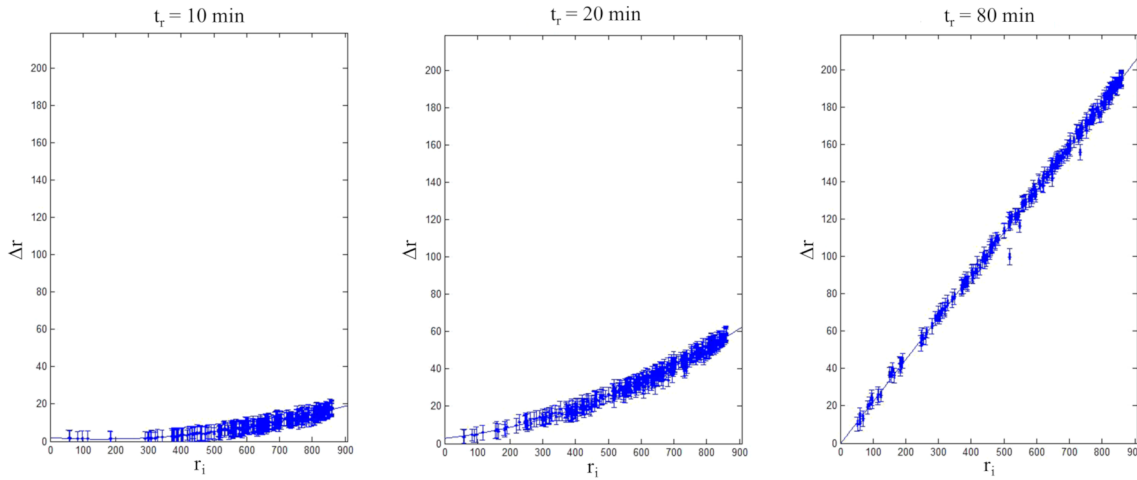


FIGURE 4.33 – Représentation de Δr en fonction de r_i pour trois temps normalisés t_r de 10, 20 et 80 minutes. Les unités de Δr et r_i sont en μm .

le déplacement en fonction de sa position initiale au cours du temps. Nous remarquons que l'évolution n'est pas linéaire au cours du séchage et que nous avons au final des gradients de concentrations en eau dans l'échantillon. À la fin du séchage ($t_r = 80$ min), nous obtenons le comportement linéaire attendu confirmant que le déplacement final est homogène en tout point du monolithe. Nous confirmons ces résultats avec la Figure 4.34 qui représente $(\Delta r/r_i)/k$ en fonction de r_i . Pour les temps courts, nous observons bien

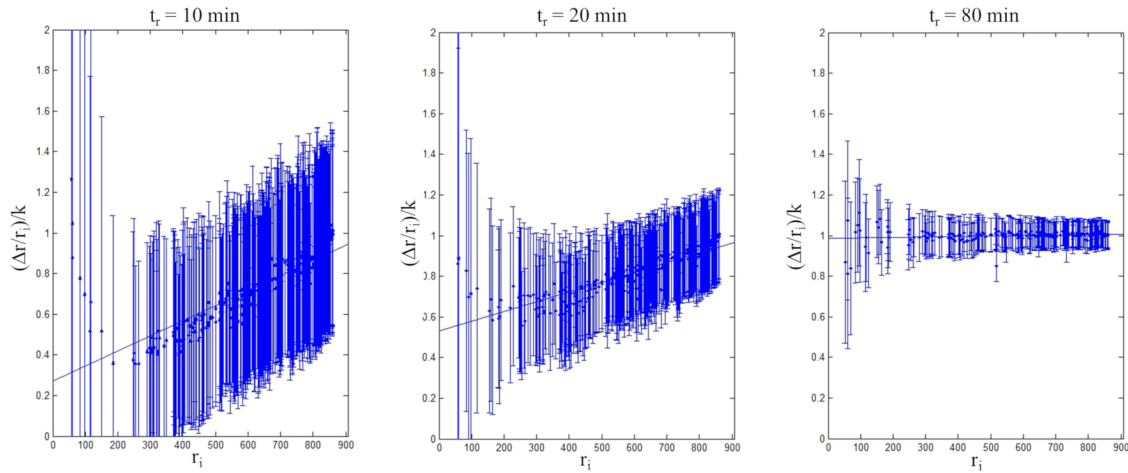


FIGURE 4.34 – Représentation de $(\Delta r/r_i)/k$ en fonction de r_i pour trois temps réduits t_r de 10, 20 et 80 minutes. L'unité de r_i est en μm .

des valeurs qui ne sont pas égales à 1 qui confirment la présence de légers gradients, les particules ne se déplacent pas de la même manière radialement. À la fin du séchage, comme précédemment, nous obtenons le comportement attendu. Les résultats obtenus pour les formulations contenant moins d'initiateur et plus d'eau présentent des résultats identiques.

Au final, ces études montrent que le séchage du PEG-DA ne s'effectue pas de façon homogène et provoque la formation de gradients de concentration en eau minimes. L'analyse du déplacement des traceurs fluorescents permet de montrer comment l'hydrogel sèche. Au début du séchage, la concentration en eau diminue à la périphérie de la goutte ce qui entraîne une contraction de l'hydrogel alors que la concentration en eau au centre diminue très peu et la contraction est plus faible : cet effet est responsable du gradient de composition en eau entre les bords et le centre. Lorsque le séchage avance, la diminution de la concentration en eau au centre et la contraction deviennent plus fortes ce qui tend à homogénéiser la composition. En fin de séchage, la composition est homogène et l'hydrogel s'est contracté de la même manière en tout point de l'espace. En conclusion, nous observons de légers gradients de composition qui s'estompent au fil du séchage jusqu'à obtenir un échantillon homogène.

4.2.4 Étude par spectroscopie infrarouge du séchage des hydrogels de PEG-DA

Pour décrire les gradients de concentrations en eau mis en lumière dans la partie précédente, nous décidons d'utiliser une technique de spectroscopie infrarouge. Grâce à l'aide de Moncef Lehtihet et du département TREFLE de l'institut de Mécanique et d'Ingénierie (I2M), nous avons étudié le séchage de différentes formulations de PEG-DA. L'objectif est de calculer la concentration en eau dans l'échantillon en mesurant l'absorbance au cours du séchage.

Pour les mesures, une technique de spectroscopie IRFPA (« InfraRed Focal Plane Array ») est employée. Le principe consiste à sélectionner une longueur d'onde à partir d'un monochromateur, d'en faire un faisceau large et collimaté à l'aide de lentilles et de l'envoyer sur l'échantillon à étudier. L'échantillon absorbe alors une partie du signal et émet de la chaleur. Le signal final est capté par une caméra thermique. Un obturateur peut bloquer le faisceau de départ, ce qui permet de récupérer le signal de l'émission propre de l'échantillon ainsi que le signal du faisceau initial transmis additionné à l'émission propre. À l'aide de ces deux signaux, il est possible de déterminer l'absorbance du matériau à la longueur d'onde choisie.

Nous commençons par réaliser le spectre d'absorbance des composés de la formulation dans le domaine de l'infrarouge pour trouver une longueur d'onde où absorbe l'eau et où les autres composés n'absorbent pas. Nous nous focalisons sur des longueurs d'ondes comprises entre 3 et 5 μm dans l'infrarouge moyen car il s'agit des limites de notre appareillage (Figure 4.35). Après observation des différents spectres, nous choisissons une

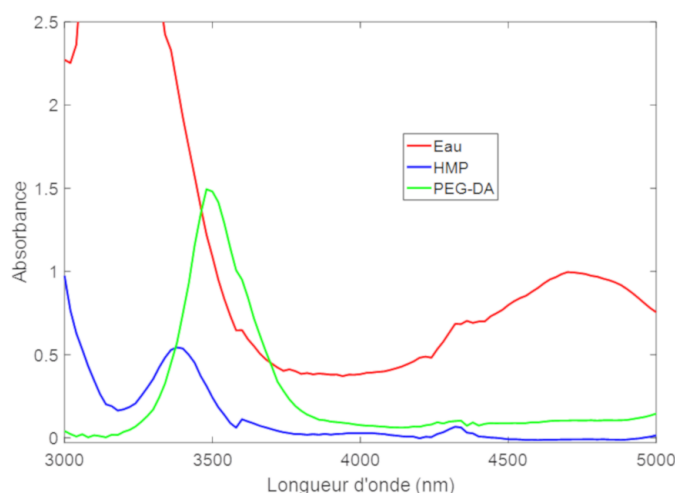


FIGURE 4.35 – Spectres d'absorbance de l'eau, du HMP et du PEG-DA dans le début du domaine de l'infrarouge moyen.

longueur d'onde de 4 μm où seule l'absorbance de l'eau est observable. Connaissant son coefficient d'extinction molaire à 4 μm grâce au spectre, nous pouvons calculer l'évolution de la concentration en eau au cours du temps. En connaissant la fraction en polymère de départ et par analogie, nous pouvons également déterminer la fraction en PEG-DA dans l'échantillon au cours du temps.

La technique employée permet de cartographier en termes d'absorbance l'ensemble d'un échantillon. Nous utilisons de nouveau le montage pour l'étude du séchage confiné sauf qu'ici il n'est pas question d'utiliser des lames de verre car celles-ci absorbent dans l'infrarouge, nous utilisons des wafers en silicium qui sont transparents à la longueur d'onde d'étude (malgré une perte en réflexion). Nous réalisons les premiers tests sur des échantillons non réticulés : un à partir de la formulation classique et un autre à partir de la formulation avec beaucoup moins d'initiateur. Nous mesurons tout d'abord l'absorbance totale puis nous estimons les fractions molaires au cours du temps. La Figure 4.36 présente

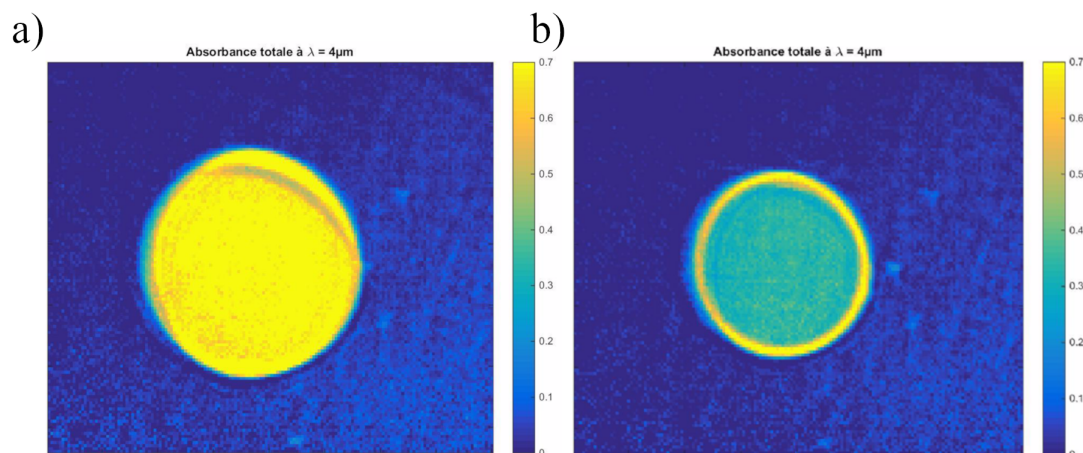


FIGURE 4.36 – Exemple d’absorbance mesurée pour un échantillon non réticulé a) en début de séchage et b) en fin de séchage.

un exemple de mesure d’absorbance pour un échantillon non réticulé qui montre une diminution de cette absorbance au cours du séchage qui est due à la perte d’eau. À partir de ces données, nous calculons les évolutions des fractions molaires au cours du temps. La Figure 4.37 montre les évolutions des fractions molaires au cours du séchage pour les deux échantillons non réticulés. Nous observons une diminution constante de la taille de l’échantillon et des gradients de concentrations notables : la concentration en eau décroît du centre vers le bord de la goutte de façon non linéaire et la concentration en PEG-DA suit l’évolution inverse. L’augmentation de la quantité en HMP diminue la quantité en eau ce qui explique la légère différence en début de séchage au niveau des valeurs. En fin de séchage, l’échantillon à 15% ne présente plus de gradients de concentration ce qui est conforme aux études de la partie précédente qui montraient qu’à la fin du séchage les valeurs étaient homogènes dans l’ensemble de l’échantillon. Il semblerait que le séchage ne soit pas terminé dans l’échantillon à 0,1%. Dans l’ensemble, les résultats sur les formulations non réticulées montrent la présence de gradients de concentrations en eau lors du séchage. Il s’agit ici de l’étude d’une goutte de formulation et non d’un hydrogel.

Nous réalisons la même étude sur les mêmes formulations mais cette fois-ci réticulées. La Figure 4.38 montre les évolutions des fractions molaires au cours du séchage pour les deux échantillons réticulés. Les résultats obtenus sont quasi identiques à ceux sur les échantillons non réticulés. La fraction molaire en eau diminue toujours de façon non linéaire du centre vers le bord et on observe à la fin une concentration homogène.

Cette étude par spectroscopie infrarouge nous permet de confirmer la présence de gradients de concentrations et de visualiser leur évolution au cours du séchage. La conclusion finale est toujours la même, les formulations n’influencent pas la cinétique de séchage et ne semblent pas beaucoup modifier le réseau poreux. Cette étude nous permet également de mettre en évidence la fraction molaire en eau restante à la fin du séchage, qui se situe entre 0,1 et 0,15 à atmosphère ambiante. Cette valeur confirme celle de 14% volumique trouvée dans le Chapitre 3.

Comme dernière expérience, nous décidons d’étudier le séchage d’un échantillon réticulé et poreux à hauteur de 20%. Ici, nous n’observons pas les fractions molaires mais

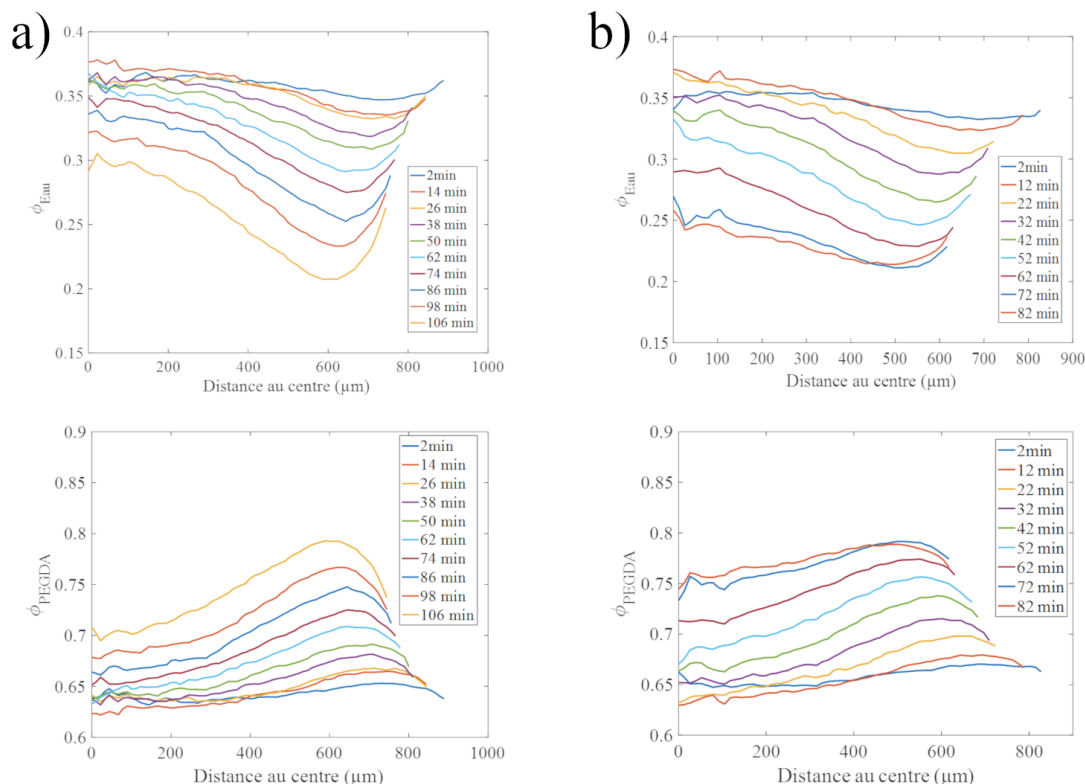


FIGURE 4.37 – Évolutions des fractions molaires en eau et PEG-DA au cours du séchage pour deux échantillons non réticulés contenant a) 0,1 et b) 15% massique de HMP dans le mélange.

nous espérons apercevoir la diffusion de la lumière lors de l'apparition des pores en observant les fluctuations au niveau de l'absorbance. Nous utilisons toujours une longueur d'onde de 4 μm et nous observons l'évolution de l'absorbance totale au cours du séchage (Figure 4.39). Au début du séchage, nous observons une absorbance constante qui correspond à celle de l'eau présente. Au cours du séchage, le diamètre de l'échantillon diminue et l'absorbance subit une forte croissance depuis le bord jusqu'au centre. Cette évolution est contraire à celle attendue, normalement la concentration en eau et l'absorbance diminuent du centre vers le bord. L'absorbance étant calculée à partir de la transmission du signal, il est possible que cette croissance soit plutôt due à de la diffusion. Au départ, l'échantillon est complètement imbibé d'eau et la porosité n'est pas présente ce qui explique cette absorbance homogène. Plus le séchage avance, plus l'eau s'évapore et les pores apparaissent. Ceux-ci ayant une taille proche de la longueur d'onde d'étude (2 μm de diamètre pour 4 μm), ils diffusent la lumière. Il semblerait, qu'à partir de la transmission du signal, nous assistions à la nucléation du gaz dans les pores. Cette technique par spectroscopie infrarouge nous permet de confirmer la présence importante de porosité pour les échantillons avec une fraction de 20% attendue.

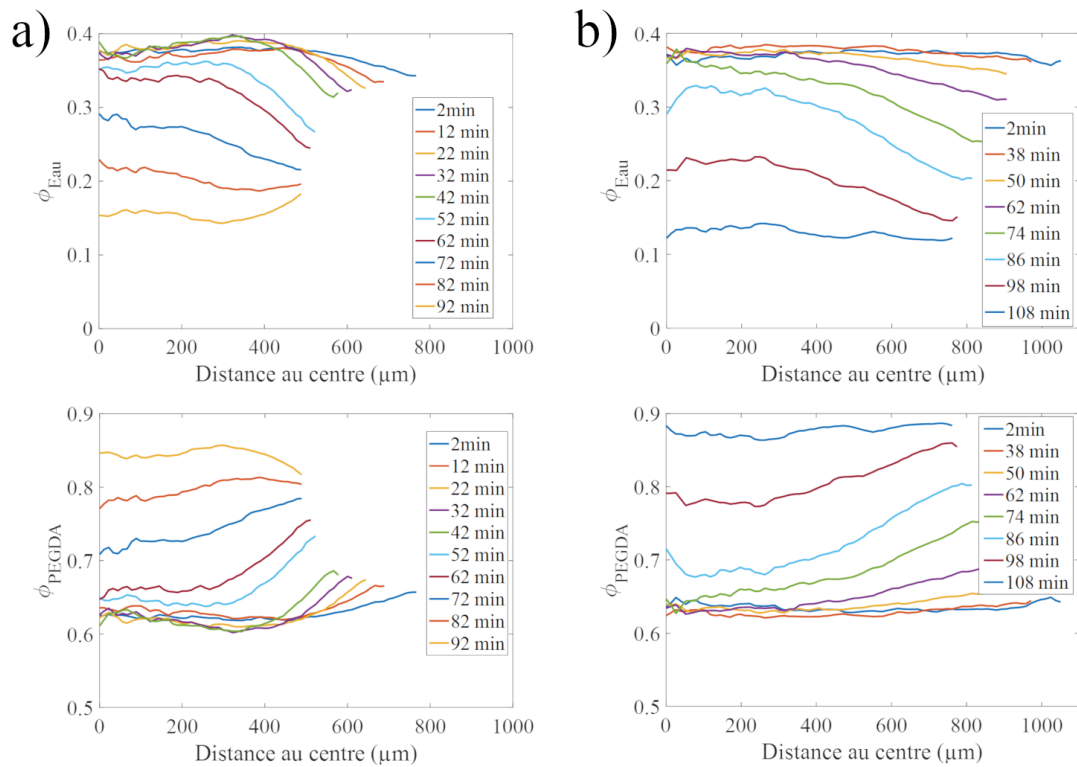


FIGURE 4.38 – Évolutions des fractions molaires en eau et PEG-DA au cours du séchage pour deux échantillons réticulés contenant a) 0,1 et b) 15% massique de HMP dans le mélange.

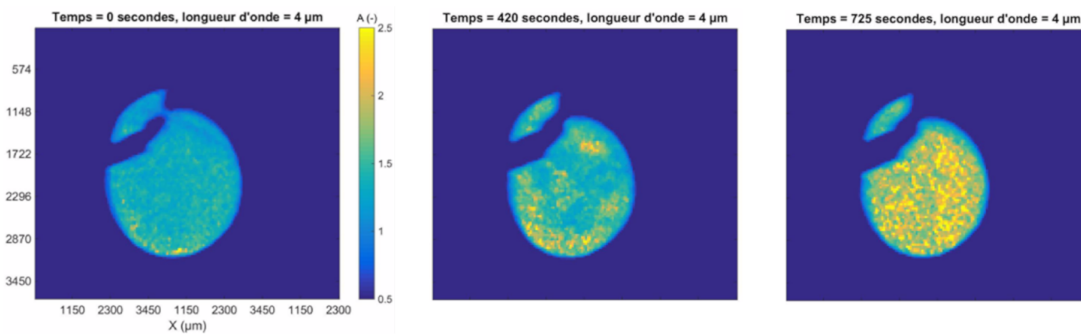


FIGURE 4.39 – Évolution de l'absorbance d'un échantillon réticulé et poreux à 20% au cours du séchage.

4.2.5 Étude macroscopique de l'imbibition

Dans les parties précédentes, nous avons confirmé le fort caractère hygroscopique de notre matériau. Nous décidons maintenant de réaliser l'inverse en étudiant la cinétique de gonflement dans différents solvants. Nous utilisons la formulation classique contenant 46% massique d'eau, 46% de PEG-DA et 8% de HMP que nous réticulons et faisons sécher

à atmosphère ambiante. Nous étudions plusieurs catégories de solvants : des solvants polaires avec l'eau, l'éthanol et l'acide oléique, des solvants quasiment non polaires avec les huiles silicones et le PDMS, et des solvants apolaires avec l'huile fluorée FC40 et l'heptane. Nous réalisons un premier test simple, nous plongeons les échantillons dans les solvants et nous observons les gains en masse et en volume (Tableau 4.1). Comme

TABLE 4.1 – Gains en masse et en volume après imbibition dans un solvant

Solvants	Volume/Masse (%) 45h	Volume/Masse (%) 120h
Eau	84/83	89/81
Huile silicone AR200	- 6/- 4	- 14/- 9
PDMS Sylgard	- 5/ 3	- 5/- 2
Ethanol	48/34	52/32
Huile Fluorée FC40	- 6/- 1	- 3/-1
Acide oléique	14/13	20/20
Heptane	- 15/- 13	- 15/- 11

attendu, le PEG-DA présente un gonflement de la masse et du volume prononcé avec les solvants polaires : plus le moment dipolaire est important, plus l'affinité est grande et plus le polymère se gonfle. Dans le cas de l'huile silicone AR200, du PDMS et de l'huile fluorée, nous observons une légère diminution de la masse et du volume, ces solvants n'imbibent pas le matériau et semblent le contracter un peu. Pour le cas du solvant le plus apolaire, l'heptane, nous remarquons une diminution marquée du volume et de la masse, il est possible qu'il dissolve le polymère. Ces premiers tests montrent que le PEG-DA a une forte affinité avec les composés polaires et une faible affinité avec les solvants apolaires, ce qui nous confirme le choix du PDMS et des huiles fluorées pour réaliser nos dispersions et nos mesures acoustiques.

Les tests précédents ont été faits sur des échantillons non poreux, nous décidons maintenant d'étudier l'imbibition d'échantillons poreux à 20% dans 4 solvants : l'eau, l'huile silicone AR200, le PDMS et l'huile fluorée FC40. Nous utilisons le montage de la goutte confinée pour observer l'évolution de l'aire de ces échantillons. La Figure 4.40.a) confirme que le PEG-DA n'a pas d'affinité avec les solvants non polaires, l'aire n'évolue pas au cours du temps avec l'huile silicone AR200, le PDMS et l'huile fluorée FC40. Avec la fraction de gain de l'aire (Figure 4.40.b), nous confirmons ce résultat. Ce test montre de nouveau que le PEG-DA a une grande affinité avec l'eau, ce qui est également visible sur la fraction de gain de l'aire qui est très grande dès les premières minutes. Toutes ces mesures laissent penser que le PEG-DA poreux ne se gonfle pas dans les solvants apolaires.

Dans les expériences précédentes, nous utilisions des échantillons de 280 μm d'épaisseur. Nous en réalisons maintenant des plus fins d'environ 40 μm et nous remarquons au microscope qu'ils changent de contraste après insertion dans les solvants. Nous décidons d'étudier l'évolution de ce contraste au cours du temps et nous le relierons à la fraction

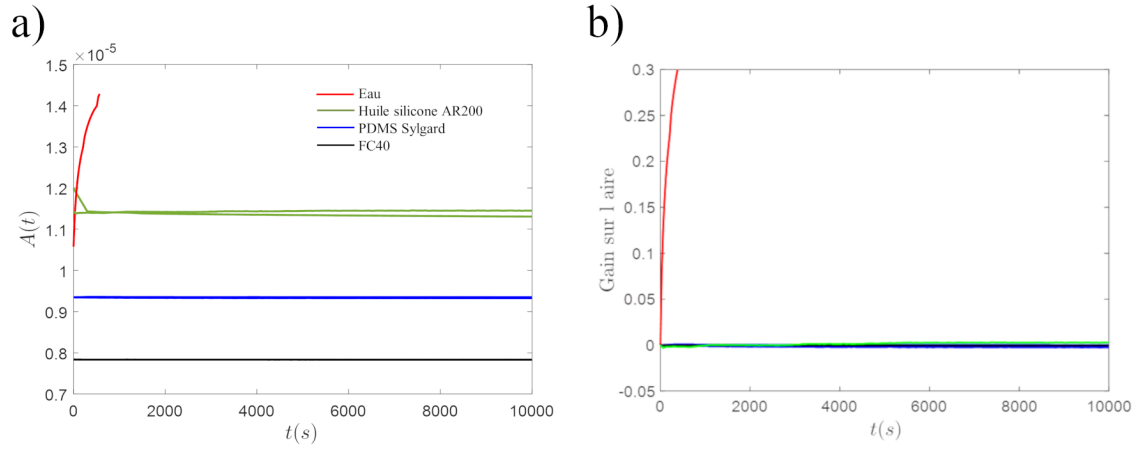


FIGURE 4.40 – a) Évolution de l'aire en fonction du temps pour des solvants variables. b) Évolution du gain sur l'aire en fonction du temps pour des solvants variables.

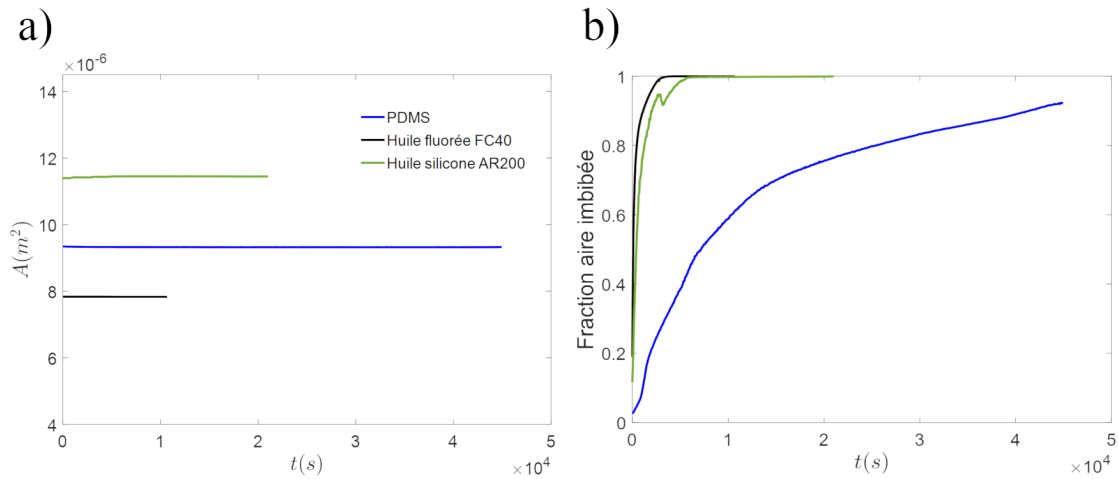


FIGURE 4.41 – a) Évolution de l'aire en fonction du temps pour des solvants variables. b) Évolution de la fraction en aire imbibée en fonction du temps pour des solvants variables.

d'aire imbibée (Figure 4.41). Les aires des différents échantillons ne changent pas au cours du temps, comme attendu, mais la fraction d'aire imbibée, elle, augmente. Nous avons une imbibition plus ou moins rapide en fonction du solvant étudié : plus la viscosité est faible, plus la vitesse d'imbibition est grande. Cette observation est confirmée par la loi de Darcy [123] qui décrit le transport d'un fluide à l'intérieur d'un milieu poreux (Éq. 4.31),

$$v = \frac{\kappa \Delta P}{\eta L}, \quad (4.31)$$

avec v la vitesse en m/s, κ la perméabilité en m², η la viscosité dynamique du fluide en Pa.s et L la longueur de l'échantillon en m. Cette équation confirme l'augmentation de la vitesse lorsque la viscosité diminue. Nous décidons d'estimer l'équivalent d'un coefficient

d'imbibition D pour les différents solvants. Pour cela, nous nous basons sur les travaux de Washburn et al. [139], qui décrivent le flux capillaire appliqué à l'imbibition des milieux poreux. Nous utilisons l'expression simplifiée de l'équation de Washburn :

$$L^2 \approx \frac{\gamma \emptyset \cos(\Theta)}{4\eta} t, \quad (4.32)$$

avec L la distance d'imbibition en m, γ la tension de surface en N/m, $\emptyset$ le diamètre des pores en m et Θ l'angle de contact entre le fluide et le solide. L'équation peut s'écrire dans sa façon la plus réduite comme :

$$L \approx \sqrt{Dt}. \quad (4.33)$$

À partir des évolutions de la fraction d'aire imbibée, nous estimons une valeur de D pour chaque solvant dans le PEG-DA poreux à 20% (Tableau 4.2). La valeur de D augmente

TABLE 4.2 – Coefficients d'imbibition D des différents solvants dans le PEG-DA poreux.

	Huile fluorée FC40	Huile silicone AR 200	PDMS Sylgard
D (m ² /s)	$5,5 \pm 1,0.10^{-10}$	$1,7 \pm 0,5.10^{-10}$	$4,2 \pm 0,7.10^{-11}$

lorsque la viscosité diminue. Pour un échantillon de 100 μ m d'épaisseur, nous pouvons calculer des temps caractéristiques pour que l'imbibition soit totale : une vingtaine de secondes pour l'huile fluorée FC40, environ une minute pour l'huile silicone AR200 et environ 5 minutes pour le PDMS. Cette information est cruciale pour la compréhension des résultats acoustiques présentés dans la prochaine partie : l'imbibition joue un rôle très important dans la perte de porosité.

Au final, cette deuxième étude sur l'imbibition du PEG-DA a montré son affinité avec les solvants polaires et son incompatibilité avec les solvants apolaires. Cependant, des tests plus poussés sur le PEG-DA poreux ont montré que tous les types de solvants imbibaient ce polymère et que la vitesse d'imbibition est gouvernée par la viscosité du solvant. Cette étude est importante car elle permet de comprendre les raisons des problématiques rencontrées dans le dernier chapitre sur les tests acoustiques.

4.3 Conclusion : Des monolithes à forte hygroscopicité et à porosité confirmée et variable

La première étude que nous avons réalisé sur la dissolution du CaCO_3 par HCl à travers les hydrogels de PEG-DA, nous a permis de définir un schéma réactionnel permettant de décrire l'avancée des fronts de dissolution en fonction des temps de diffusion τ_D et des temps de dissolution totale t_f . Nous avons montré que ces temps étaient directement reliés au ratio entre la concentration en acide et celle en CaCO_3 . Ce modèle nous a permis de confirmer que le processus de dissolution était limité par la diffusion de l'acide et que l'ordre global de la réaction est de 3. Pour faire correspondre nos valeurs expérimentales au modèle, nous avons extrait un coefficient de diffusion de l'acide à travers le PEG-DA de

$2,5 \cdot 10^{-10}$ m²/s. Des mesures en parallèle sur la diffusion de l'acide ont abouti à un coefficient de diffusion deux fois plus grand. Cette différence peut s'expliquer par une diffusion de l'indicateur coloré pendant l'expérience. Le coefficient de diffusion de l'acide mesuré est plus faible que celui de l'indicateur coloré. De plus, l'estimation pour l'indicateur a été faite sur une molécule plus grosse que celle étudiée donc il est possible que la différence soit plus importante [128], la valeur de D obtenue est sans doute surévaluée. Au final, cette étude nous permet d'avoir un contrôle précis de la dissolution du CaCO₃ et d'envisager des structures cœurs-écorces voire même des structures alternées si nous arrivons à contrôler la réprécipitation. Il serait alors envisageable de faire précipiter différents sels à l'intérieur de l'hydrogel pour lui conférer des propriétés mécaniques variables [140]. Nous pourrions également réaliser des dissolutions à travers des masques pour créer des zones poreuses contrôlées et locales.

La deuxième étude sur le séchage et l'imbibition des hydrogels de PEG-DA nous a permis de décrire l'affinité de notre polymère avec différents solvants et l'influence que pouvait avoir les différentes formulations étudiées. Les études d'imbibition ont confirmé la forte affinité de notre matériau avec les phases polaires et son incompatibilité avec les phases apolaires. Des études plus poussées nous ont permis de remarquer que les hydrogels de PEG-DA poreux s'imbibent avec pratiquement tous les solvants et que la vitesse d'imbibition est essentiellement gouvernée par la viscosité du solvant. Ce phénomène va poser problème pour la réalisation de notre métamatériau acoustique mais il peut être bénéfique dans d'autres domaines tels que la filtration. Nous avons également étudié le séchage de ces hydrogels par diverses techniques telles que la microscopie de fluorescence et la spectroscopie infrarouge. Nous avons mis en lumière un phénomène de synérèse lié à la séparation de phases entre le polymère et l'eau lorsque celui-ci grandit. Lorsque la quantité en photoinitiateur est plus faible, la quantité d'eau expulsée lors de la synérèse est plus importante. Le polymère est formé de chaînes plus longues qui sont moins solubles dans l'eau et la cinétique de polymérisation est plus lente. Ces deux phénomènes accroissent la séparation de phases et l'eau expulsée. La quantité de photoinitiateur a aussi un effet sur le gonflement du polymère. Lorsque la quantité est faible, le réseau polymère est plus lâche et permet d'absorber un volume maximal d'eau plus important. Au final, le ratio entre le polymère et le photoinitiateur permet de jouer sur la synérèse et le taux de gonflement du polymère dans l'eau. Par la suite, les études de séchage ont montré que, quelle que soit la formulation réticulée ou non, le séchage s'opérait de la même manière, à savoir la présence de gradients de concentrations lors du séchage pour atteindre à la fin une fraction molaire en eau résiduelle comprise entre 0,1 et 0,15. La dernière étude par spectroscopie infrarouge a permis d'observer l'apparition de la porosité au cours du séchage et de confirmer sa présence pour des échantillons séchés à atmosphère ambiante.

Chapitre 5

Étude acoustique de matériaux poreux à base de PEG-DA

Sommaire

5.1	Objectifs visés et principe des mesures	180
5.1.1	Objectifs visés	180
5.1.2	Mesures mécaniques sur les monolithes et les particules	181
5.1.2.1	Mesures et études mécaniques sur les monolithes pour déterminer le module de cisaillement G_0	181
5.1.2.2	Mesures et études mécaniques sur les particules pour déterminer le module de Young E	182
5.1.3	Mesures acoustiques sur les monolithes et les particules	183
5.1.3.1	Méthode et modèle physique utilisés pour la détermination de la vitesse de phase dans les monolithes . . .	183
5.1.3.2	Méthode et modèle physique utilisés pour la détermination de la vitesse de phase dans le matériau effectif contenant les inclusions résonantes	185
5.2	Étude de la vitesse de phase à travers les monolithes	187
5.2.1	Acoustique des monolithes non poreux	187
5.2.2	Acoustique des monolithes poreux	190
5.3	Étude acoustique des dispersions	191
5.3.1	Particules millimétriques suspendues dans une matrice gel, le carbopol	192
5.3.2	Particules micrométriques dans du PDMS réticulé	195
5.3.3	Particules micrométriques dispersées dans des huiles silicones .	198
5.3.3.1	Recherche de la matrice adéquate	198
5.3.3.2	Mesures acoustiques : Absence de résonances pour les dispersions	200
5.3.4	Conclusion sur l'absence de résonances et perspectives envisageables	201
5.4	Étude de résonance d'épaisseur sur des films fins à base de PEG-DA poreux	203
5.4.1	Présentation du dispositif et principe de la mesure	203

5.4.2	Valeurs expérimentales obtenues pour un film poreux d'environ 150 μm d'épaisseur	204
5.5	Conclusion : Obtention d'un matériau résonant et d'un mi- roir acoustique	206

Dans ce chapitre, nous présenterons les études acoustiques réalisées sur les mousses solides et les matériaux poreux à base de PEG-DA obtenus par dissolution d'un solide sacrificiel, le CaCO_3 . L'objectif principal de cette thèse est obtenir un revêtement solide et fin permettant une bonne isolation acoustique dans le domaine des ultrasons. Pour arriver à nos fins, nous nous basons sur le principe de matériau effectif, c'est-à-dire qu'on vient disperser, dans une matrice, des particules de très petites tailles devant la longueur d'onde qui vont conférer les propriétés voulues [13, 141]. Deux points sont nécessaires pour obtenir un bon matériau final : un fort contraste de vitesse de phase entre la matrice et les inclusions qui sera induit par les propriétés physiques de celles-ci et des inclusions monodisperses et de petites tailles. C'est donc dans ces conditions que nous utilisons les monolithes et les particules micrométriques présentés dans le Chapitre 3 (Figure 5.1), les monolithes permettront d'étudier la vitesse de phase alors que les particules serviront au matériau final.

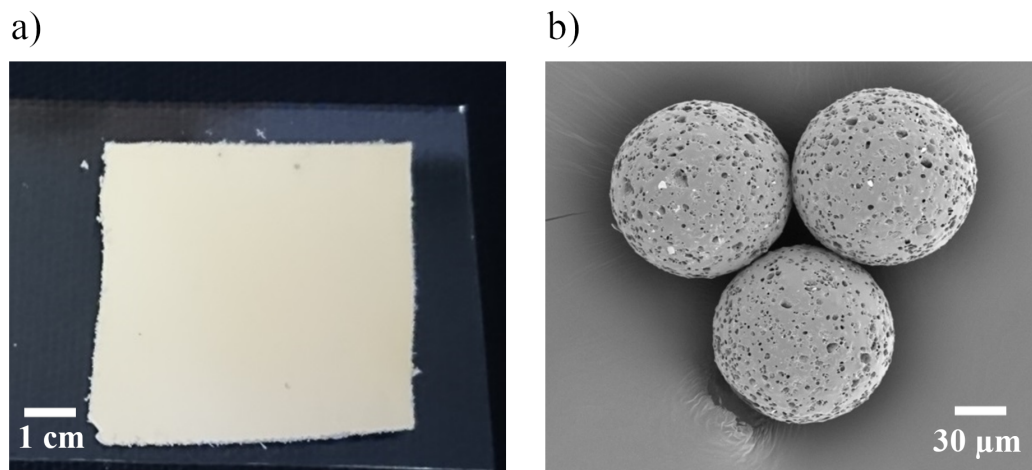


FIGURE 5.1 – a) Monolithes et b) particules poreux étudiés lors des études acoustiques.

Nous présenterons, pour commencer, les mesures mécaniques qui ont abouti à considérer le PEG-DA comme un candidat sérieux pour la réalisation de particules résonantes. Ensuite, nous évoquerons les résultats acoustiques préliminaires obtenus sur des échantillons épais et poreux, qui nous confirmeront l'obtention d'un matériau adéquat avec des vitesses du son lentes. Ces résultats étant prometteurs, nous sommes alors passés sur les études acoustiques sur les dispersions, qui n'ont finalement pas montré les résultats attendus. Nous avons un matériau qui possède les bonnes propriétés mécaniques et acoustiques mais nous n'avons pas réussi la mise en œuvre d'inclusions résonantes. Dans une dernière partie, une étude sur les résonances à une dimension de feuillets poreux validera que le PEG-DA est un matériau intéressant pour l'application recherchée.

5.1 Objectifs visés et principe des mesures

5.1.1 Objectifs visés

Ici, nous abordons les objectifs initiaux majeurs de cette thèse, en l'occurrence la réalisation d'un matériau isolant acoustique. Les différents travaux réalisés dans notre équipe ont permis de mettre en lumière des indices de réfraction acoustiques et des vitesses de phases négatifs pour des dispersions de particules de silicone poreuses dans des matrices gels à base de Poly(Acide Acrylique) commercialisé sous le nom de carbopol [3,7]. L'idée se basait ici sur la dispersion de particules hydrophobes dans une matrice gel hydrophile. Les travaux de cette thèse sont dans la continuité de ces résultats mais la dispersion concernera des particules hydrophiles (PEG-DA) dans une matrice solide hydrophobe (PDMS). Les mesures acoustiques ont été réalisées à l'Institut de Mécanique et d'Ingénierie (I2M) de l'Université de Bordeaux par Thomas Brunet.

Deux propriétés sont indispensables à la réalisation de ces matériaux, à savoir un contraste de vitesse de phase entre la matrice et les particules, et une taille de particules inférieure à la longueur d'onde d'étude. Nous considérons dans ces travaux de thèse des ondes planes et progressives, c'est pour cette raison que nous étudions la vitesse de phase. Cette vitesse est une représentation mathématique. Elle est différente de la vitesse de groupe qui caractérise le déplacement d'un paquet d'ondes planes composant le signal global, cette définition représente le déplacement physique du signal. La vitesse de phase d'une onde acoustique à travers un matériau est directement liée à la masse volumique ρ et la compressibilité χ de ce matériau par l'Éq. 5.1,

$$v = \frac{1}{\sqrt{\rho\chi}}. \quad (5.1)$$

La vitesse dans les inclusions doit être inférieure à la vitesse dans la matrice, il faut donc trouver un moyen pour augmenter χ et ρ . Ces propriétés sont antagonistes, lorsqu'un matériau est plus compressible, il est plus léger, et vice versa. Un compromis peut être trouvé grâce à l'utilisation des matériaux poreux qui possèdent une grande compressibilité tout en conservant une masse volumique acceptable. Nous travaillons avec des ondes acoustiques dans des matrices contenant soit de l'eau soit des silicones, les vitesses sont proches des 1500 m/s. La vitesse à l'intérieur de nos matériaux poreux devra se situer aux alentours des 100-200 m/s pour espérer observer le phénomène attendu, c'est-à-dire une longueur d'onde proche de la taille de la particule après la diminution de la vitesse ce qui va entraîner sa résonance. Elle pourra être mesurée directement à travers les échantillons massiques (monolithes) sans être obligé de réaliser les particules et cela permettra déjà de conclure sur la pertinence de l'utilisation du PEG-DA poreux.

Une fois le premier critère résolu, nous nous attardons sur la mise en forme des matériaux pour répondre au deuxième, à savoir la taille très inférieure à la longueur d'onde. Nous travaillons dans le domaine des ultrasons dans l'eau à des fréquences proche du mégahertz. Il est possible de déterminer la longueur d'onde d'étude à partir de l'Éq. 5.2, où v représente la vitesse (1500 m/s) et f la fréquence,

$$\lambda = \frac{v}{f}. \quad (5.2)$$

On obtient une valeur de λ proche du millimètre. Il faudra donc utiliser des inclusions de l'ordre de la centaine de microns pour les rendre plus petites que la longueur d'onde.

Si la taille et la vitesse sont adéquates et pour une fréquence de l'ordre du mégahertz, la vitesse de l'onde va être réduite dans les particules ce qui va entraîner une diminution de la longueur d'onde qui va être proche de la taille des particules et les faire rentrer en résonance.

Le dernier effet dont il faut se préoccuper est la dispersité des particules. En effet, le diamètre des particules va induire la fréquence de résonance, plus elles sont monodisperses plus la résonance sera marquée et amplifiée. Une population polydisperse entraînera des résonances à plusieurs fréquences ce qui va entraîner un élargissement de la résonance et elle sera moins marquée [30].

Ce sont ces deux derniers critères qui nous ont amenés à choisir les synthèses par voies milli-microfluidiques pour les études acoustiques car elles permettent d'obtenir des particules de petites tailles et monodisperses.

5.1.2 Mesures mécaniques sur les monolithes et les particules

5.1.2.1 Mesures et études mécaniques sur les monolithes pour déterminer le module de cisaillement G_0

Nous réalisons des tests mécaniques sur les monolithes pour estimer la valeur du module de cisaillement G_0 . Pour cela, nous réalisons une analyse mécanique dynamique (AMD) [142] sur un échantillon non poreux qui permet d'estimer le module de cisaillement G_0 en fonction de la fréquence. L'échantillon est soumis à une déformation oscillatoire à une fréquence fixée et pour différentes températures. La relation liant la température et la fréquence nous permet de modéliser une courbe maîtresse représentant l'évolution du module élastique G'_0 et du module visqueux G''_0 en fonction de la fréquence.

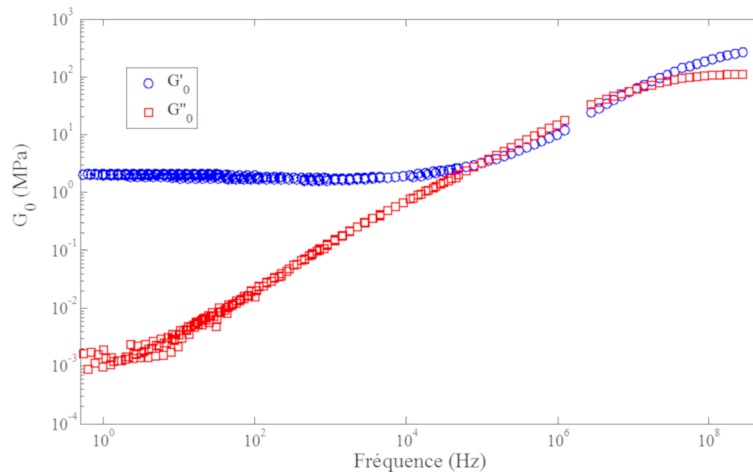


FIGURE 5.2 – Évolution du module de cisaillement pour un monolithe de PEG-DA non poreux en fonction de la fréquence et à 20°C, estimée par AMD.

La Figure 5.2 présente le résultat obtenu à température ambiante (20°C) pour un échantillon non poreux réalisé à partir d'une formulation contenant 46% massiques d'eau et de PEG-DA et 8% de HMP, et suivant le protocole présenté dans le Chapitre 3. Pour

une fréquence comprise entre 1 Hz et 10 kHz, le module élastique G'_0 n'évolue pas et vaut environ 2 MPa. Pour des fréquences supérieures à 100 kHz, on observe une augmentation rapide de ce même module qui fait référence au phénomène de transition vitreuse, c'est-à-dire au passage d'un état caoutchoutique à un état vitreux. Ce phénomène est observé lors du refroidissement d'un matériau, ici la relation entre la température et la fréquence nous indique que le fait d'imposer une haute fréquence au matériau a le même effet qu'une chute de température. Nous observons sur ce même graphe que le module de perte G''_0 augmente avec la fréquence et qu'il atteint une valeur proche de celle du module G'_0 dans la zone de la transition. Pour nos différents tests acoustiques, nous travaillons à des fréquences comprises entre 100 kHz et 5 MHz qui se situent au pied de la transition vitreuse et qui donnent lieu à des valeurs de G'_0 et G''_0 qui varient entre 2 et 20 MPa.

5.1.2.2 Mesures et études mécaniques sur les particules pour déterminer le module de Young E

Nous avons également étudié les propriétés mécaniques des particules poreuses, ou non, à l'aide d'un rhéomètre (Figure 5.3.a). Nous avons fait subir aux particules une force en les comprimant à l'aide d'une pointe, ce qui nous a permis d'estimer un module d'Young E^* normalisé par le coefficient de Poisson ν (Éq. 5.3),

$$E^* = \frac{E}{1 - \nu^2}, \quad (5.3)$$

avec E le module d'Young du matériau. Pour obtenir ce module, nous utilisons la formule de Hertz qui relie la force appliquée par la pointe F à son déplacement δ de manière linéaire et la pente correspond à E^* modulé par la taille de l'échantillon (Éq. 5.4),

$$F = \frac{4}{3} E^* \frac{R^{1/2}}{2^{2/3}} \delta^{3/2}, \quad (5.4)$$

avec R le rayon des particules étudiées. Pour commencer, nous mesurons F en fonction du déplacement δ pour une bille de PEG-DA non poreuse faisant 300 μm de diamètre et réalisée à partir du montage millifluidique présentée dans le Chapitre 3. Puis nous réalisons la même expérience pour des particules poreuses de tailles variables.

La Figure 5.3.b) présente le résultat obtenu pour une particule non poreuse avec un rayon proche de 145 μm . Nous avons réalisé ces mesures pour une dizaine de particules et nous obtenons une valeur moyenne du module E^* de $10,5 \pm 1,5$ MPa. Nous pouvons maintenant donner une valeur approximative du module d'Young E qui vaut environ 8 MPa car, pour les élastomères, le coefficient de Poisson se situe proche de 0,5. Connaissant des valeurs approximatives du module d'Young E et du coefficient de Poisson ν , il nous est possible de donner une valeur pour le module de cisaillement G grâce à l'Éq. 5.5, qui vaut environ 2,7 MPa. Cette valeur est parfaitement comparable à la valeur obtenue à basse fréquence à partir de l'AMD sur les monolithes. À basse fréquence, les pertes sont très faibles (G'' petit devant G') et on a donc le module de cisaillement G qui équivaut au module élastique G' ,

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)}. \quad (5.5)$$

Nous réalisons la même étude mais sur des particules de mousses de tailles variables allant de 400 à 700 μm de diamètre et réalisées à partir du montage millifluidique. La

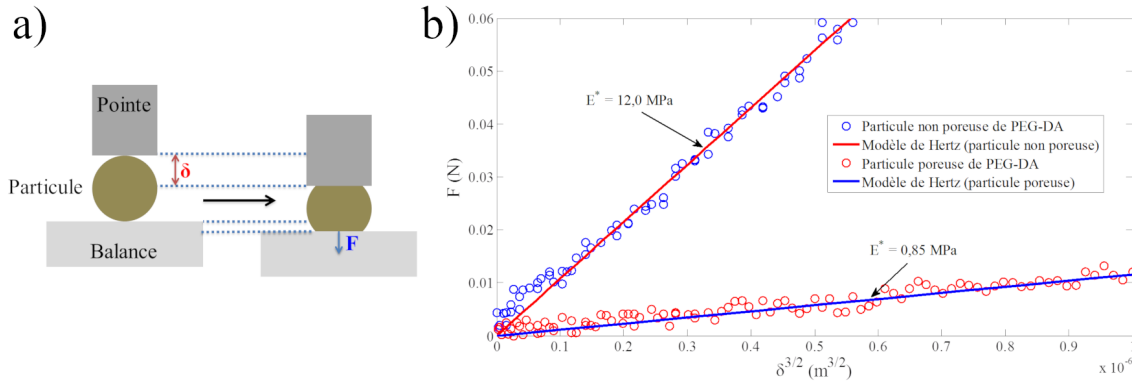


FIGURE 5.3 – a) Schéma du montage étudié. b) Représentation de la force appliquée par la pointe en fonction de son déplacement pour une particule non poreuse de $145 \pm 10 \mu\text{m}$ de rayon (bleu) et une particule poreuse de $240 \pm 10 \mu\text{m}$ de rayon (rouge). Les cercles représentent les valeurs expérimentales tandis que les courbes représentent les modèles calculés à partir de la formule de Hertz (Éq. 5.4).

Figure 5.3 présente le résultat pour une bille poreuse de $480 \mu\text{m}$ de diamètre. Nous obtenons une valeur du module d'Young effectif E^* de $1,47 \pm 0,62$ MPa qui est environ dix fois plus faible que la valeur obtenue pour le non poreux. La porosité nous permet de faire chuter les propriétés mécaniques de notre matériau.

5.1.3 Mesures acoustiques sur les monolithes et les particules

5.1.3.1 Méthode et modèle physique utilisés pour la détermination de la vitesse de phase dans les monolithes

La réponse acoustique d'un matériau est directement liée à ses propriétés mécaniques. Dans un milieu isotrope et homogène, la mécanique se décrit par deux constantes, avec ces deux valeurs il est possible de décrire toutes les propriétés mécaniques du matériau [143]. Dans ces travaux de thèse nous prenons le module de cisaillement G et le module en compression K pour décrire notre matériau.

Les premières mesures que nous réalisons sont celles permettant de déterminer la vitesse de phase du matériau inclusionnaire à partir de monolithes. Elles consistent à étudier le temps de vol que met un paquet d'ondes acoustiques pour aller de l'émetteur au récepteur en traversant le matériau. Pour estimer du mieux possible la vitesse, nous mesurons le temps de vol pour deux épaisseurs différentes et nous évaluons les pertes sur les signaux fréquentiels. Les tests sont réalisés au contact (Figure 5.4).

Nous mesurerons la vitesse de phase en fonction de la porosité dans la prochaine partie. D'après les travaux de Zimny et al. [29], si G_0 est très inférieur à K_0 , la vitesse de phase c_l du matériau dépend de sa porosité ϕ ainsi que des propriétés mécaniques et de la vitesse c_0 du matériau non poreux (Éq. 5.6),

$$c_l = \frac{c_0}{\sqrt{(1 - \phi)(1 + \frac{3K_0}{4G_0}\phi)}}, \quad (5.6)$$

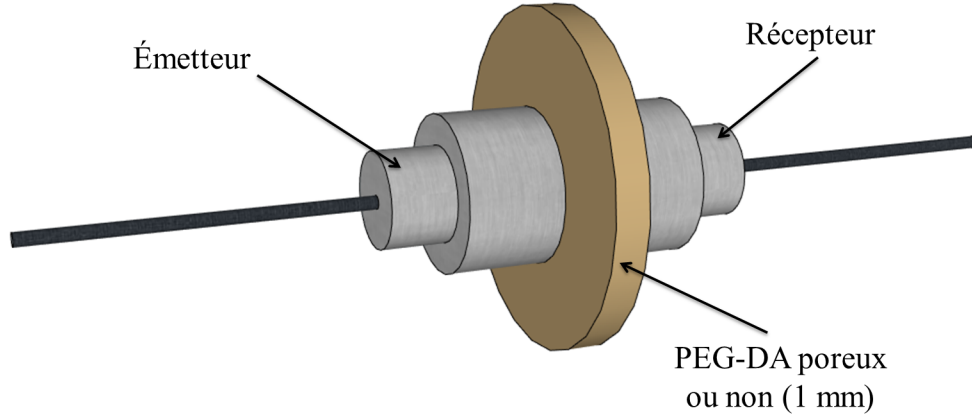


FIGURE 5.4 – Vue 3D du montage utilisé pour la détermination de la vitesse de phase dans les monolithes de PEG-DA.

avec K_0 le module en compression. Pour un ratio important entre K_0 et G_0 (environ 10^3), la vitesse chutera dès les premiers pourcentages de porosité.

Dans cette thèse, nous considérons les ondes acoustiques comme planes et progressives et nous pouvons les exprimer par l'Éq. 5.7,

$$S(x, t) = A_0 \exp^{j[\omega t - kx]}, \text{ avec } k = \frac{\omega}{c} + j\alpha, \quad (5.7)$$

avec A_0 l'amplitude du signal de départ, ω la pulsation, k le nombre d'onde, c la vitesse de phase et α l'atténuation. À partir de ce signal S , il est possible de réaliser une transformée de Fourier pour obtenir les signaux fréquentiels S^* (Éq. 5.8),

$$S^*(\omega) = A_0 \exp^{jkx} = A_0 \exp^{-\alpha x} \exp^{j\frac{\omega}{c}x}. \quad (5.8)$$

Dans l'étude des monolithes, nous utilisons deux épaisseurs différentes du même matériau ce qui nous permet d'obtenir deux signaux avec des amplitudes et des valeurs de x différentes tout en conservant le même k (Éq. 5.9),

$$\begin{cases} S_1^*(\omega) = A_0 \exp^{jkx_1} = A_0 \exp^{-\alpha x_1} \exp^{j\frac{\omega}{c}x_1}, \\ S_2^*(\omega) = A_0 \exp^{jkx_2} = A_0 \exp^{-\alpha x_2} \exp^{j\frac{\omega}{c}x_2}. \end{cases} \quad (5.9)$$

La transmission du matériau est évaluée à partir du ratio entre les signaux des deux épaisseurs (Éq. 5.10),

$$T(\omega) = \frac{S_2^*(\omega)}{S_1^*(\omega)} = \exp^{-\alpha(x_2 - x_1)} \exp^{j\frac{\omega}{c}(x_2 - x_1)}. \quad (5.10)$$

À partir du module de cette transmission $T(\omega)$, il est possible d'estimer une atténuation α due au matériau :

$$\alpha = -\frac{\ln |T(\omega)|}{x_2 - x_1}. \quad (5.11)$$

Pour finir, à partir des arguments des signaux fréquentiels qui équivalent au déphasage de l'onde $\Delta\Phi$ entre les deux épaisseurs, il nous est possible de déterminer la vitesse de phase c (Éq. 5.12),

$$\arg(T(\omega)) = \Delta\Phi = \frac{\omega}{c}(x_2 - x_1), \quad (5.12)$$

$$c = \frac{\omega(x_2 - x_1)}{\Delta\Phi},$$

car l'argument d'une exponentielle réelle est égal à 1.

5.1.3.2 Méthode et modèle physique utilisés pour la détermination de la vitesse de phase dans le matériau effectif contenant les inclusions résonantes

Nous étudions la réponse acoustique des dispersions de particules poreuses à l'aide de montages similaires à l'étude sur les monolithes comprenant un émetteur, un récepteur et notre échantillon piégé entre les deux. Dans ces études, les dispersions ont été réalisées dans un gel de carbopol, dans une huile silicone à viscosité fixée et du PDMS réticulé, et chaque dispersion possède un montage d'étude différent. Dans toutes les expériences présentées ici, les ondes acoustiques seront considérées comme planes. Pour la dispersion dans le gel de carbopol qui contient plus de 99% d'eau, l'échantillon est placé dans une enceinte hermétique composée de feuilles en Poly(éthylène Téréphtalate) (PET, commercialisées sous le nom de Mylar) qui sont transparentes acoustiquement et le tout est placé dans un aquarium rempli d'eau entre l'émetteur et le récepteur (Figure 5.5.a). L'étude consiste ensuite à étudier le décalage entre les paquets d'ondes dans le temps, leurs pertes d'amplitudes et à estimer la vitesse de phase en fonction de la fréquence.

Pour l'étude de la dispersion des particules poreuses dans le PDMS réticulé, le principe est le même, l'échantillon solide est placé dans l'eau entre l'émetteur et le récepteur et nous effectuons les mêmes traitements (Figure 5.5.a). Pour la dernière synthèse correspondant à la dispersion des particules poreuses dans une huile silicone, nous utilisons une cuvette en Poly(méthylméthacrylate) (PMMA) qu'on vient mettre en contact avec l'émetteur et le récepteur (Figure 5.5.b). Un gel transparent aux ondes acoustiques permet un contact parfait et empêche la présence d'air sur le trajet de l'onde. Nous utilisons ce type de montage car il nécessite un volume moins important d'échantillon et car il permet de réaliser la dispersion au même moment que la mesure et ainsi retarder au maximum l'imbibition des particules poreuses par l'huile silicone.

La Figure 5.6 présente un schéma simplifié des dispositifs de mesures acoustiques. Nous exprimons les ondes par l'Éq. 5.7 et nous réalisons une transformée de Fourier pour obtenir les signaux fréquentiels (Éq. 5.8). Dans l'étude des matériaux effectifs, nous utilisons également deux signaux, un correspondant au milieu sans l'échantillon S_{ref} et un correspondant au milieu avec l'échantillon S_{ech} , qui possèdent une épaisseur identique $L_1 + d + L_2$ et des nombres d'ondes différents (Éq. 5.13),

$$\begin{cases} S_{ref}^*(\omega) = A_0 \exp^{jk_0(L_1+d+L_2)}, \\ S_{ech}^*(\omega) = A_0 \exp^{jk_0 L_1} T_{01} \exp^{jk_1 d} T_{10} \exp^{jk_0 L_2}, \end{cases} \quad (5.13)$$

avec A_0 l'amplitude du signal de départ, k_0 et k_1 les nombres d'ondes respectifs des deux milieux et T_{01} la transmission entre le milieu référence et l'échantillon et T_{10} la transmission

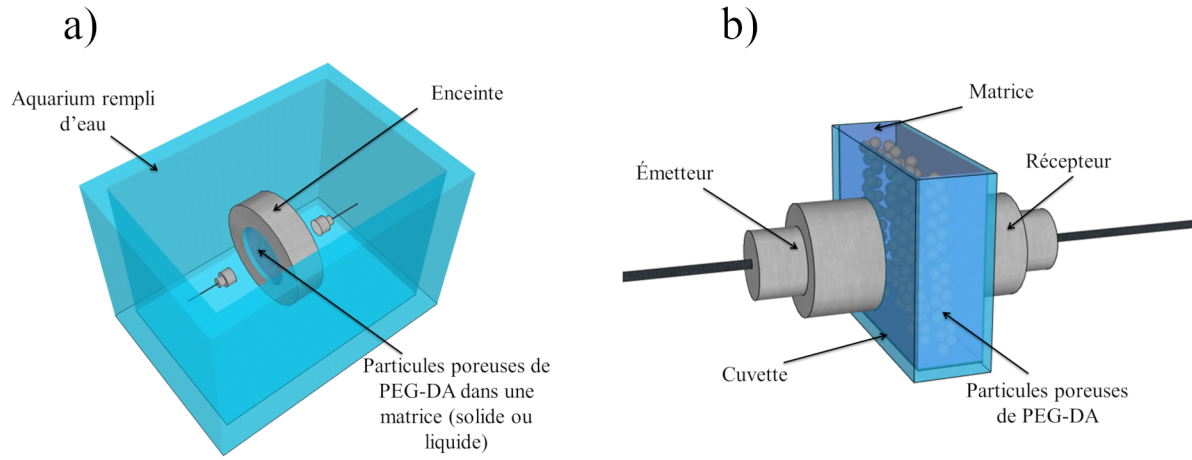


FIGURE 5.5 – Vue 3D des montages réalisés pour les études acoustiques des dispersions de particules poreuses de PEG-DA dans a) le gel de carbopol et le PDMS réticulé, et b) dans l’huile silicone.

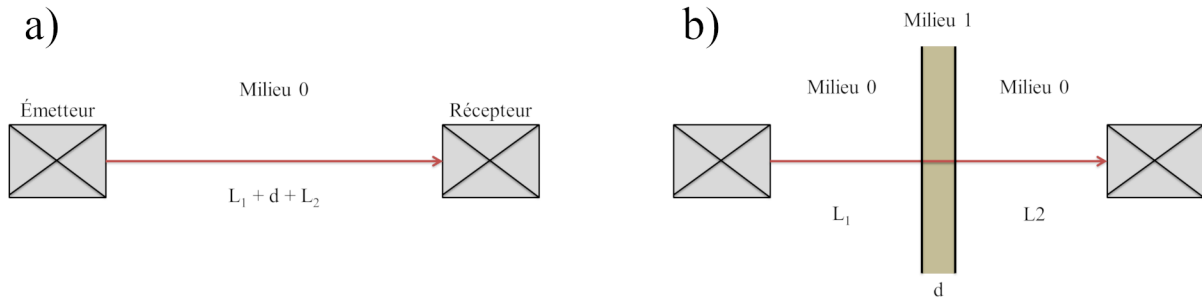


FIGURE 5.6 – Schémas des études acoustiques sur les dispersions : a) mesure référence sans l'échantillon, b) mesure avec l'échantillon.

entre l'échantillon et le milieu référence. La transmission T du matériau est évaluée de la même manière que pour les monolithes (Éq. 5.10),

$$T(\omega) = \frac{S_{ech}^*}{S_{ref}^*} = \frac{T_{01} \exp^{jk_1 d} T_{10}}{\exp^{jk_0 d}}. \quad (5.14)$$

Cette fois-ci, la transmission va dépendre des transmissions aux interfaces entre les deux milieux qui dépendent des impédances acoustiques Z_1 et Z_0 [26] (Éq. 5.15),

$$Z_i = \rho_i c_i, \quad (5.15)$$

avec ρ_i la masse volumique du milieu i et c_i la vitesse dans le milieu i . Les coefficients de transmission T_{01} et T_{10} peuvent être exprimés par l'Éq. 5.16,

$$T_{01} = T_{10} = \frac{2Z_1 Z_0}{Z_1 + Z_0}, \quad (5.16)$$

ces coefficients sont analogues aux coefficients de Fresnel obtenus en électromagnétisme. Nous pouvons maintenant exprimer la transmission du signal $T(\omega)$,

$$T(\omega) = \frac{4Z_1Z_0}{(Z_1 + Z_2)^2} \exp^{jd(k_1 - k_0)}. \quad (5.17)$$

Pour estimer le nombre d'onde k_1 , qui contient l'atténuation α et la vitesse de phase c , en fonction de la fréquence à partir de ce modèle, il faut connaître l'impédance acoustique de l'échantillon. Deux possibilités sont envisageables, soit les impédances acoustiques des deux milieux sont similaires, soit il faut utiliser un autre modèle pour k_1 . Si les impédances sont proches, le produit des deux sera proche de 1 et nous pouvons alors estimer l'atténuation,

$$\alpha_1 = \alpha_0 - \frac{\ln |T(\omega)|}{d}, \quad (5.18)$$

À partir du déphasage de l'onde $\Delta\Phi$, il nous est à nouveau possible de remonter à la vitesse de phase de l'échantillon c_1 (Éq. 5.19),

$$\arg(|T(\omega)|) = \Delta\Phi = \omega d(k_1 - k_0) = \omega d\left(\frac{1}{c_1} - \frac{1}{c_0}\right), \quad (5.19)$$

$$c_1 = \frac{1}{\frac{1}{c_0} + \frac{\Delta\Phi}{\omega d}}.$$

Si les impédances sont différentes, la méthode consiste à estimer la transmission de l'échantillon à partir d'un modèle permettant de donner une valeur du nombre d'onde de l'échantillon k_1 en fonction de la diffusion induite par les inclusions. Nous nous basons sur le modèle de Foldy [27] qui permet d'approximer k_1 pour une fraction volumique faible en diffuseurs :

$$k_1^2 = \left(\frac{\omega}{c_1} + i\alpha_1\right)^2 = k_0^2 + 4\pi n_g f_s(0), \quad (5.20)$$

avec n_g le nombre d'inclusions par unité de volume et $f_s(0)$ la fonction de diffusion vers l'avant pour chaque inclusion. n_g peut être calculé à partir de la fraction volumique et de la taille des inclusions. La fonction de diffusion s'exprime à partir des différents paramètres du matériau composite comme les densités des deux phases, leurs nombres d'ondes respectifs et la taille des inclusions. En connaissant tous ces paramètres de base, il est alors possible d'estimer le k_1 , puis l'atténuation α et, enfin, la transmission T (Éq. 5.18). Ce modèle a été utilisé dans de nombreux travaux qui ont permis de valider cette approche [3, 26, 28]. Il est possible de rajouter un effet de la polydispersité des inclusions sur k_1 comme cela a été fait dans les travaux de Leroy et al. et Mascaro et al. [19, 30].

5.2 Étude de la vitesse de phase à travers les monolithes

5.2.1 Acoustique des monolithes non poreux

Les premiers travaux consistent à étudier la vitesse de phase à travers un échantillon de PEG-DA non poreux. Pour cela, nous plaçons un échantillon épais entre l'émetteur et

le récepteur et nous observons le temps nécessaire à la réception de l'onde. L'échantillon doit être assez épais pour éviter un recouvrement entre les échos successifs provenant des différentes interfaces. Dans le cas des matériaux non poreux, nous utilisons des échantillons de 2,5 mm d'épaisseur car la vitesse y est importante et nous travaillons avec un émetteur centré à 2,25 MHz. À partir du signal temporel du matériau non poreux (Figure 5.7.a), nous obtenons une vitesse de phase, il est ensuite possible de réaliser une transformée de Fourier sur ce signal pour obtenir l'évolution de la vitesse en fonction de la fréquence. La Figure 5.7.b) présente ces évolutions pour trois échantillons à humidité variable. Nous étudions l'humidité pour savoir si elle peut avoir un rôle sur les propriétés mécaniques (plastifiant par exemple) et donc sur les propriétés acoustiques. L'échantillon à 50% d'humidité présente une vitesse moyenne de 1920 ± 20 m/s alors que l'échantillon à 75% présente une vitesse de 1800 ± 10 m/s. Par contre, l'échantillon à 25% présente une vitesse plus basse de 1775 ± 15 m/s alors que son humidité est moins importante. Pour des échantillons non poreux, l'humidité ne joue pas un rôle important sur la vitesse lorsqu'elle est inférieure à 75%. Nous décidons donc de prendre une valeur moyenne à tous ces matériaux non poreux comme valeur référence pour c_0 , qui vaut 1830 ± 90 m/s .

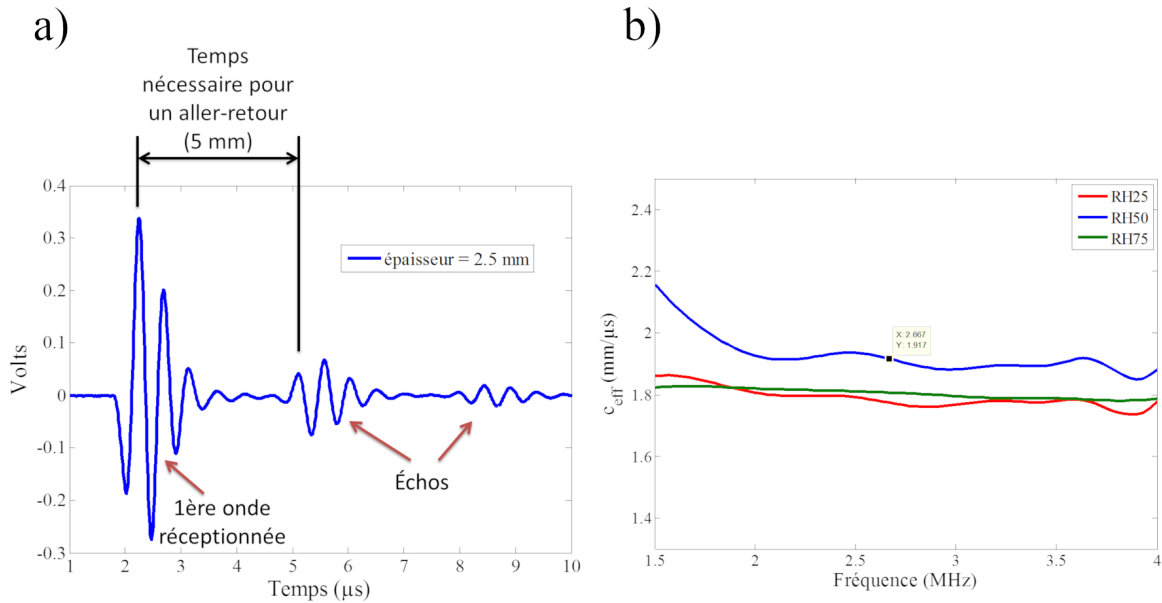


FIGURE 5.7 – a) Signal temporel de l'onde envoyée à travers un monolithe de PEG-DA non poreux d'épaisseur 2,5 mm et à atmosphère ambiante. b) Représentation des vitesses de phases obtenues en fonction de la fréquence pour trois échantillons avec des humidités variables : rouge 25%, bleu 50% et vert 75%.

Nous pouvons maintenant estimer une valeur du module de compression pour le matériau non poreux K_0 à l'aide de l'Éq. 5.21 [29],

$$c_0 = \sqrt{\frac{K_0 + (4/3)G_0}{\rho_0}}, \quad (5.21)$$

avec ρ_0 la densité du matériau non poreux.

Nous pouvons faire l'approximation que le module K_0 est très supérieur au module G_0 et on obtient alors l'Éq. 5.22,

$$K_0 \approx c_0^2 \rho_0. \quad (5.22)$$

En prenant $1,21 \pm 0,03$ pour la densité et 1830 ± 90 m/s pour la vitesse, nous obtenons un K_0 de $4,06 \pm 0,53$ GPa qui est très supérieur à G_0 (environ 3 MPa). Les modules présentent une différence d'un facteur 1000 ce qui va entraîner une forte chute de la vitesse dans les matériaux poreux. Connaissant les valeurs de K_0 et G_0 , nous pouvons tracer l'évolution de la vitesse de phase en fonction de la porosité grâce à l'Éq. 5.6.

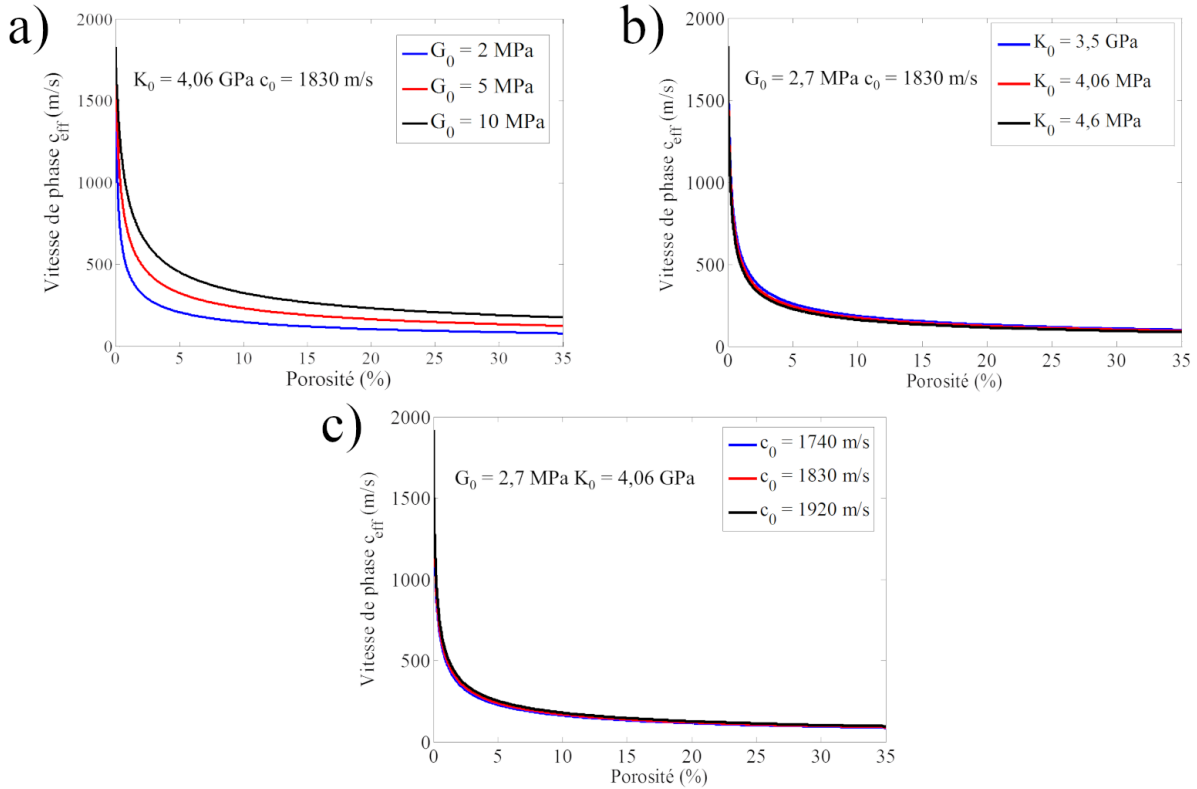


FIGURE 5.8 – Évolution de la vitesse de phase c_{eff} du matériau en fonction de la porosité à partir de l'Éq. 5.6 et pour a) G_0 variable, b) K_0 variable et c) c_0 variable.

La Figure 5.8 présente cette évolution en fonction de valeurs pour K_0 , G_0 et c_0 variables prenant en compte l'incertitude. Les valeurs de références utilisées sont de 2,7 MPa pour G_0 , 4,06 GPa pour K_0 et 1830 m/s pour c_0 . Les variations dues aux incertitudes sur K_0 et c_0 n'entraînent pas de changement significatif sur l'allure de la courbe (Figure 5.8.b et c). En revanche, une faible incertitude sur G_0 entraîne une augmentation nette de la vitesse de phase. G_0 est donc le facteur déterminant pour la vitesse et son évolution observée sur la courbe maîtresse (Figure 5.2) pourra entraîner des variations dans les mesures sur les matériaux poreux, sondés à des fréquences variables.

5.2.2 Acoustique des monolithes poreux

Nous allons maintenant évaluer expérimentalement la vitesse de phase à l'intérieur des matériaux poreux pour essayer de valider l'évolution de la vitesse aperçue dans la partie précédente, qui présente une forte chute dès les premiers pourcentages de porosité. Les matériaux poreux atténuant les hautes fréquences, nous travaillons à plus basse fréquence ce qui a pour conséquence une longueur d'onde plus grande et un signal plus étalé dans le temps. Il est alors difficile de dissocier l'écho du signal initial. Pour éviter ce problème, nous réalisons les signaux temporels pour deux épaisseurs (1 et 2 mm) du même matériau. Puis, nous estimons le décalage entre les deux signaux qui correspond à leur différence d'épaisseurs. À partir du décalage en temps et de la différence d'épaisseur, nous obtenons la vitesse.

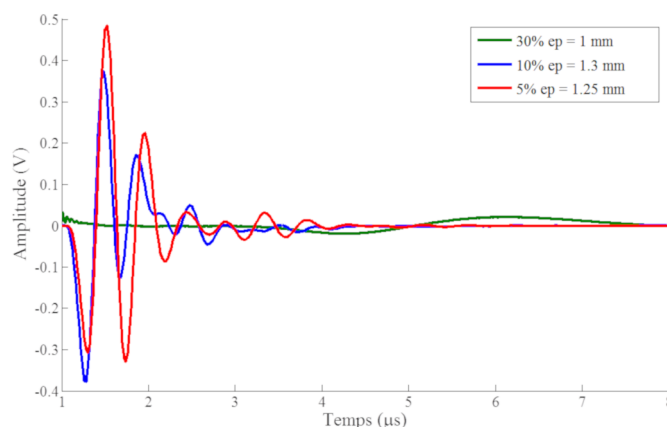


FIGURE 5.9 – Signaux temporels obtenus pour trois monolithes poreux ayant des épaisseurs proche de 1 mm et contenant 5%, 10% et 30% de porosité.

La Figure 5.9 présente les signaux temporels obtenus pour trois monolithes de PEG-DA contenant 5, 10 et 30% de porosité. Les signaux pour les échantillons à faible porosité sont peu atténués et très peu étalés, la longueur d'onde est petite et la fréquence importante. Pour le signal à 30%, l'onde est très atténuée et étalée, nous avons donc affaire à des basses fréquences et les hautes fréquences sont totalement atténuées.

Nous réalisons des mesures pour 4 porosités différentes allant de 5 à 30%. La Figure 5.10 présente les évolutions de l'atténuation et la vitesse de phase en fonction de la fréquence pour trois porosités différentes. Les résultats montrent une diminution de la vitesse et une augmentation de l'atténuation avec l'augmentation de la porosité. Pour 30%, nous obtenons une vitesse d'environ 150 m/s ce qui est dix fois plus faible que dans le non poreux.

Nous plaçons les valeurs des vitesses obtenues sur la courbe représentant la vitesse en fonction de la porosité (Figure 5.11). La courbe rouge a été tracée à partir de l'Éq. 5.6, les points verts et bleus correspondent respectivement aux porosités calculées par la méthode de la densité et par le traitement d'images, présentées dans le Chapitre 3. Nous observons bien une chute de la vitesse lorsqu'on augmente la porosité mais les valeurs obtenues pour les porosités inférieures à 10% sont un peu éloignées des valeurs attendues. Les mesures

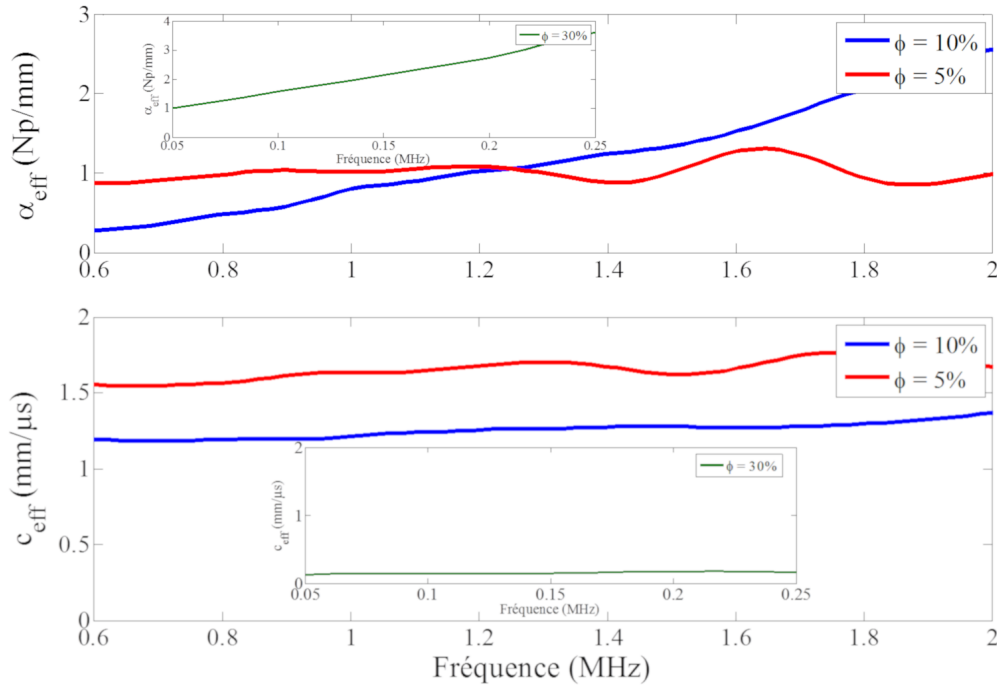


FIGURE 5.10 – Atténuation α et vitesse de phase c obtenues pour trois échantillon contenant 5, 10 et 30% de porosité.

acoustiques semblent suggérer que les échantillons à faible porosité attendue sont très peu poreux. Les mesures étant faites à atmosphère ambiante, l'eau est probablement présente et il est possible qu'elle comble la porosité. Les échantillons à plus de 20% de porosité montrent un comportement qui suit la courbe théorique avec des vitesses très basses comparées à la vitesse du matériau non poreux.

Pour conclure, les résultats obtenus pour les monolithes poreux sont satisfaisants pour les porosités supérieures à 20% et confirment, comme les mesures de densités, que les échantillons inférieurs à 10% ne sont presque pas poreux. Étant donné que nous cherchons un fort contraste de vitesse de phase entre la matrice et les inclusions poreuses, nous décidons d'utiliser des matériaux à 20% de porosité qui nous assurent la présence de pores et une vitesse environ dix fois plus faible que dans la matrice. Nous réalisons des échantillons à 20% au lieu de 30 par soucis de mise en œuvre.

5.3 Étude acoustique des dispersions

Nous étudions dans cette partie des dispersions de particules poreuses réalisées à l'aide des montages milli- et microfluidiques dans des matrices liquide, gel et solide. Nous réalisons des échantillons contenant de faibles fractions en particules poreuses, pour utiliser le modèle de Foldy, et nous observons une gamme de fréquence élargie grâce aux tailles variables. L'idée est d'observer un phénomène de résonance dans notre matériau pour une fréquence proche de 1 MHz. Dans un premier temps, nous étudions une dispersion de particules poreuses millimétriques dans une matrice gel, le carbopol, puis une dispersion

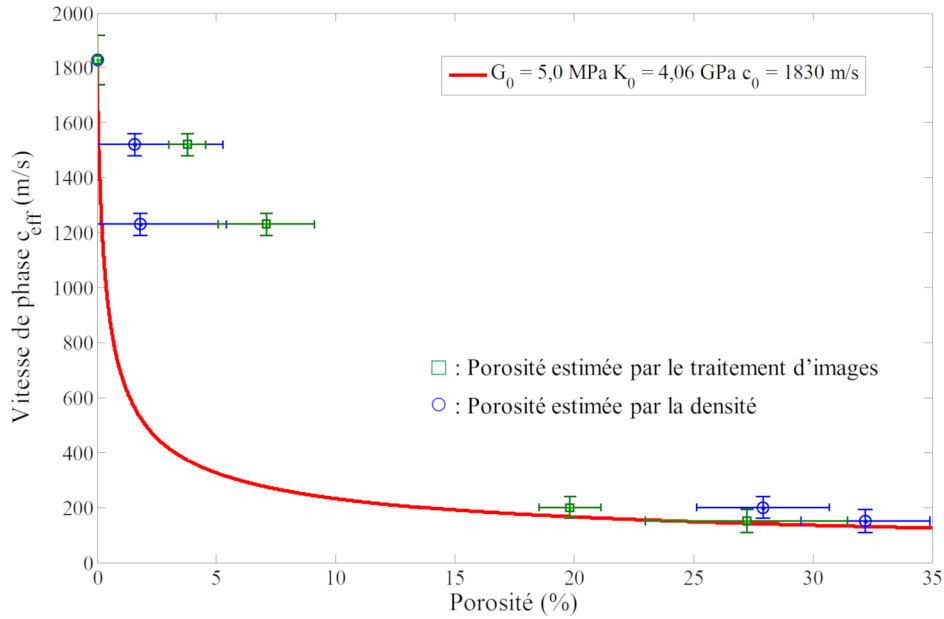


FIGURE 5.11 – Évolution de la vitesse de phase en fonction de la porosité, dans les monolithes. La courbe rouge représente le modèle étudié précédemment avec des valeurs pour K_0 de 4,06 GPa, pour G_0 de 5,0 MPa et pour c_0 de 1830 m/s. Les cercles bleus correspondent aux valeurs expérimentales de la vitesse en fonction de la porosité calculée à partir de la densité. Les carrés verts correspondent aux valeurs expérimentales de la vitesse en fonction de la porosité calculée à partir du traitement d'images.

de particules micrométriques dans du PDMS réticulé et enfin nous présentons les résultats obtenus sur les dispersions de particules micrométriques dans une huile silicone. Nous aborderons lors de ces résultats les problèmes rencontrés sur l'imbibition des particules par la matrice et sur la dispersion des particules hydrophiles dans les matrices hydrophobes.

5.3.1 Particules millimétriques suspendues dans une matrice gel, le carbopol

Les particules étudiées ici sont des particules de mousses solides synthétisées par le montage millifluidique contenant un fritté évoqué dans le Chapitre 3. Ces mousses sont des mousses tensioactives contenant une quantité aléatoire en air. Nous souhaitons disperser ces particules dans un fluide à seuil, le carbopol. Lors de sa mise en solution dans l'eau à pH adéquat, les chaînes de PAA vont se gonfler et conférer une contrainte seuil au mélange, c'est-à-dire qu'il faudra appliquer une certaine contrainte en cisaillement au fluide pour qu'il s'écoule. Ce type de fluide suit le modèle de Herschel-Bulkley [112] déjà présenté dans le Chapitre 3 et sa contrainte seuil est définie par la concentration en carbopol dans le mélange [3, 144]. L'objectif étant de disperser des particules de mousses et d'éviter le crémage pour garder un échantillon homogène, nous calculons la concentration nécessaire en Carbopol pour obtenir la bonne contrainte seuil. La contrainte du fluide doit être plus

grande que la contrainte appliquée par la particule τ_{par} qui correspond à l'Éq. 5.23,

$$\tau_{par} = \frac{P_a}{S_{par}}, \quad (5.23)$$

avec P_a la poussée d'Archimède et S_{par} la surface de la particule. Les particules étudiées ont un volume moyen de 8.10^{-4} cm^3 , une masse de 0,3 mg et une surface de 4.10^{-6} m^2 . À partir de ces valeurs, nous obtenons une valeur de 4.10^{-6} N pour P_a qui correspond au crémage des particules et nous obtenons une valeur de 1 Pa pour la contrainte. La contrainte seuil du mélange Carbopol/eau doit être supérieur à 1 Pa pour éviter le crémage et garder un échantillon homogène. Nous nous référons à la thèse de S. Raffy [3] qui a étudié l'évolution de la contrainte seuil lors de l'augmentation de la concentration en carbopol pour déterminer la quantité adéquate, qui se situe aux alentours des 0,1% massique. Nous utilisons un mélange avec 0,13% massique.

Les particules de mousses solides étant hydrophiles, nous réalisons quelques expériences préliminaires pour déterminer si elles s'imbibent et, si oui, à quelle vitesse. Pour cela, nous en dispersons une vingtaine dans un mélange à 0,7% massique de Carbopol et nous observons l'évolution dans le temps par microscopie optique (Figure 5.12). Nous utilisons une formulation plus concentrée en Carbopol pour augmenter la viscosité et ralentir au maximum le crémage. Nous observons un changement d'intensité lumineuse d'une photo à l'autre qui est dû à une perte de la porosité par l'imbibition par l'eau. Au début, les bulles d'air diffusent la lumière et l'échantillon apparaît blanc mais par la suite, la lumière est moins diffusée ce qui confirme que les bulles sont comblées par la matrice liquide. Un autre détail permet de confirmer l'imbibition, il s'agit de l'apparition des bulles d'air à l'extérieur des particules qui confirme que l'air est chassé. Toutefois, le temps d'imbibition est d'environ de trois jours pour complètement chasser l'air ce qui nous laisse le temps de réaliser les mesures acoustiques dans de bonnes conditions.

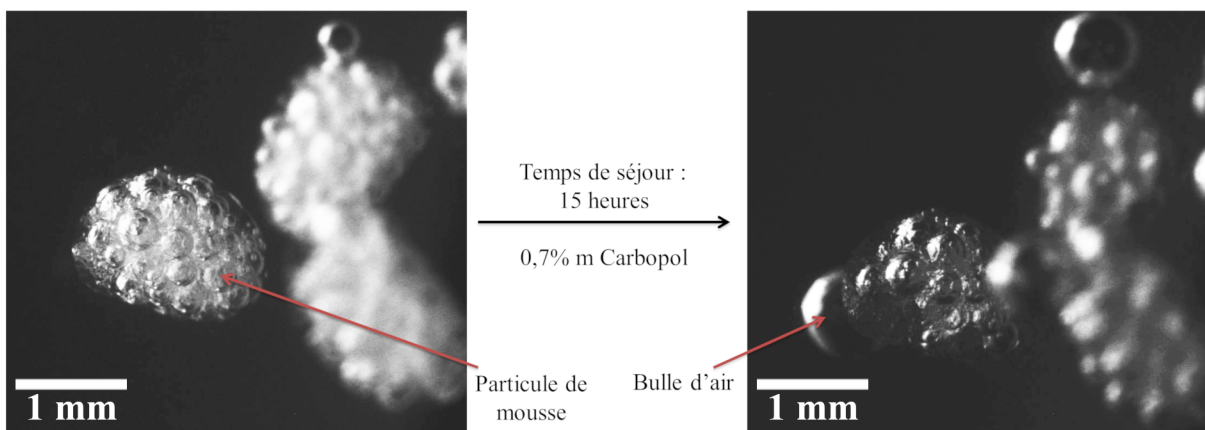


FIGURE 5.12 – Particules de mousses observées en champ noir au microscope optique. Les photos ont été prises lors de la dispersion et 15 heures plus tard.

Nous réalisons maintenant un test acoustique sur un mélange eau/Carbopol (0,13% m) contenant 0,2% volumique de particules de mousses que nous plaçons dans une enceinte hermétique réalisée avec des feuilles de Mylar et dans l'eau (Figure 5.5.a). Nous étudions

de la même manière que précédemment les signaux temporels pour estimer la transmission, l'atténuation α et la vitesse de phase du matériau effectif en fonction de la fréquence. Dans ce cas, les impédances du milieu référence et de l'échantillon sont similaires donc nous pouvons utiliser les Éq. 5.18 et Éq. 5.19. Les particules étudiées ayant un diamètre proche du millimètre, nous travaillons pour des fréquences comprises entre 100 et 600 kHz. 5 tests sont réalisés à des gammes de fréquences resserrées de sorte à recréer une courbe sur la gamme 100-600 kHz la plus précise possible (Figure 5.13). Entre 200 et 600 kHz, aucun effet n'est observable, l'atténuation est proche de 0, la transmission est presque totale et la vitesse de phase n'évolue pas. Pour des fréquences inférieures à 200 kHz, la transmission chute d'un facteur 10, l'atténuation augmente sensiblement et nous observons une diminution de la vitesse. Nous avons la possible présence d'une résonance mais malheureusement sa fréquence est trop basse et non détectable par notre appareillage. Cette résonance peut être due à la résonance de nos particules de mousses ou alors aux résonances des bulles à l'intérieur de ces particules qui correspondraient aux résonances de Minnaert [104]. La fréquence de résonance d'une bulle d'air f_M est défini par l'Éq. 5.24,

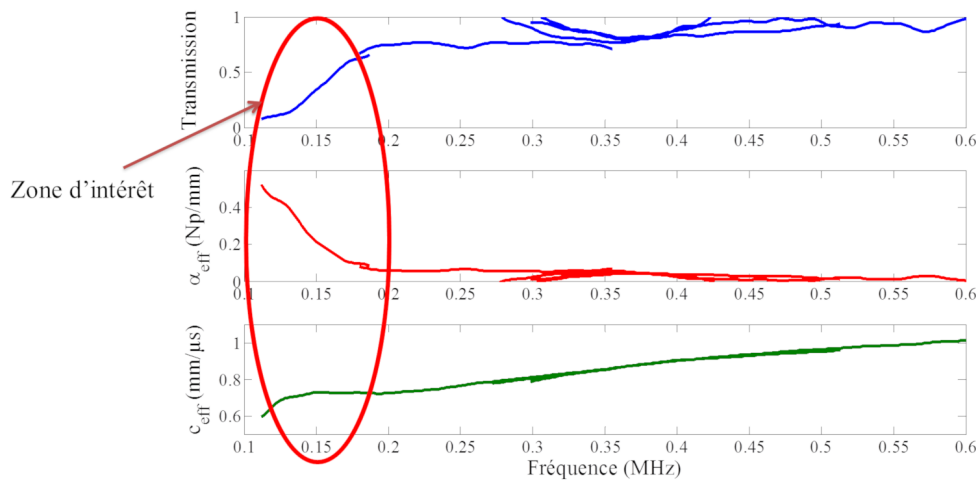


FIGURE 5.13 – Étude acoustique sur la dispersion des particules de mousses. La courbe bleue représente la transmission en fonction de la fréquence, la courbe rouge l'atténuation et la courbe verte la vitesse de phase.

$$f_M = \frac{1}{2\pi R_0} \sqrt{\frac{3\gamma P_0}{\rho_f}}, \quad (5.24)$$

avec R_0 le rayon des bulles, γ l'indice adiabatique qui vaut 1,4 pour l'air, P_0 la pression dans le liquide au repos et ρ_f la densité du liquide. Ici, les bulles possèdent un rayon proche de 100 μm , la densité du liquide est proche de 1 car il est composé à plus de 99,8% d'eau et la pression au repos est considérée comme la pression ambiante, c'est-à-dire 10^5 Pa. Après calcul, nous obtenons une valeur proche de 70 kHz pour la fréquence des résonances de Minnaert. Cette estimation est valable pour une bulle isolée ce qui n'est pas notre cas ici car nous avons des paquets de bulles qui sont soumis à des couplages. Cependant, la valeur obtenue semble proche de la gamme de fréquence où l'on observe une chute en transmission et en vitesse, ce qui pourrait confirmer que les résonances sont

dues aux bulles et non à l'inclusion. Il est possible que la résonance des inclusions ne soit pas observable car les particules sont trop grosses et non sphériques.

Par la suite, nous décidons de diminuer la taille des particules en passant par le montage microfluidique et de diminuer la taille des pores en utilisant les formulations avec CaCO_3 dans l'optique de réaliser une dispersion de particules résonantes dans une matrice solide, le PDMS, et d'obtenir un revêtement fin et isolant.

5.3.2 Particules micrométriques dans du PDMS réticulé

Nous dispersons des particules de tailles proches de 80 μm dans une matrice solide, le PDMS, et nous mesurons les propriétés effectives du matériau. Les particules sont obtenues à l'aide du montage microfluidique présenté dans le Chapitre 3 (3.2.3.4) qui permet d'avoir des objets monodisperses et sphériques (Figure 5.14). Nous réalisons un échantillon final contenant 600 000 particules ce qui équivaut à environ 1% volumique d'inclusions poreuses. Le challenge de cette étude a été d'arriver à synthétiser assez de particules et à réussir à les disperser dans une matrice hydrophobe.

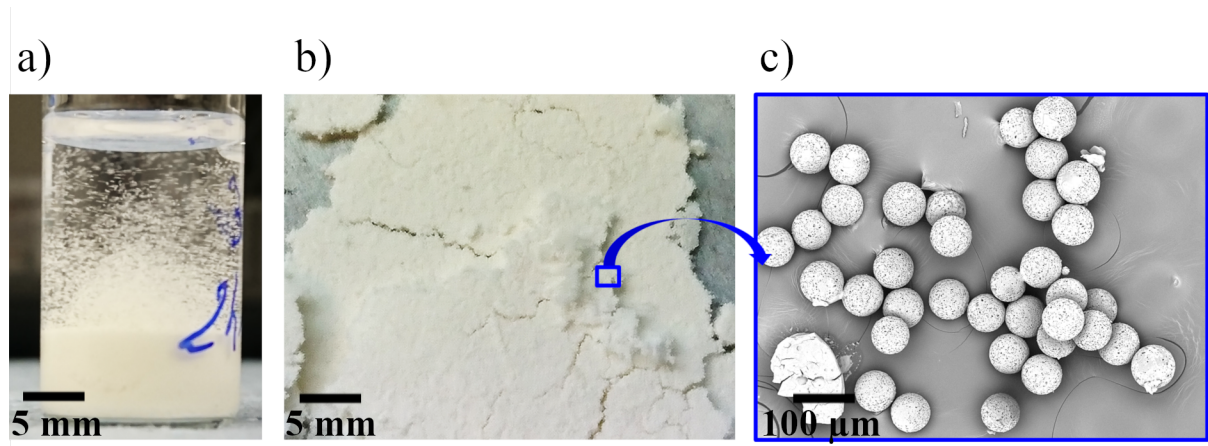


FIGURE 5.14 – Particules poreuses utilisées pour la dispersion dans le PDMS. a) Après la synthèse, conservées dans l'eau pure. b) Après dissolution et séchage. c) Observation au MEB des particules finales.

Nous nous focalisons pour commencer sur la dispersion manuelle des inclusions dans le PDMS et sans l'aide de tensioactifs. Nous utilisons des particules contenant 20% de porosité ce qui équivaut à une densité proche de 0,97 alors que celle du PDMS est de 1,03. Nous obtenons une vitesse de crémage v de 50 nm/s à partir de la loi de Stokes (Éq. 5.25). La durée de réalisation du matériau se situe entre 30 minutes et une heure et lors de la réticulation v diminue car η augmente. Nous pouvons donc estimer le déplacement des particules pendant la synthèse du matériau allant de 30 à 150 μm . Nous cherchons à réaliser un échantillon final de 5 mm d'épaisseur, le crémage ne sera pas un problème et nous considérons notre échantillon homogène tout le long de l'expérience.

$$v = \frac{R^2}{9\eta} 2g(\rho_{PDMS} - \rho_{PP}) \quad (5.25)$$

Avec v la vitesse de crémage, η la viscosité de la phase porteuse (≈ 4 Pa.s) et ρ_{PDMS} et ρ_{PP} les masses volumiques respectives du PDMS ($1,03$ g/cm³) et des particules poreuses ($0,97$ g/cm³).

Nous réalisons une dispersion à la main contenant peu de particules poreuses (inférieur à 0,5% volumique), nous la coulons dans un moule et la faisons réticuler à 65°C pendant environ 1 heure. Nous découpons l'échantillon solide final et l'observons au MEB pour évaluer la qualité de la dispersion (Figure 5.15). La photographie de l'échantillon final (Figure 5.15.a) montre une dispersion assez bonne mais qui contient quelques gros aggrégats qui sont visibles au MEB (Figure 5.15.c). Nous remarquons que le PDMS enveloppe bien les particules sans laisser de bulles d'air et que les particules sont bien poreuses à l'intérieur.

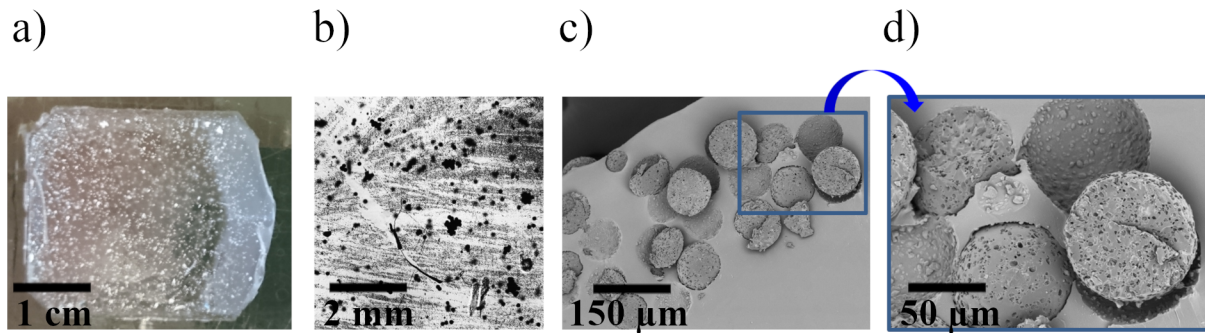


FIGURE 5.15 – Dispersion de particules de PEG-DA poreuses dans du PDMS. a) Photographie de l'échantillon final. b) Observation au microscope optique. c) et d) Observations au MEB.

Nous décidons maintenant d'étudier la dispersion à l'aide de tensioactifs, le DBE-224 commercialisé par Gelest et le silube J208-812 commercialisé par Siltech, pour éviter la présence de ces paquets de particules. Ces composés sont des polymères qui contiennent des fonctions alkyl siloxane ou des chaînes carbonées qui leurs confèrent un caractère hydrophobe et des fonctions polyéthers qui leurs confèrent un caractère hydrophile. Le ratio entre ces fonctions permet de définir le caractère final du tensioactif et dans quelle phase il va se solubiliser. Dans notre cas, nous voulons disperser des particules hydrophiles dans une matrice hydrophobe donc le DBE-224 et le silube J208-812 ont une quantité plus importante de fonctions hydrophobes et se solubilisent dans le silicone. Nous réalisons des tests préliminaires avec 0,4% massique de tensioactif pour une dispersion de moins de 0,5% volumique de particules dans du PDMS non réticulé, que nous observons au microscope optique (Figure 5.16). Les aggrégats sont plus fréquents lors de l'utilisation du silube J208-812, nous utilisons donc le DBE-224 pour l'échantillon final à une concentration de 2% massique.

L'échantillon pour l'étude acoustique correspond à une galette de 6,9 cm de diamètre pour une épaisseur de $4,47 \pm 0,04$ mm contenant $0,8 \pm 0,1\%$ volumique de particules poreuses dispersées à l'aide de 2% massique de DBE-224 (Figure 5.17). Nous réalisons également une galette de référence avec le tensioactif mais sans les particules.

Nous estimons la transmission théorique à partir du modèle de Foldy (Éq. 5.20) et pour un échantillon de 5 mm d'épaisseur contenant 1% volumique de particules, nous ajoutons

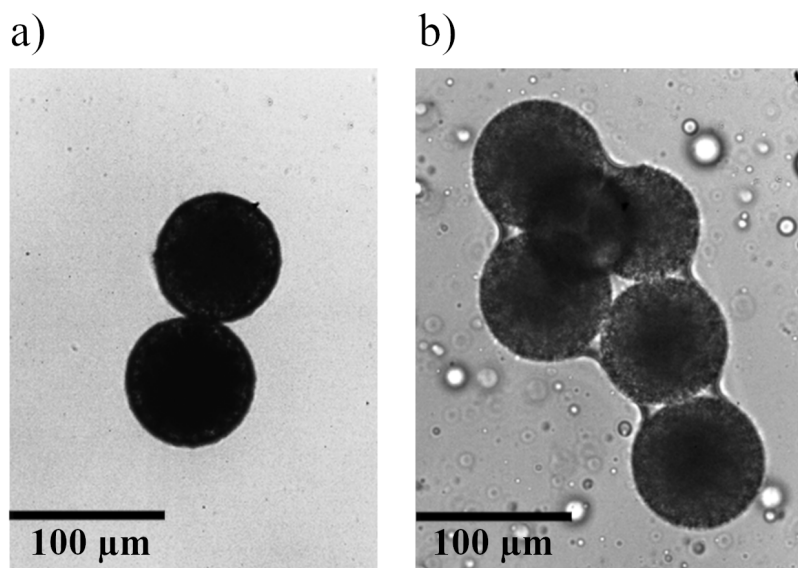


FIGURE 5.16 – Dispersion de particules de PEG-DA poreuses dans du PDMS à l'aide de tensioactifs : a) le DBE-224 et b) le silube J208-812

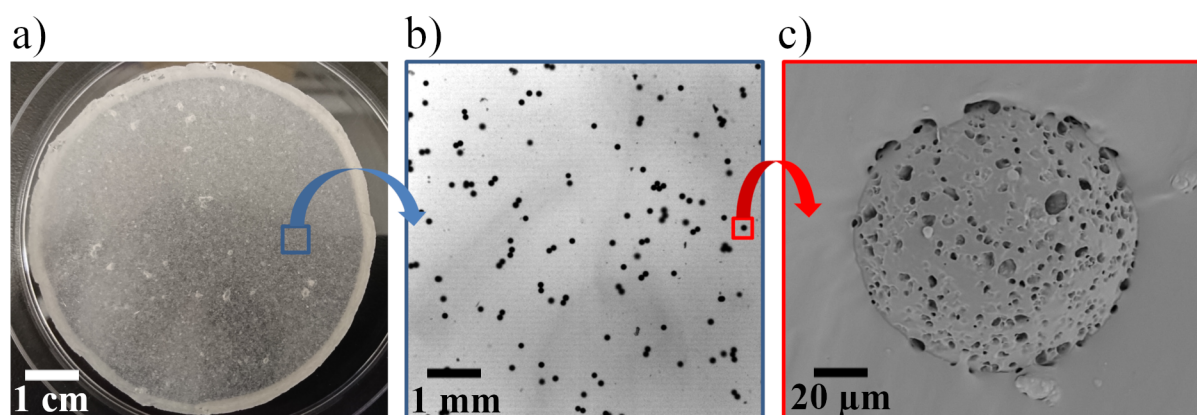


FIGURE 5.17 – Échantillon final contenant 0,8% volumique de particules poreuses. a) Photographie de l'échantillon global. b) Observation au microscope optique. c) Observation au MEB.

un facteur de polydispersité de 25%. Nous plaçons ensuite l'échantillon final dans le montage présenté dans la partie 5.1.3.2 et nous mesurons la transmission pour l'échantillon sans particules et celui avec. La Figure 5.18 présente le résultat final obtenu pour nos échantillons ainsi que la transmission théorique. Le pic observé pour la transmission théorique correspond au phénomène de résonance attendu pour nos particules poreuses et n'est pas observable dans les résultats expérimentaux. Nous observons juste une légère diminution de la transmission qui correspond à la diffusion de l'onde par les inclusions ainsi qu'une diminution constante lorsque l'on augmente la fréquence, qui correspond à l'atténuation par le PDMS.

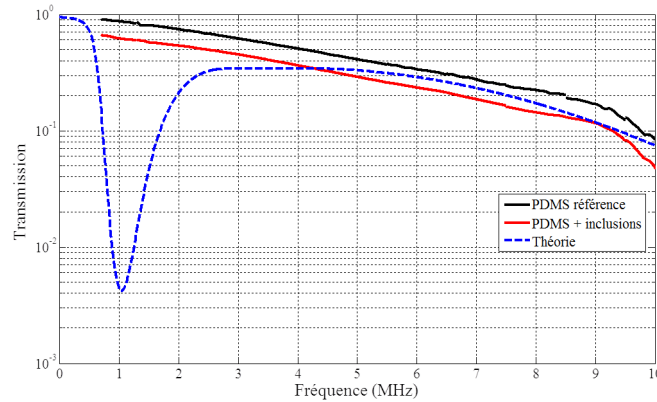


FIGURE 5.18 – Transmission acoustique en fonction de la fréquence pour un échantillon de 5 mm d'épaisseur contenant 1% volumique de particules. La courbe bleue en pointillés correspond à la valeur théorique exprimée à partir du modèle de Foldy. La courbe rouge correspond à la valeur expérimentale obtenue et la courbe noire correspond à la valeur expérimentale pour un échantillon sans particules.

Nous pouvons expliquer cette absence de résonance par le fait que les particules peuvent être imbibées par la matrice et perdre leur porosité. En effet, pour réaliser cet échantillon, nous avons essayé d'éliminer au maximum les aggrégats de particules en mélangeant vigoureusement la formulation de départ ce qui a eu pour conséquence d'emprisonner un grand nombre de bulles et, pour les évacuer, nous avons placé le mélange sous vide. Il est possible que ce passage sous vide ait forcé l'entrée du PDMS dans les particules et la perte de porosité. Il est également possible que la matrice solide bloque le phénomène et c'est dans l'optique de conclure sur cette hypothèse que nous décidons de travailler par la suite sur des dispersions dans des matrices fluides à base de silicone.

5.3.3 Particules micrométriques dispersées dans des huiles silicones

5.3.3.1 Recherche de la matrice adéquate

Dans cette partie, nous étudions des dispersions de particules poreuses de 80, 140 et 400 μm de diamètre réalisées à partir du montage millifluidique présenté dans le Chapitre 3 (Figure 5.19) et obtenues par dissolution de CaCO_3 . Nous cherchons, tout d'abord, une huile permettant de disperser les particules sans les imbiber et empêchant la sédimentation ou le crémage. Notre choix se porte sur une huile silicone à 5 mPa.s, une huile silicone commercialisée sous le nom AS 100 avec une viscosité de 100 mPa.s, du PDMS non réticulé, du dodécane et de l'acide oléique, tous vendus par Sigma Aldrich.

La Figure 5.20 présente les résultats obtenus avec l'acide oléique, le dodécane et l'huile silicone à 10 mPa.s. Dans les trois cas, nous observons une imbibition qui est rapide pour la phase polaire hydrophobe, l'acide oléique et plus lente pour les phases non polaires hydrophobes, le dodécane et l'huile silicone. Le choix des huiles silicones se révèle adéquat

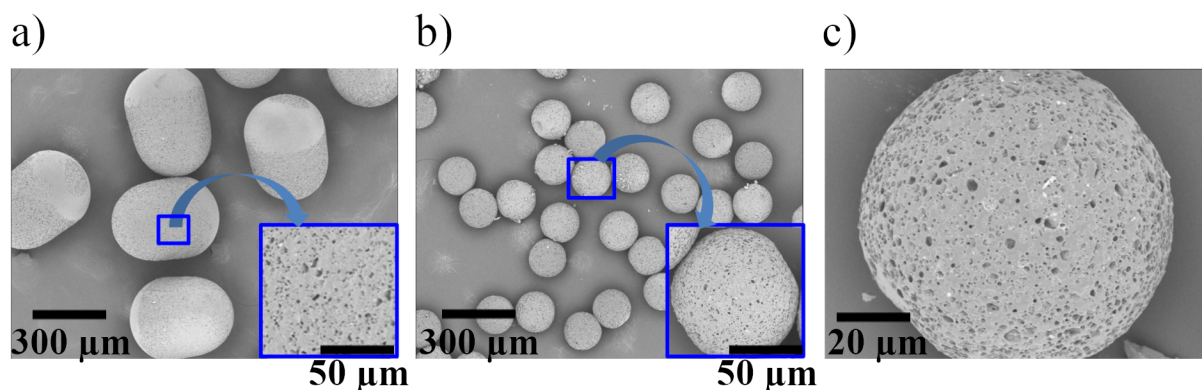


FIGURE 5.19 – Particules poreuses réalisées à partir du montage millifluidique et de a) 400, b) 140 et c) 80 μm de diamètre.

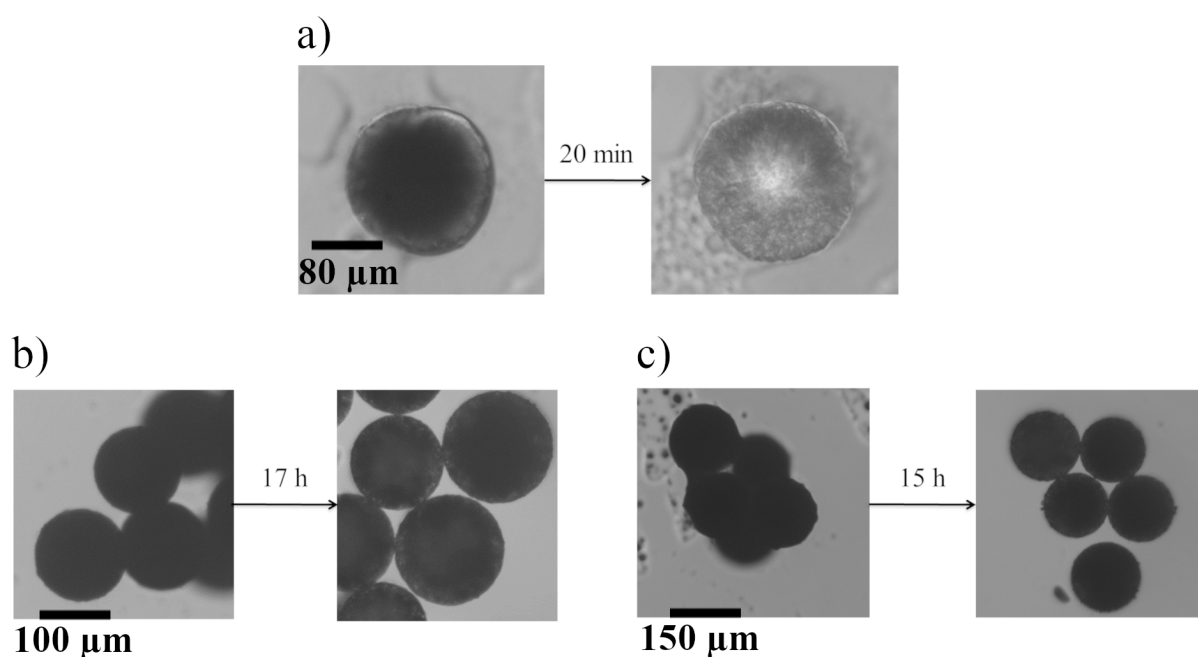


FIGURE 5.20 – Imbibition des particules poreuses par a) l'acide oléique, b) le dodécane et c) une huile silicone à faible viscosité (10 mPa.s).

pour la dispersion de particules poreuses hydrophiles. Nous étudions maintenant l'effet de la densité et la viscosité sur la sédimentation ou le crémage. Nous réalisons un mélange contenant 10% massique d'huile silicone à 10 mPa.s, 89% massique d'huile AS 100 et 1% massique de particules poreuses à 20% ($R_{part} = 70 \mu\text{m}$) et nous observons son évolution au cours du temps par photographie (Figure 5.21). Nous obtenons une vitesse de sédimentation de l'ordre de la vingtaine de microns par seconde, ce qui est trop important pour réaliser correctement les mesures acoustiques.

Nous augmentons la viscosité de la phase porteuse en utilisant un mélange contenant 50% massique de AS 100 et 50% massique de PDMS non réticulé. La densité du PDMS

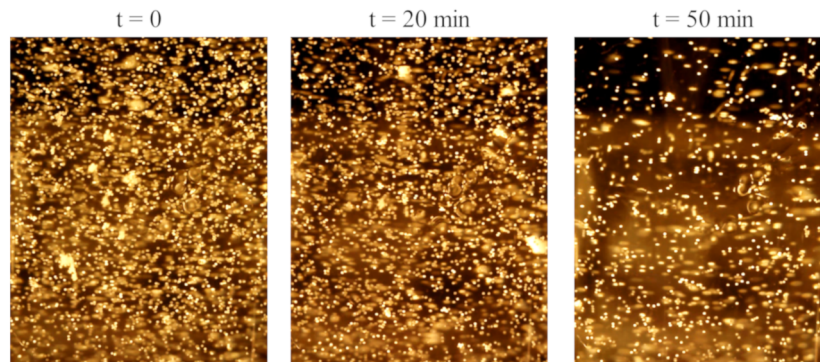


FIGURE 5.21 – Sédimentation des particules poreuses dans un mélange contenant 10% massique d’huile silicone à 10 mPa.s et 90% d’huile silicone à 100 mPa.s.

étant plus importante que celle des particules poreuses, nous estimons une vitesse de crémage qui est de l’ordre du micron par minute, ce qui est acceptable.

5.3.3.2 Mesures acoustiques : Absence de résonances pour les dispersions

Nous réalisons deux premiers tests acoustiques avec des particules poreuses de 40 et 70 μm de rayon, dispersées dans notre mélange d’huile à hauteur de 1 et 0,5% volumique. Le montage d’étude correspond à celui présenté dans la partie 5.1.3.2. Pour les particules de 70 μm , nous réalisons la dispersion juste avant de réaliser la mesure pour essayer de s’affranchir des problèmes d’imbibition. Pour chaque test, nous réalisons une première mesure sur une cuvette remplie seulement avec l’huile silicone pour obtenir le signal référence. La Figure 5.22 présente les signaux temporels ainsi que les transmissions obtenus pour les deux suspensions. Nous travaillons à plus basse fréquence pour le second test car les particules sont plus grosses, le signal est plus étalé car la longueur d’onde est plus grande. Sur les signaux temporels, nous ne remarquons pas de différences si ce n’est que, pour les particules de 40 μm , l’atténuation du signal est visible car l’échantillon est plus concentré. Nous mesurons ensuite la transmission en fonction de la fréquence et nous calculons la transmission théorique à partir du modèle de Foldy (Éq. 5.20) et avec un facteur de polydispersité de 25% pour des échantillons moins concentrés. En théorie, nous devons observer un puits en transmission plus ou moins marqué qui est directement lié à la taille des inclusions poreuses et à leur fraction volumique. Malheureusement, les deux résultats ne montrent aucun phénomène de résonance.

Pour les dernières particules faisant 200 μm de rayon, nous décidons de faire une mesure au cours du temps pour éviter l’imbibition et la sédimentation, c’est-à-dire que nous plongeons nos particules poreuses dans l’huile silicone tout en mesurant l’amplitude du signal réceptionné au cours du temps. La Figure 5.23.a) représente l’amplitude du signal réceptionné pour des temps compris entre 0 et 5 minutes après l’insertion des particules poreuses. Nous remarquons que le signal chute énormément lors de l’insertion des particules puis ré-augmente jusqu’à atteindre l’amplitude obtenue pour l’huile pure. Cet effet est dû à la sédimentation des particules dans la cuvette qui libère le trajet de l’onde acoustique après quelques minutes. Nous n’observons pas de déphasage de l’onde

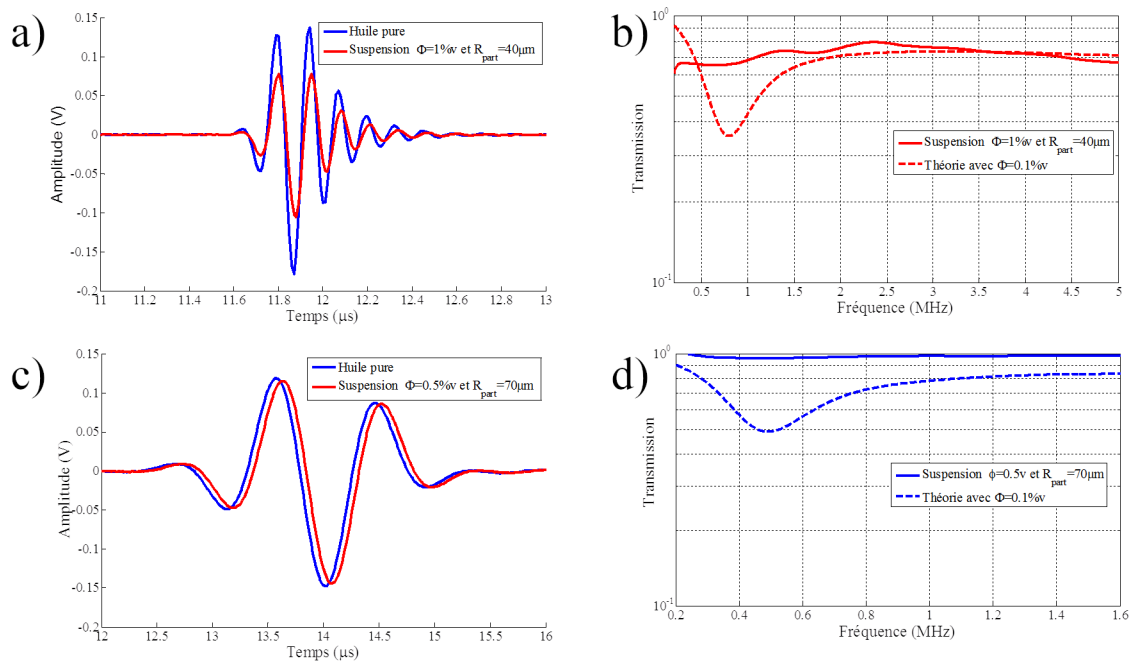


FIGURE 5.22 – a) Signal temporel et b) transmission d’une suspension contenant 1% volumique de particules avec un rayon de 40 μm . a) Signal temporel et b) transmission d’une suspension contenant 0,5% volumique de particules avec un rayon de 70 μm . Les courbes en pointillés correspondent aux transmissions théoriques calculées à partir du modèle de Foldy.

sur les signaux temporels et nous n’observons pas la chute en transmission sur le signal fréquentiel, le matériau étudié ne présente pas de résonances.

Les particules utilisées lors de ce dernier test ne sont pas sphériques et polydisperses, ce qui peut expliquer cette non présence de résonances. Les mesures ont été faites de sorte à éviter l’imbibition mais des photos des particules (Figure 5.24) prises après la mesure semblent indiquer que les particules ont perdu une partie de leur porosité. Les particules sont blanches avant l’insertion et plus transparentes après la mesure.

5.3.4 Conclusion sur l’absence de résonances et perspectives envisageables

Les différents tests présentés dans cette partie n’ont pas eu les résultats escomptés. Le premier, à partir de la dispersion de particules de mousses dans le Carbopol, a montré une atténuation des ondes à basse fréquence mais il est difficile de conclure sur l’origine de cette résonance. L’objectif initial étant de réaliser un revêtement hydrophobe, fin et contenant des particules résonantes hydrophiles, nous avons décidé de changer de mélange et de synthèse en passant à des matrices à base de silicones et à la synthèse par dissolution de CaCO_3 . La dispersion dans le PDMS réticulé n’a pas montré de résonances. Il est possible que la matrice imbibes les particules. Ceci expliquerait la légère diminution en transmission et l’absence de phénomène résonant. La dernière raison pourrait être que la matrice solide

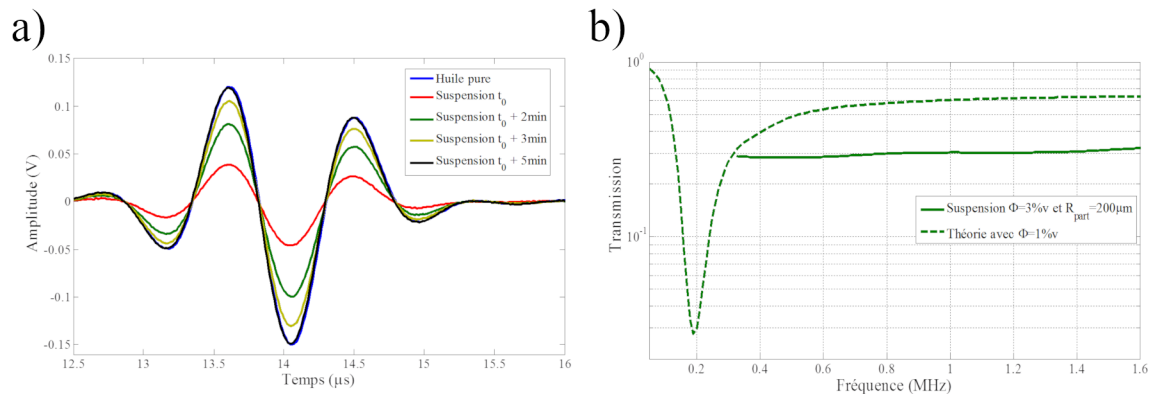


FIGURE 5.23 – a) Signaux temporels et b) transmission d’une suspension contenant 1% volumique de particules avec un rayon de 40 μm. a) Signal temporel et b) transmission d’une suspension contenant 3% volumique de particules avec un rayon de 200 μm. La courbes en pointillés correspond à la transmission théorique calculée à partir du modèle de Foldy.

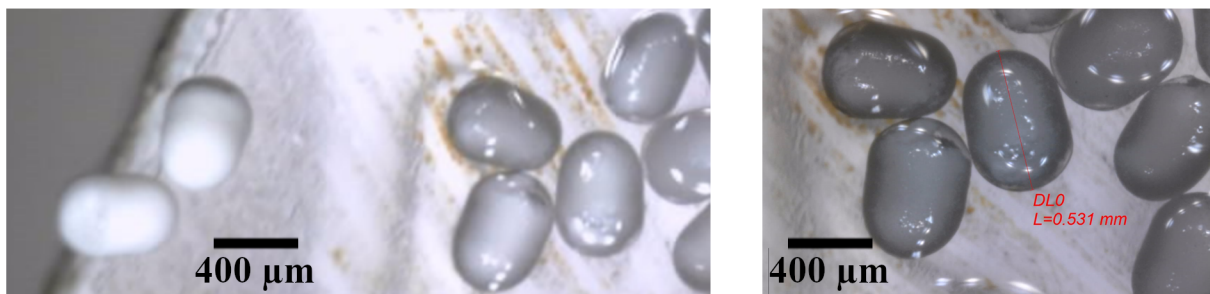


FIGURE 5.24 – Photographies des particules de 200 μm étudiées lors de la dispersion dans l’huile silicone.

bloque les résonances. Deux hypothèses sont donc avancées pour expliquer ces résultats. Pour valider ou non la deuxième hypothèse, nous sommes passés sur des matrices fluides à base de silicones. Quelle que soit la taille des particules, les résonances ne sont toujours pas observables, la matrice solide n’est pas responsable. Un doute subsiste sur l’imbibition des particules par la matrice car des études complémentaires réalisées par Lezhen Zhang ont présenté des temps d’imbibition inférieurs à ceux donnés ici. Trois tests réalisés sur une huile fluorée (FC40), une huile silicone (200 mPa.s) et le PDMS présentent des coefficients de diffusion respectifs d’environ 8.10^{-10} , 7.10^{-10} et 6.10^{-11} m²/s pour des échantillons poreux à 20%. Pour des particules de l’ordre de 100 μm, les temps d’imbibition se situent entre 10 et 60 s pour les différentes huiles. L’absence de résonances peut donc s’expliquer par l’imbibition des matériaux poreux. Pour contourner ce résultat et corroborer que le PEG-DA est un bon candidat pour l’acoustique, nous décidons d’étudier les résonances d’épaisseur de films fins poreux.

5.4 Étude de résonance d'épaisseur sur des films fins à base de PEG-DA poreux

5.4.1 Présentation du dispositif et principe de la mesure

Nous décidons d'étudier les résonances membranaires d'un film fin de PEG-DA. L'idée est d'avoir un matériau d'épaisseur proche de la longueur d'onde d'étude pour le faire rentrer en résonance. La Figure 5.25 présente le montage utilisé. Nous piégeons notre film fin poreux entre deux blocs épais de plexiglas pour pouvoir considérer les ondes comme planes, pour avoir un temps d'arrivée de l'onde long et pour pouvoir séparer facilement les échos. Le matériau étudié est du PEG-DA poreux à 20% faisant 150 μm d'épaisseur et la vitesse de phase de l'onde à l'intérieur de ce matériau est estimée à environ 150 m/s. La porosité est obtenue à partir de la méthode s'appuyant sur la dissolution du CaCO_3 , présentée dans le Chapitre 3.

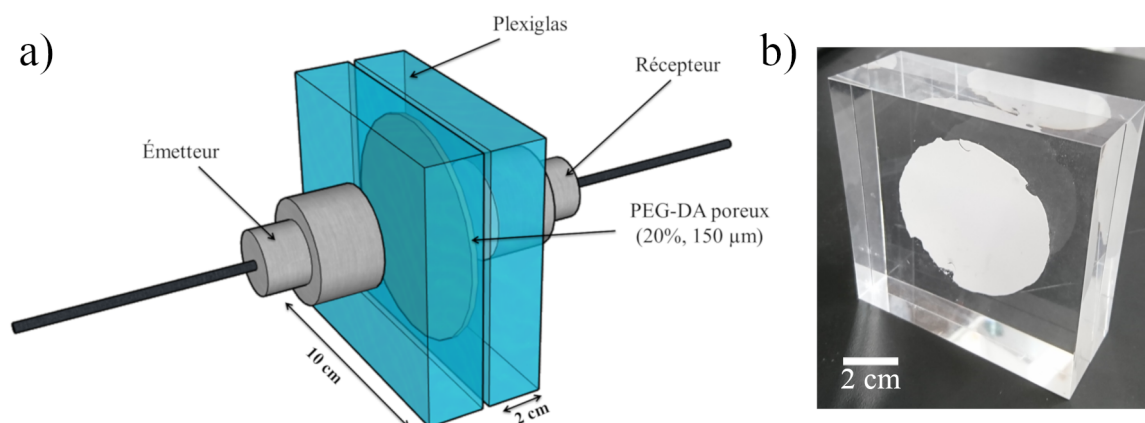


FIGURE 5.25 – a) Vue 3D du dispositif utilisé pour les mesures acoustiques sur les résonances membranaires. b) Photo de l'échantillon de PEG-DA poreux piégé entre les blocs de plexiglas.

L'onde acoustique est partiellement réfléchiée et transmise à chaque interface entre le plexiglas et le matériau et elle peut aussi s'atténuer dans le matériau. L'onde réfléchiée subit un déphasage et nous observons des phénomènes d'interférences entre les ondes transmises en sortie. Si le déphasage est tel que les ondes vibrent en opposition de phase, il y aura une interférence destructive et l'onde ne sera pas transmise, si, à l'inverse, les ondes vibrent en phase, nous observons des interférences constructives et l'onde est transmise. Ce phénomène de résonance est observable lorsque la longueur d'onde de l'onde acoustique est proche de l'épaisseur du matériau. Cette étude se base sur le principe de l'interféromètre de Fabry-Pérot [145, 146] qui est très utilisé dans de nombreux domaines tels que l'acoustique et surtout l'optique et les applications sont variées.

Les longueurs d'ondes permettant d'observer des phénomènes de résonance sont directement liées à l'épaisseur d de l'échantillon par l'Éq. 5.26,

$$\lambda_{res} = \frac{2d}{n}, \quad (5.26)$$

avec n un entier. Le mode fondamental correspond à n égal à 1 et les autres valeurs correspondent aux harmoniques. Avec ces valeurs de λ_{res} , il est alors possible de calculer les fréquences de résonances à partir de l'Éq. 5.2. Nous estimons les quatre premières fréquences de résonance f_{res} pour notre matériau poreux en prenant 150 m/s pour la vitesse (Tableau 5.1).

TABLE 5.1 – Valeurs des fréquences de résonance pour un matériau poreux de 150 μm d'épaisseur et pour une vitesse de phase de 150 m/s

Modes de résonance	λ_{res}	f_{res}
$n=1$	300 μm	0,5 MHz
$n=2$	150 μm	1 MHz
$n=3$	100 μm	1,5 MHz
$n=4$	75 μm	2 MHz

Il nous est possible de modéliser la réflexion et la transmission pour différentes valeurs du nombre d'onde et pour des atténuations variables (Éq. 5.27),

$$k = \frac{\omega}{c} + j\alpha_0 f^\gamma, \quad (5.27)$$

avec α_0 le coefficient d'atténuation et γ le coefficient permettant de rendre compte de l'évolution de l'atténuation en fonction de la fréquence. Ici, nous prenons $\gamma = 1,5$ en s'appuyant sur les travaux de A. Ba et al. [26].

La Figure 5.26 présente le nombre d'onde ainsi que la transmission et la réflexion pour des valeurs d'atténuations différentes. Les courbes rouges du nombre d'onde représentent sa partie imaginaire k'' , donc son atténuation. La première estimation correspond à un matériau non atténuant idéal et la dernière estimation correspond à une valeur de k'' équivalente à la valeur de k' , donc un matériau très atténuant. Pour les estimations de la transmission et de la réflexion, le matériau idéal présente une transmission totale et une réflexion nulle pour la fréquence de résonance du fondamental et ses harmoniques. Lorsque l'atténuation augmente, les pics de transmission diminuent fortement et les résonances dues aux harmoniques ne sont plus observables. Pour les matériaux très atténuants, seul un léger épaulement est discernable faisant référence à la résonance du fondamental ($f_{res}=0,5$ MHz).

5.4.2 Valeurs expérimentales obtenues pour un film poreux d'environ 150 μm d'épaisseur

Nous mesurons la transmission et la réflexion d'un échantillon réalisé à partir de PEG-DA contenant 20% de porosité et faisant 150 μm d'épaisseur (Figure 5.27).

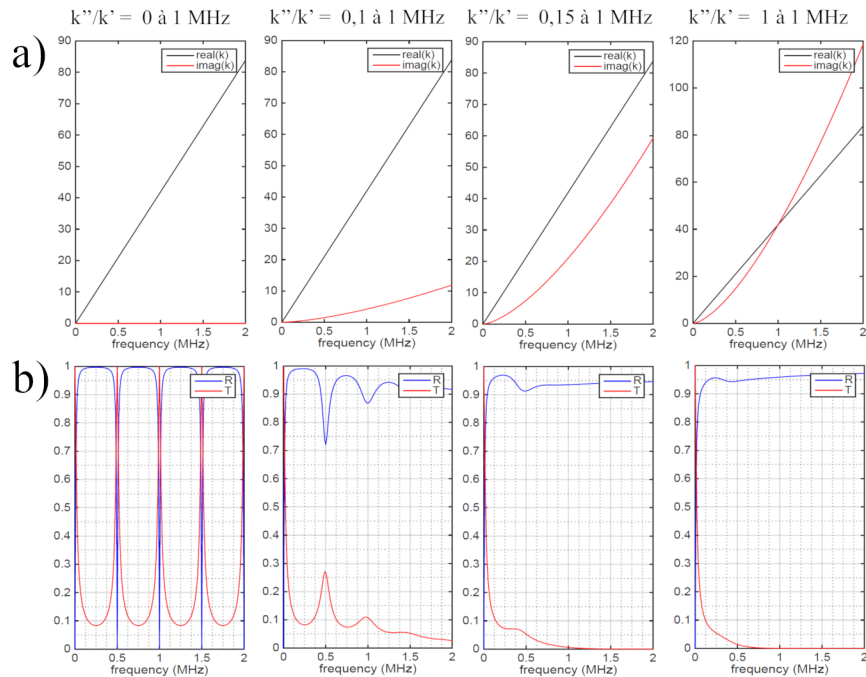


FIGURE 5.26 – a) Estimations des parties réelle et imaginaire du nombre d'onde pour des valeurs croissantes d'atténuation. b) Estimations de la transmission et de la réflexion pour les différentes valeurs du nombre d'onde.

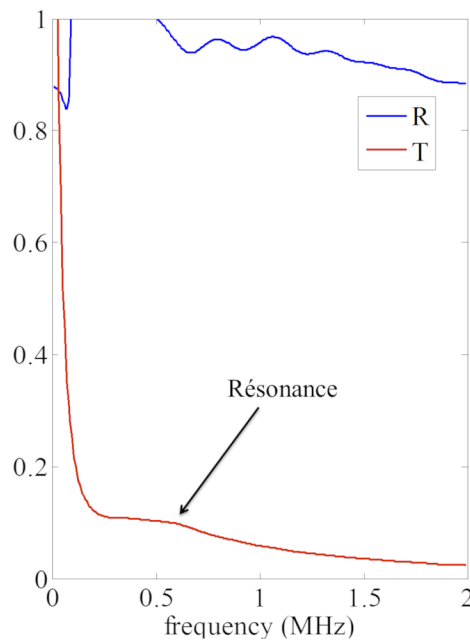


FIGURE 5.27 – Transmission et réflexion obtenu pour le film fin de PEG-DA poreux.

Les résultats montrent la présence d'une résonance proche de 0,5 MHz, qui correspond au mode fondamental, mais celles à haute fréquence ne sont pas observables. D'après les modèles (Figure 5.26), notre matériau possède une forte atténuation, ce qui empêche la transmission à haute fréquence. Nous sommes donc en présence d'un matériau qui est potentiellement résonant mais trop atténuant pour transmettre le signal. La génération des harmoniques n'est pas observable car les réflexions sont atténuées avant d'être transmises. Notre choix de polymère pour ces travaux de thèse s'avère être bon pour l'application visée car il nous est possible de visualiser des phénomènes de résonance. Il nous serait possible d'envisager des vitesses de phase et des indices de réfraction négatifs dans le cas des dispersions si l'imbibition du matériau poreux est empêchée. Les résultats montrent également la présence d'une réflexion importante sur notre gamme de fréquence. Le matériau poreux pourrait donc être utilisé comme miroir acoustique dans le domaine des ultrasons. S'il était déposé en fine couche sur un objet, il pourrait l'isoler des ondes. Pour conclure, le matériau réalisé permet d'atteindre les objectifs fixés et il permet également une bonne isolation acoustique. Dernier fait marquant, après insertion de l'échantillon entre les plaques de plexiglas, il nous a été impossible de le récupérer, ce matériau semble avoir une très forte adhésion ce qui pourrait le rendre utile dans des applications de revêtement.

5.5 Conclusion : Obtention d'un matériau résonant et d'un miroir acoustique

L'objectif de cette thèse était de réaliser une dispersion de particules poreuses d'hydrogels dans une matrice solide hydrophobe dans l'optique d'obtenir un revêtement fin, et résonant à une fréquence fixée par la taille des particules. Pour atteindre cet objectif, il était impératif d'avoir un matériau poreux présentant les bonnes propriétés mécaniques et permettant une diminution importante de la vitesse de phase de l'onde acoustique. Les premières mesures acoustiques sur les monolithes nous ont permis d'atteindre et de valider ce critère en obtenant des vitesses basses (≈ 200 m/s) et un bon ratio entre le module de cisaillement et le module en compression (≈ 500). Ces résultats préliminaires étaient prometteurs et permettaient d'envisager que le matériau serait un bon candidat. Par la suite, nous n'avons pas obtenus les phénomènes de résonance attendus. En effet, les travaux sur les dispersions n'ont montré aucune résonance que ce soit avec des matrices fluides ou solides. La mesure sur des dispersions de particules de mousses a quand même montré une chute en transmission et en vitesse à basse fréquence mais il était difficile de conclure sur son origine. Après l'étude sur la matrice solide, deux hypothèses étaient envisageables pour donner une explication à ces résultats : un effet néfaste de la matrice solide ou une imbibition des particules par la matrice. L'étude de la dispersion dans les huiles silicones a permis d'éliminer l'hypothèse d'un effet de la matrice solide. Il nous restait donc à déterminer si les particules s'imbibaient. L'étude sur les résonances membranaires a permis d'amener une réponse à cette question car il s'est avéré que notre matériau pouvait être résonant s'il n'était pas en présence de phase liquide. À l'aide d'études supplémentaires sur l'imbibition, nous avons montré que les particules perdaient leur porosité sur des temps très courts de l'ordre de la minute. Cette observation permet d'expliquer les résultats précédemment obtenus. La perte de porosité entraîne une augmentation de la vitesse dans les

particules ce qui empêche de valider le deuxième critère et d'obtenir des résonances. C'est pour cette raison que nous obtenions seulement une légère diminution en transmission et pas de résonance marquée. En conclusion, le PEG-DA s'avère être un bon choix car il possède de bonnes propriétés physiques et un mauvais car il s'imbibe avec les différentes phases liquides. De plus, ce matériau poreux étant très atténuant, il permet une bonne isolation acoustique pour des fréquences allant des 200 kHz à plusieurs MHz. Nous avons fabriqué un miroir acoustique dans le domaine des ultrasons qui pourrait permettre une bonne isolation après dépôt en fine couche sur un objet.

Conclusion Générale

L'objectif de cette thèse était de réaliser un mématériau acoustique à partir d'une matrice solide et d'inclusions poreuses dans l'optique d'obtenir un revêtement fin et isolant. Le premier point important a été de trouver le bon candidat pour les inclusions, il était nécessaire de trouver un matériau mou et qu'on pouvait produire en grande quantité et dans un temps court. Notre choix s'est porté sur le PEG-DA qui présente les bonnes propriétés mécaniques et qui est réticulable par photopolymérisation par les UV. Pour obtenir des matériaux poreux à partir de PEG-DA, nous nous sommes focalisés sur deux synthèses, une à partir d'un porogène gazeux, l'air, et une autre à partir de la dissolution d'un porogène solide, le CaCO_3 . La deuxième synthèse montrant de meilleurs résultats, nous l'avons choisi comme synthèse optimale.

Une fois notre choix de synthèse arrêté, nous nous sommes concentrés sur l'étude de la photopolymérisation frontale de ce polymère. Nous avons commencé par étudier la cinétique de réaction pour des milieux transparents et inhibés. Nous avons montré que dans le cas de nos expériences, l'inhibition jouait un rôle minime du fait de la forte intensité initiale employée. Par la suite, nous nous sommes intéressés à la photopolymérisation de milieux contenant du CaCO_3 micronique qui diffuse la lumière. Nous avons présenté des simulations Monte-Carlo pour modéliser les profils d'intensités lumineuses dans l'épaisseur en fonction de la quantité en CaCO_3 . Pour ces systèmes, la description par Beer-Lambert n'est plus adaptée. Nous avons montré la présence d'un phénomène intéressant, à savoir la croissance de l'intensité lumineuse lorsque que l'épaisseur traversée était inférieure à la valeur du transport moyen des photons l^* . Ce phénomène est bénéfique car il permet de réduire l'inhibition et donc la valeur de l'énergie critique nécessaire pour débiter la polymérisation. Nous avons également montré à partir de ces simulations que, pour des milieux très diffusifs, la description par la loi de Jacob est envisageable. Cependant, dans le cas de milieux intermédiaires, une compétition entre la diffusion et l'absorption s'effectue, et seule la description par les simulations permet de donner une idée du transport des photons. Pour finir, nous avons étudié l'effet de l'épaisseur des échantillons sur l'intensité et nous avons remarqué que sur les échantillons fins ($\approx 100 \mu\text{m}$), la description par la loi de Jacob n'est pas envisageable et les simulations Monte-Carlo montrent des intensités fortes et toujours supérieures à la valeur de l'intensité initiale. Au final, ces études ont montré que la synthèse d'échantillons fins s'effectuait sans encombre alors que celle des échantillons épais pouvait être compliquée et qu'une illumination par les deux faces de l'échantillon pouvait améliorer le résultat.

La polymérisation étant caractérisée, nous avons par la suite synthétisé des matériaux poreux. Des monolithes ($\approx 1 \text{ mm}$) et des particules (de 1 mm à $100 \mu\text{m}$) ont été réalisés à partir de porogènes gazeux et solides. Nous avons montré que la synthèse de particules de mousse était compliquée alors que celle à partir du CaCO_3 permettait un meilleur contrôle

de la porosité finale. Nous nous sommes servis de la microfluidique pour répondre aux critères de taille et de monodispersité de nos particules finales. Nous avons obtenu des vitesses de production de l'ordre de plusieurs centaines de particules à la seconde ce qui nous a permis d'avoir les quantités nécessaires aux tests acoustiques en quelques heures.

Par la suite, les monolithes nous ont servis à étudier les intermédiaires de fabrication, à savoir la dissolution du CaCO_3 par HCl ainsi que le séchage des hydrogels. Pour la dissolution, nous avons étudié la compétition entre la diffusion de l'acide et la cinétique. Nous avons proposé un modèle physique permettant de décrire l'avancée des fronts de dissolution au cours du temps en fonction des concentrations. Nous avons montré que le processus de dissolution est limité par la diffusion et que la description par la cinétique n'est pas suffisante. Nous avons également montré que la stœchiométrie contrôlait la vitesse de dissolution. Au final, une description par la diffusion de l'acide et le ratio des concentrations est satisfaisante et permet de décrire le processus de dissolution. Ensuite, nous avons étudié le séchage et l'imbibition des hydrogels de PEG-DA. Nous avons montré la présence de légers gradients de compositions lors du séchage, grâce à la microscopie de fluorescence et la spectroscopie infrarouge. Cette dernière nous a également permis d'observer l'apparition de la porosité au cours du séchage. La dernière étude a permis de mettre en lumière l'imbibition de notre matériau poreux avec tous types de solvants polaires et apolaires, ce qui entraîne une perte rapide de la porosité. Ce dernier effet est néfaste pour la réalisation du métamatériau acoustique.

Les premières mesures acoustiques ont montré que le matériau poreux à base de PEG-DA présentait des vitesses du son basses adéquates pour notre application. Les tests réalisés sur les dispersions de particules poreuses dans des matrices solides et liquides n'ont pas donné les résultats escomptés du fait de l'imbibition. Toutefois, la dernière mesure sur l'étude de films fins poreux a montré la présence d'une résonance d'épaisseur, signe que notre matériau est un bon candidat. Nous avons également remarqué que notre matériau permet une bonne isolation et qu'il agit comme un miroir acoustique dans le domaine des ultrasons.

Plusieurs perspectives sont envisageables pour les différentes parties de ces travaux. Pour l'étude de la photopolymérisation frontale, il serait intéressant de réaliser une cartographie en fonction des longueurs caractéristiques de l'étude (L , l^* , l_a) pour déterminer quel régime est prédominant, l'absorption ou la diffusion, et pour déterminer si la description par Beer-Lambert est applicable ou si il faut réaliser des simulations Monte-Carlo. Nous pourrions également donner les expressions analytiques des intensités pour les milieux très diffusifs. Pour les travaux sur la dissolution du CaCO_3 , nous pourrions étudier la dissolution et le reprécipitation de sels à partir du modèle étudié pour fabriquer des matériaux avec des structures poreuses et des propriétés mécaniques variables. Il serait également intéressant de réaliser des dissolutions à travers des masques pour créer des zones poreuses contrôlées et locales. Pour ce qui est de l'étude du séchage par spectroscopie infrarouge, il serait intéressant d'observer des matériaux avec des faibles fractions initiales en CaCO_3 pour confirmer ou non la présence de la porosité à atmosphère ambiante. Enfin, pour l'étude acoustique, le problème de l'imbibition pourrait être réglé en réalisant une étape d'encapsulation par microfluidique avec, par exemple, un PEG-DA de chaînes plus courtes imperméable aux différents solvants. Ceci nous permettrait de conserver la porosité et d'observer la réponse acoustique. Outre l'isolation, les matériaux poreux réalisés pourraient être utilisés dans le domaine de la filtration membranaire ou

en chromatographie.

Annexe A

Synthèse du carbonate de calcium par précipitation

Cette voie de synthèse a servi de test pour essayer de réaliser des particules de CaCO_3 de tailles variées. Modifier les particules minérales nous permettrait de faire varier la forme et la taille finales de la porosité. La synthèse de CaCO_3 se fait par une réaction de précipitation (Figure A.1), en phase aqueuse, entre deux sels : CaCl_2 et Na_2CO_3 et en présence d'un stabilisant, le PSS [147, 148]. Les deux sels de départ sont dissouts en

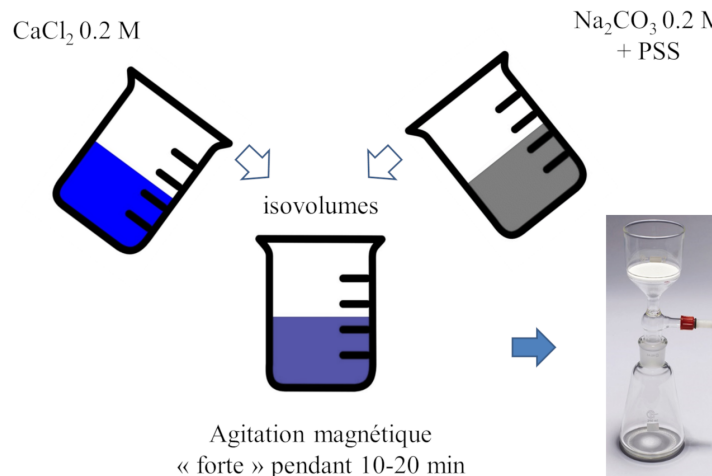


FIGURE A.1 – Schéma de la synthèse du CaCO_3 .

phase aqueuse dans deux volumes d'eau équivalents, les concentrations sont également identiques. Le PSS est ajouté au Na_2CO_3 en concentration variable. Une fois que les solutions sont homogènes, elles sont mélangées sous forte agitation. La solution se trouble et il y a précipitation du CaCO_3 . Plus l'agitation est forte, plus le PSS est homogénéisé dans la solution et plus la taille des particules est proche de la taille optimale liée à la concentration en PSS. Une fois la réaction terminée (10-20 minutes), le mélange est filtré par Büchner et on obtient le CaCO_3 . La dernière étape consiste à le sécher au four. Suivant la quantité de PSS, il est possible de modifier la forme et la taille des particules formées. Sur la Figure A.2, nous présentons une récolte de particules faite pour une

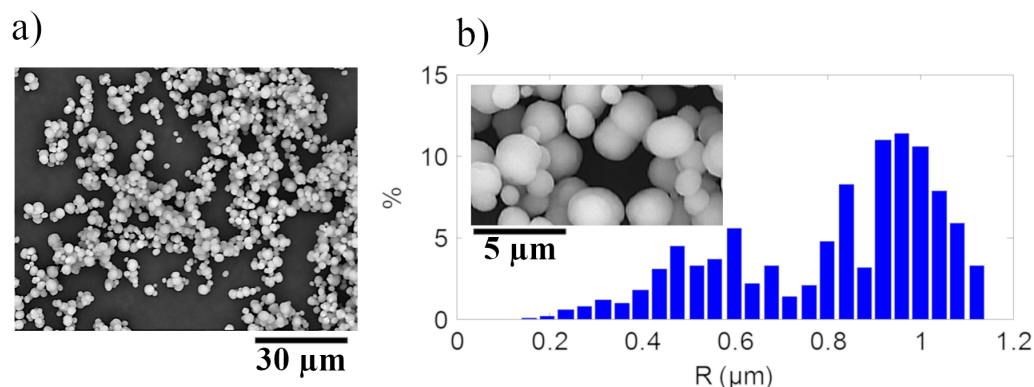


FIGURE A.2 – a) Photo prise au MEB d’une récolte de CaCO_3 après une synthèse par précipitation. b) Distribution en volume du rayon des particules synthétisées.

concentration de 14g/L en PSS et un mélange équivalent entre les deux sels. Les images sont obtenues par microscopie électronique à balayage. Les particules finales obtenues sont bien sphériques et ont un rayon compris entre 0,2 et 1,2 μm . Par la suite, nous avons fait diminuer la concentration en PSS pour observer l’effet sur la taille. La Figure A.3

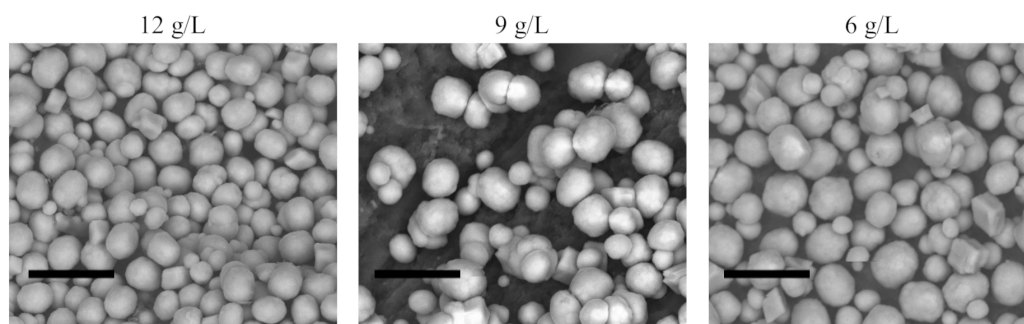


FIGURE A.3 – Particules de CaCO_3 obtenues pour des concentrations en PSS comprises entre 6 et 12 g/L. La barre d’échelle vaut 10 μm .

présente les particules de CaCO_3 obtenues à partir de trois concentrations en PSS : 6, 9 et 12 g/L. Lorsque que la concentration en PSS diminue, la taille des particules augmente. En effet, le PSS stabilise par interactions électrostatiques la particule de CaCO_3 et évite son agglomération avec d’autres nucléis. Toutefois, la concentration en PSS ne doit pas être trop importante pour éviter de former une double couche à la surface, ce qui favoriserait de nouveau l’agglomération. Il existe une quantité optimale amenant à la dispersion la plus fine possible.

Annexe B

Réalisation de simulations Monte-Carlo par Matlab pour l'étude de la diffusion de la lumière

Les simulations Monte-Carlo sur les milieux diffusifs présentées dans le Chapitre 2 ont été réalisées sous Matlab. Le code en question contient trois parties différentes : une première permettant de déterminer l'indice effectif en fonction de la formulation étudiée, une deuxième permettant de déterminer la longueur de diffusion à partir de la théorie de Mie et la dernière utilise les deux premières pour modéliser l'intensité en fonction de l'épaisseur de l'échantillon et des matériaux envisagés.

Le code suivant (*MAIN code*) correspond au code principal permettant de rassembler ces différentes parties. La fonction *MG* permet de calculer l'indice effectif du milieu à partir de l'équation de Maxwell-Garnett et la fonction *MonMie* permet de calculer la section efficace de diffusion σ_s et le coefficient d'asymétrie g pour les différentes formulations étudiées. La dernière fonction *MC_{slab}* permet de réaliser les simulations Monte-Carlo à partir des différents paramètres et d'obtenir le ratio d'intensités I en fonction de l'avancée dans l'épaisseur *zmesh*.

MAIN code

```
for ii = [0:60]
phi = ii/100;    %Fraction volumique d'inclusions

lambda = 365;    %Longueur d'onde des UV
L = 1e-3;        %Trajet optique en m
MwPI = 164;      %Masse molaire du HMP en g/mol
epsilonPI = 1.6; %Coefficient d'extinction molaire du HMP m3/mol

% Inclusions

ni = 1.69; % Indice des inclusions
R = 1e-6;  % Rayon des inclusions
rho = phi/(4/3*pi*R3); % Nombre d'inclusions par m3
```

```
% Phase porteuse

nm = ((1.33+1.5)/2); % Indice de la phase porteuse
pcPI = 10; % Pourcentage massique de HMP dans PEG-DA
PI = pcPI/2*10/MwPI*1e3; % Concentration HMP ne mol/m^3
la = 1./((1-phi)*PI*epsilonPI); % Longueur d'absorption du milieu

% Utilisation Maxwell-Garnett

neff = sqrt(MG(nm^2,ni^2,phi)); % Indice du milieu total

% Calcul de Mie

[sigma_s,g] = MonMie(lambda/1e3,2*R*1e6,phi,ni,nm)

% Simulations Monte-Carlo

[zmesh,I] = MC_slab(g,sigma_s,rho*1e-18,L*1e6,1.5,neff,la*1e6);
mafigure(1,1,1,10,8)
hold on
semilogy(zmesh,I)
xlabel('$z$ ($\mu$m)','interpreter','latex','fontsize',16)
ylabel('$I/I_0$','interpreter','latex','fontsize',16)

end
```

La fonction *MG* suivante correspond à l'expression de l'équation de Maxwell-Garnett donnant la permittivité diélectrique du milieu effectif e_m en fonction de celles de la phase porteuse e_b et des inclusions e_i . À partir de l'Éq. B.1 suivante, nous obtenons l'indice de réfraction effectif du milieu n_m ,

$$e_m = n_m^2. \quad (\text{B.1})$$

```
% Calcul de l'indice effectif par Maxwell-Garnett
```

```
function [e_m] = MG(e_b,e_i,vol)

e_m = e_b*(2*vol*(e_i-e_b)+e_i+2*e_b)./(e_i+2*e_b-vol*(e_i-e_b));

end
```

La fonction *MonMie* suivante permet d'obtenir la section efficace de diffusion σ_s et le facteur d'anisotropie g à partir de la théorie de Mie. Deux fonctions supplémentaires sont nécessaires : *mie_{abcd}* est une fonction qui permet de déterminer les coefficients de Mie et *mie_s* une fonction se servant des coefficients pour déterminer l'efficacité de diffusion. Ces deux fonctions supplémentaires ont été rédigées par C. Matzler en 2002 et nous les avons utilisées telles quelles.

```

% Calcul de sigam_s et g par Mie

function [sigma_s,g] = MonMie(lambda, dia, fv, npar,nmed)

% Author: Steven Jacques, 2009

Vsphere = 4/3*pi*(dia/2)^3; % volume of sphere
rho      = fv/Vsphere; % #/um^3, concentration of spheres

m = npar/nmed; % ratio of refractive indices
x = pi*dia/(lambda/nmed); % ratio circumference/wavelength in medium

u = mie(m, x)'; % Matzler's subroutine

qsca = u(5); % scattering efficiency, Qsca
g      = u(8); % anisotropy, g
A      = pi*dia^2/4; % geometrical cross-sectional area, um^2
sigma_s = qsca*A; % scattering cross-section, um^2

function result = mie(m, x)

% Computation of Mie Efficiencies for given complex refractive-index
% ratio m=m'+im" and size parameter x=k0*a, where k0= wave number
% in ambient medium, a=sphere radius, using complex Mie Coefficients an
% and bn for n=1 to nmax,
% s. Bohren and Huffman (1983) BEWI:TDD122, p. 103,119-122,477.
% Result: m', m", x, efficiencies for extinction (qext), scattering (qsca),
% absorption (qabs), backscattering (qb),
% asymmetry parameter (asy=<costeta>) and (qratio=qb/qsca).
% Uses the function "mie_abcd" for an and bn, for n=1 to nmax.
% C. Matzler, May 2002.

if x==0 % To avoid a singularity at x=0
result=[real(m) imag(m) 0 0 0 0 0 0 1.5];
elseif x>0 % This is the normal situation
nmax=round(2+x+4*x^(1/3));
n1=nmax-1;
n=(1:nmax);cn=2*n+1; c1n=n.*(n+2)./(n+1); c2n=cn./n./(n+1);
x2=x*x;
f=mie_abcd(m,x);
anp=(real(f(1,:))); anpp=(imag(f(1,:)));
bnp=(real(f(2,:))); bnpp=(imag(f(2,:)));
g1(1:4,nmax)=[0; 0; 0; 0]; % displaced numbers used for
g1(1,1:n1)=anp(2:nmax); % asymmetry parameter, p. 120

```

```
g1(2,1:n1)=anpp(2:nmax);
g1(3,1:n1)=bnp(2:nmax);
g1(4,1:n1)=bnpp(2:nmax);
dn=cn.*(anp+bnp);
q=sum(dn);
qext=2*q/x2;
en=cn.*(anp.*anp+anpp.*anpp+bnp.*bnp+bnpp.*bnpp);
q=sum(en);
qsca=2*q/x2;
qabs=qext-qsca;
fn=(f(1,:)-f(2,:)).*cn;
gn=(-1).^n;
f(3,:)=fn.*gn;
q=sum(f(3,:));
qb=q*q'/x2;
asy1=c1n.*(anp.*g1(1,:)+anpp.*g1(2,:)+bnp.*g1(3,:)+bnpp.*g1(4,:));
asy2=c2n.*(anp.*bnp+anpp.*bnpp);
asy=4/x2*sum(asy1+asy2)/qsca;
qratio=qb/qsca;
result=[real(m) imag(m) x qext qsca qabs qb asy qratio];
end;

function result = mie_abcd(m,x)

% Computes a matrix of Mie coefficients, a_n, b_n, c_n, d_n,
% of orders n=1 to nmax, complex refractive index m=m'+im",
% and size parameter x=k0*a, where k0= wave number in the ambient medium,
% a=sphere radius;
% p. 100, 477 in Bohren and Huffman (1983) BEWI:TDD122
% C. Matzler, June 2002

nmax=round(2+x+4*x^(1/3));
n=(1:nmax); nu = (n+0.5); z=m.*x; m2=m.*m;
sqx= sqrt(0.5*pi./x); sqz= sqrt(0.5*pi./z);
bx = besselj(nu, x).*sqx;
bz = besselj(nu, z).*sqz;
yx = bessely(nu, x).*sqx;
hx = bx+i*yx;
b1x=[sin(x)/x, bx(1:nmax-1)];
b1z=[sin(z)/z, bz(1:nmax-1)];
y1x=[-cos(x)/x, yx(1:nmax-1)];
h1x= b1x+i*y1x;
ax = x.*b1x-n.*bx;
az = z.*b1z-n.*bz;
ahx= x.*h1x-n.*hx;
an = (m2.*bz.*ax-bx.*az)./(m2.*bz.*ahx-hx.*az);
```

```

bn = (bz.*ax-bx.*az)./(bz.*ahx-hx.*az);
cn = (bx.*ahx-hx.*ax)./(bz.*ahx-hx.*az);
dn = m.*(bx.*ahx-hx.*ax)./(m2.*bz.*ahx-hx.*az);
result=[an; bn; cn; dn];

```

Une fois les valeurs de σ_s et g obtenues, il ne reste plus qu'à réaliser les calculs Monte-Carlo. Le code a été réalisé par Kevin Vynck. Il prend en compte un nombre fini de marcheurs aléatoires (RW) qui vont se déplacer dans le milieu diffusif, plus ce nombre sera important, plus la statistique sera meilleure. La longueur de diffusion l_s est calculée à partir de σ_s . Le code permet de calculer la position de chaque marcheur aléatoire, au cours du temps, dans le milieu diffusif : ils peuvent être absorbés ou multiplement diffusés. Au final, le nombre de marcheurs permet d'obtenir un positionnement moyen des photons dans l'échantillon en fonction de l'épaisseur. À partir de cela, nous pouvons obtenir le ratio d'intensités sur l'épaisseur.

```
% Simulations Monte-Carlo
```

```
function [zmesh,I] = MC_slab(g,sigma_s,rho,L,n1,n2,la)
```

```

% Monte-Carlo method for light transport in disordered media
% The script loads the input parameters (scattering and absorption
% cross-sections, scattering anisotropy factor, refractive indices, ...)
% and computes the total transmission and reflection from the
% disordered medium

```

```
% Author: Kevin Vynck
```

```
%% Input parameters
```

```

Nbwalker = 1e4; % Number of random walkers (RW)
cc = 299.792458; % Light velocity (um.ps^-1)

```

```
% Scattering parameters
```

```

sigma_s_Mie = sigma_s; % Scattering cross-section (um^2)
rho = 1; % Density of scatterers (um^-3)
disp('ls')
ls = 1./(rho*sigma_s_Mie) % Scattering mean free paths (um)

```

```

theta0 = 0; % Angle of incidence in radians in the ambient medium
theta_in = asin(n1/n2 * sin(theta0)); % Angle of incidence in radians
% in the slab

```

```
%% Start computation
```

```
tic;
```

```
Ntrans=0; Nrefl=0; Nabs=0; % Number of transmitted/
% reflected/absorbed RWs

% Energy density along z (steady-state, planewave incidence)

dz = 1; % Spatial step (um) - below the mean free path
dt = dz*n2/cc; % Time step (ps) - of the order of 1e-3
zmesh = 0:dz:L; % Position along thickness (um)
densRW = zeros(length(zmesh),1); % Initialize density matrix

for iw=1:Nwalker

    if mod(iw,1e3)==0
        fprintf('%i random walkers out of %i\n',iw,Nwalker);
    end

    clear x y z mu_x mu_y mu_z t zz val

    l(iw)=0; % Total path length of the RW
    l_abs= exprnd(la); % Length at which the RW will be absorbed

    RWout=false; % Initial RW not out
    RWabs=false; % Initial RW not absorbed
    RWrefl=false; % Initial RW not reflected

    cnt=1; % Successive positions counter

    % Initial position and incidence angle
    x(cnt)=0; y(cnt)=0; z(cnt)=0;

    % Initial time
    t(cnt)=0;

    % Multiple scattering and reflections
    while RWout==false && RWabs==false % Continue until the
    % RW is out or absorbed

        r=exprnd(ls); % Sort a step length

        % Test the absorption
        if l(iw)+r >= l_abs % if the step would make the trajectory
        % longer than the absorption length, cut it
            r = l_abs-l(iw); % Maximal step length that can be done by
            % the RW
        end
```

```

if cnt==1 % if it is the first step, go straight
    theta=theta_in; u=cos(theta);
    phi=0;
    mu_x(cnt) = sqrt(1-u^2)*cos(phi);
    mu_y(cnt) = sqrt(1-u^2)*sin(phi);
    mu_z(cnt) = u;
elseif RWrefl==true % if it is reflected take opposite direction
    u=-u; theta=acos(u);
    mu_x(cnt) = mu_x(cnt-1);
    mu_y(cnt) = mu_y(cnt-1);
    mu_z(cnt) = -mu_z(cnt-1);
    RWrefl=false;
else % otherwise, change direction randomly
    xi = unifrnd(0,1);
    if g==0
        u = 1-2*xi;
    else
        u = 1/(2*g)*(1+g^2-((1-g^2)/(1-g+2*g*xi))^2);
    end
    theta=acos(u);
    phi=unifrnd(0,2*pi);

    if mu_z(cnt-1) == 1
        mu_x(cnt) = sin(theta)*cos(phi);
        mu_y(cnt) = sin(theta)*sin(phi);
        mu_z(cnt) = cos(theta);
    elseif mu_z(cnt-1) == -1
        mu_x(cnt) = sin(theta)*cos(phi);
        mu_y(cnt) = -sin(theta)*sin(phi);
        mu_z(cnt) = -cos(theta);
    else
        mu_x(cnt) = sin(theta)*(mu_x(cnt-1)*mu_z(cnt-1)*
            cos(phi)-mu_y(cnt-1)*sin(phi))/sqrt(1-mu_z(cnt-1)^2)
            +mu_x(cnt-1)*cos(theta);
        mu_y(cnt) = sin(theta)*(mu_y(cnt-1)*mu_z(cnt-1)*
            cos(phi)+mu_x(cnt-1)*sin(phi))/sqrt(1-mu_z(cnt-1)^2)
            +mu_y(cnt-1)*cos(theta);
        mu_z(cnt) = -sqrt(1-mu_z(cnt-1)^2)*sin(theta)*
            cos(phi)+mu_z(cnt-1)*cos(theta);
    end
end

cnt=cnt+1;

% Determine the potentially new positions

```

```

newx=x(cnt-1)+r*mu_x(cnt-1);
newy=y(cnt-1)+r*mu_y(cnt-1);
newz=z(cnt-1)+r*mu_z(cnt-1);

if newz>L % if the new position is outside the bounds in
% transmission
    z(cnt)=L; % Set the z-position to the boundary
    x(cnt)=x(cnt-1)+(r*mu_x(cnt-1))*(z(cnt)-z(cnt-1))/
    (r*mu_z(cnt-1));
    y(cnt)=y(cnt-1)+(r*mu_y(cnt-1))*(z(cnt)-z(cnt-1))/
    (r*mu_z(cnt-1));
    l(iw)=l(iw)+r*abs((z(cnt)-z(cnt-1))/(r*mu_z(cnt-1)));
elseif newz<0 % if the new position is outside the bounds in
% reflection
    z(cnt)=0;
    x(cnt)=x(cnt-1)+(r*mu_x(cnt-1))*(z(cnt)-z(cnt-1))/
    (r*mu_z(cnt-1));
    y(cnt)=y(cnt-1)+(r*mu_y(cnt-1))*(z(cnt)-z(cnt-1))/
    (r*mu_z(cnt-1));
    l(iw)=l(iw)+r*abs((z(cnt)-z(cnt-1))/(r*mu_z(cnt-1)));
else % otherwise, take the new position
    x(cnt)=newx;
    y(cnt)=newy;
    z(cnt)=newz;
    l(iw)=l(iw)+r;
end

if l(iw) >= l_abs % If the trajectory exceeds the absorption
% length (it should be equal to it), stop this RW
    RWabs=true;
    Nabs=Nabs+1;
end

% Track the interaction time of light with the medium
t(cnt)=t(cnt-1)+sqrt((x(cnt)-x(cnt-1))^2+(y(cnt)-
y(cnt-1))^2+(z(cnt)-z(cnt-1))^2)*n2/cc;

if RWabs==false && (newz<0 || newz>L) % if the new
% position is outside the bounds
    theta=acos(mu_z(cnt-1)); u=mu_z(cnt-1);

    reflspol=abs((n2*abs(u)-n1*sqrt(1-(n2/n1*sin(theta))^2))
    /(n2*abs(u)+n1*sqrt(1-(n2/n1*sin(theta))^2)))^2;
    reflppol=abs((-n1*abs(u)+n2*sqrt(1-(n2/n1*sin(theta))^2))/
    (n1*abs(u)+n2*sqrt(1-(n2/n1*sin(theta))^2)))^2;
    reflcoeff=(reflspol+reflppol)/2; % Average reflection

```

```

        % coefficient

        reflvar=unifrnd(0,1);
        if reflvar<reflcoeff % if it is reflected
            RWrefl=true; % the next step is a reflection
        else % otherwise
            RWout=true; % the RW is out
            if newz<0 % in reflection
                Nrefl=Nrefl+1;
            elseif newz>L % in transmission
                Ntrans=Ntrans+1;
            end
        end
    end
end

zz = interp1(t,z,0:dt:t(end)+(dt-mod(t(end),dt)),'linear','extrap');
val = hist(zz,zmesh);
densRW = densRW + val.'; % Density of random walkers

end
toc

ple = mean(l)/L; % Path length enhancement in units of L
I_av = mean(densRW/(dz*Nbwalker)*dt*cc/n2); % Average intensity
% enhancement

% Correction due to specular reflection on the first interface
reflspol=abs((n1*cos(theta0)-n2*sqrt(1-(n1/n2*sin(theta0))^2))/
(n1*cos(theta0)+n2*sqrt(1-(n1/n2*sin(theta0))^2)))^2;
reflppol=abs((-n2*cos(theta0)+n1*sqrt(1-(n1/n2*sin(theta0))^2))/
(n2*cos(theta0)+n1*sqrt(1-(n1/n2*sin(theta0))^2)))^2;
refl_spe=(reflspol+reflppol)/2; % Average reflection coefficient

% To consider reflection by the first interface
refl=refl_spe+(1-refl_spe)*Nrefl/Nbwalker; % Reflection
trans=(1-refl_spe)*Ntrans/Nbwalker; % Transmission
absorp=(1-refl_spe)*Nabs/Nbwalker; % Absorption

fprintf('R=%f, T=%f, A=%f\n',refl,trans,absorp)
I = (1-refl_spe)*densRW/(dz*Nbwalker)*dt*cc;
end

```


Annexe C

Résolution d'équations différentielles par Matlab pour l'étude de la compétition diffusion-réaction

Dans le Chapitre 4, nous utilisons un modèle physique rendant compte de la compétition entre la diffusion et la cinétique de réaction dans le processus de dissolution du CaCO_3 à travers des hydrogels. La résolution se fait à partir de termes adimensionnés. Nous résolvons ce modèle pour différents paramètres (nombre de Damköhler Da et le ratio des concentrations R) pour obtenir les profils de concentrations sur l'épaisseur de l'échantillon et en fonction du temps.

```
% Solution de l'equation differentielle diffusion/cinetique

tauD = (250e-6)^2/5e-10; % temps de diffusion HCl sur taille
                        % monolithe (250 um)
k = 800; % constante de reaction pour ordre total 3, i.e.,
        % va = -2k[A]^2[C], avec k en en 1/(mol^2 s)

for A = [0.1 0.2 0.4 0.6 0.8 1], % [HCl] en mol/L
    for phi = [0.05 0.1 0.2 0.3 0.4], % fraction volumique carbonate
        Da = k*tauD*A^2; % nombre de Damkoehler
        R = ratio(phi,A); % ratio des concentrations

        disp(['Da = ' num2str(Da) ', R = ' num2str(R)])
        tmax = 1/2/R;
        x = linspace(0,1,500);
        t = linspace(0,round(tmax),500);
        m = 0;

        sol = pdepe(m,@(x,t,u,DuDx) eqtn(x,t,u,DuDx,Da,R),@(x)
            ic(x,Da,R),@bc,x,t);
        u1 = sol(:,:,1); %% t premiere variable, x seconde variable
        u2 = sol(:,:,2);
```

```
subplot(1,2,1)
imagesc(x-0.5,t,u1);
colorbar
set(gca,'FontSize',10);
xlabel('$z$', 'Interpreter','Latex','FontSize',16);
ylabel('$t$', 'Interpreter','Latex','FontSize',16);
title('$a$', 'Interpreter','Latex','FontSize',20);

subplot(1,2,2)
imagesc(x-0.5,t,u2);
colorbar
set(gca,'FontSize',10);
set(gca,'YTick',[]);

title(['$c$'], 'Interpreter','Latex','FontSize',20);
xlabel('$z$', 'Interpreter','Latex','FontSize',16);
nF = ['. \REZ\ ' 'A=' num2str(A) 'C=' num2str(phi)];
save([nF ' .mat'], 't', 'x', 'sol', 'Da', 'R', 'A', 'phi', 'k', 'tauD')
figure(1)
saveas(gcf,[nF 'maps.eps'], 'epsc2')
saveas(gcf,[nF 'maps.jpg'])
end
end

function [c,f,s] = eqtn(x,t,u,DuDx,Da,R)
c = [1;1];
f = [1;0].*DuDx;
s = Da*[-u(1).^2.*u(2).^1;-0.5*u(1).^2.*u(2).^1];
end

function u0 = ic(x,Da,R)
u0 = [0;1./R];
end

function [pl,ql,pr,qr] = bc(xl,ul,xr,ur,t)
pl = [ul(1)-1;0];
ql = [0;1];
pr = [ur(1)-1;0];
qr = [0;1];
end
```

À partir de ces profils, nous obtenons la position du front de dissolution en fonction du temps et, à partir de ces évolutions, nous pouvons calculer les valeurs du coefficient de dissolution α et du temps finale t^* pour chaque valeur du ratio R . Le cas 1 présenté dans le code suivant permet de trouver les fronts de dissolution pour chaque valeur de Da et

R . Une fois ces fronts obtenus, le cas 2 du code permet d'extraire les valeurs de α et t^* et de les représenter en fonction de R .

```
% Extraction des valeurs du modele physique

MonPlot = 1; %% extraction des front de dissolutions et du temps final;
MonPlot = 2; %% temps final de dissolution et \alpha

ft = fitttype( 'a*sqrt(x)', 'independent', 'x', 'dependent', 'y' );
opts = fitoptions( 'Method', 'NonlinearLeastSquares' );
opts.Display = 'Off';
opts.StartPoint = 0.7;

switch MonPlot
    case 1
        ct = 0;
        for A = [0.1 0.2 0.4 0.6 0.8 1];
            for CA = [0.05 0.1 0.2 0.3 0.4]
                ct = ct + 1;
                load(['.\REZ\A=' num2str(A) 'C=' num2str(CA) '.mat'])
                C = sol(:,:,2);

                % Trouver les fronts

                nx = linspace(-0.5,0.5,10000);
                for jj = 1:length(t)
                    nC(jj,:) = interp1(x-0.5,C(jj,:),nx);
                end

                lct = 0;
                for ii = 1:length(t)
                    lct = lct + 1;
                    wh = nC(ii,:)*R > 0.5;
                    if sum(wh) == 0
                        indpos = NaN;
                        zF(lct) = NaN;
                        tF(lct) = NaN;
                    else
                        indpos = find(wh,1);
                        zF(lct) = nx(indpos);
                        tF(lct) = t(ii);
                    end
                end
                end
                wh = ~isnan(tF);
                tFF = (tF(wh))'; zFF = (zF(wh)+0.5)';
```

```
[fitresult, gof] = fit(tFF, zFF, ft, opts );
alpha = fitresult.a;

mafigure(3,11,1,10,8)
loglog(tFF,zFF,'k.')
hold on
loglog(tFF,alpha*sqrt(tFF),'r')

set(gca,'FontSize',10);
xlabel('$t$', 'Interpreter','Latex','FontSize',16);
ylabel('$z_f$', 'Interpreter','Latex','FontSize',16);
hold on
pause(0.01)
save(['.\REZ\FRONTS_A=' num2str(A)
'C=' num2str(CA) '.mat'], 'tFF','zFF','alpha')
end
hold off
end

case 2
ct = 0;

for A = [0.1 0.2 0.4 0.6 0.8 1];
    for CA = [0.05 0.1 0.2 0.3 0.4]
        ct = ct + 1;
        load(['.\REZ\FRONTS_A=' num2str(A) 'C=' num2str(CA) '.mat'])
        tstar = (1/2/alpha)^2;
        mafigure(2,11,1,10,8)
        loglog(ratio(CA,A),tstar,'ro','markerfacecolor','r')
        hold on
        loglog(ratio(CA,A),alpha^2,'ro','markerfacecolor','r')
        hold on
    end
end
mafigure(1,1,1,10,8)
fplot(@(x) x,[0.01 1],'k')
ylabel('$\alpha^2$', 'Interpreter','Latex','FontSize',16);
xlabel('$\mathcal{R}$', 'Interpreter','Latex','FontSize',16);
xlim([0.01 1])

fplot(@(x) 1/4/x,[0.01 1],'k')
ylabel('$t^{\star}$', 'Interpreter','Latex','FontSize',16);
xlabel('$\mathcal{R}$', 'Interpreter','Latex','FontSize',16);
xlim([0.01 1])

end
```

Bibliographie

- [1] Pendry J. B., Holden A. J., Robbins D. J., and Stewart W. J. Magnetism from conductors and enhanced nonlinear phenomena. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 47 :2075–2084, 1999.
- [2] Pendry J. B., Schurig D., and Smith D. R. Controlling electromagnetic fields. *Science*, 312 :1780–1782, 2006.
- [3] Simon Raffy. *Synthèse de métamatériaux acoustiques par voie microfluidique*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2014.
- [4] Pingan Zhu and Liqui Wang. Passive and active droplet generation with microfluidics : A review. *Lab on a Chip*, 17 :34–75, 2017.
- [5] Kaur M. and Srivastava A. K. Photopolymerization : A review. *Journal of Macromolecular Science*, 42 :481–512, 2002.
- [6] M. Talha Gokmen and Filip E. Du Prez. Porous polymer particles A comprehensive guide to synthesis, characterization, functionalization and applications. *Progress in Polymer Science*, 37 :365, 2012.
- [7] Thomas Brunet, Aurore Merlin, Benoit Mascaro, Kevin Zimny, Jacques Leng, Olivier Poncelet, Christophe Aristégui, and Olivier Mondain-Monval. Soft 3d acoustic metamaterial with negative index. *Nature Materials*, 14, 2015.
- [8] Smith D. R., Padilla W.J., Vier D. C., Nemat-Nasser S. C., and Schultz S. Composite medium with simultaneously negative permeability and permittivity. *Physical Review Letters*, 84 :4184–4187, 2000.
- [9] Veselago V. G. The electrodynamics of substances with simultaneously negative values of ϵ and μ . *Soviet Physics Uspekhi*, 10 :509–514, 1968.
- [10] R. A. Shelby, D. R. Smith, and S. Schultz. Experimental Verification of a Negative Index of Refraction. *Science*, 292 :77–79, 2001.
- [11] Dolling G., Wegener M., Linden S., and Hormann C. Photorealistic images of objects in effective negative-index materials. *Optics Express*, 14 :1842–1849, 2006.
- [12] Schurig D., Mock J. J., Justice B. J., Cummer S. A., Pendry J. B., Starr A. F., and Smith D. R. Metamaterial electromagnetic cloak at microwave frequencies. *Science*, 314 :977–979, 2006.
- [13] Jensen Li and C. T. Chan. Double-negative acoustic metamaterial. *Physical Review E*, 70 :055602, 2004.
- [14] J. B. Pendry and Jensen Li. An acoustic metafluid : realizing a broadband acoustic cloak. *New Journal of Physics*, 10 :115032, 2008.

-
- [15] Nicholas Fang, Dongjuan Xi, Jianyi Xu, Muralidhar Ambati, Werayut Srituravanich, Cheng Sun, and Xiang Zhang. Ultrasonic metamaterials with negative modulus. *Nature Materials*, 5 :452, 2006.
 - [16] L. Fok and X. Zhang. Negative acoustic index metamaterial. *Physical Review B*, 83 :214304, 2011.
 - [17] Sam Hyeon Lee, Choon Mahn Park, Yong Mun Seo, Zhi Guo Wang, and Chul Koo Kim. Composite Acoustic Medium with Simultaneously Negative Density and Modulus. *Physical Review Letters*, 104 :054301, 2010.
 - [18] Sam Hyeon Lee, Choon Mahn Park, Yong Mun Seo, Zhi Guo Wang, and Chul Koo Kim. Acoustic metamaterial with negative density. *Physics Letters A*, 373 :4464, 2009.
 - [19] Leroy V., Strybulevych A., Page J. H., and Scanlon M. G. Influence of positional correlations on the propagation of waves in a complex medium with polydisperse resonant scatterers. *Physical Review E.*, 83 :046605, 2011.
 - [20] Juliette Pierre, Benjamin Dollet, and Valentin Leroy. Resonant Acoustic Propagation and Negative Density in Liquid Foams. *Physical Review Letters*, 112 :148307, 2014.
 - [21] Alice Bretagne, Arnaud Tourin, and Valentin Leroy. Enhanced and reduced transmission of acoustic waves with bubble meta-screens. *Applied Physics Letters*, 99 :221906, 2011.
 - [22] Alice Bretagne. *Manipulation d’ondes ultrasonores en milieux complexes : filtrage, guidage et focalisation*. PhD thesis, Université Paris Diderot, 2011.
 - [23] Ludivine Malassis. *Élaboration et caractérisation de films composites métal/diélectrique nanostructurés pour une application aux métamatériaux*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2012.
 - [24] Christophe Coutant. *Synthèse, assemblage et caractérisation de matériaux plasmoniques pour une application aux métamatériaux*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2014.
 - [25] Zhengyou Liu, Xixiang Zhang, Yiwei Mao, Y. Y. Zhu, Zhiyu Yang, C. T. Chan, and Ping Sheng. Locally Resonant Sonic Materials. *Science*, 289 :1734, 2000.
 - [26] Ba A., Kovalenko A., Aristégui C., Mondain-Monval O., and Brunet T. Soft porous silicone rubbers with ultra-low sound speeds in acoustic metamaterials. *Scientific Reports*, 2017.
 - [27] Foldy L. L. The multiple scattering of waves. i. general theory of isotropic scattering by randomly distributed scatters. *Physical Review*, 67 :107–119, 1945.
 - [28] Thomas Brunet, Simon Raffy, Benoit Mascaro, Jacques Leng, Régis Wunenburger, Olivier Mondain-Monval, Olivier Poncelet, and Christophe Aristégui. Sharp acoustic multipolar-resonances in highly monodisperse emulsions. *Applied Physics Letters*, 101 :011913, 2012.
 - [29] Kévin Zimny, Aurore Merlin, Abdoulaye Ba, Christophe Aristégui, Thomas Brunet, and Olivier Mondain-Monval. Soft Porous Silicone Rubbers as Key Elements for the Realization of Acoustic Metamaterials. *Langmuir*, 31 :3215, 2015.

-
- [30] Mascaro B., Brunet T., Poncelet O., Aristégui C., Raffy S., Mondain-Monval O., and Leng J. Impact of polydispersity on multipolar resonant scattering in emulsions. *J. Acoust. Soc. Am.*, 133 :1996–2003, 2013.
- [31] Manz A., Graber N., and Widmer H. M. Miniaturized total chemical analysis systems : a novel concept for chemical sensing. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 1 :244–248, 1990.
- [32] Manz A., Harrison D. J., Verpoorte E. M. J., Fetting J. C., Paulus A., Lüdi H., and Widmer H. M. Planar chips technology for miniaturization and integration of separation techniques into monitoring systems. *Journal of Chromatography*, 593 :253–258, 1992.
- [33] Duffy D. C., McDonald J. C., Schueller O. J. A., and Whitesides G. M. Rapid prototyping of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane). *Anal. Chem.*, 70 :4074–4084, 1998.
- [34] McDonald J. C., Duffy D. C., Anderson J. R., Chiu D. T., Wu H., Schueller O. J. A., and Whitesides G. M. Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane). *Electrophoresis*, 21 :27–40, 2000.
- [35] Kenis P. J. A., Ismagilov R. F., and Whitesides G. M. Microfabrication inside capillaries using multiphase laminar flow patterning. *Science*, 285 :83–85, 1999.
- [36] Kamholz A. E., Schilling E. A., and Yager P. Optical measurement of transverse molecular diffusion in a microchannel. *Biophysical Journal*, 80 :1967–1972, 2001.
- [37] Whitesides G. M. The right size of nanobiotechnology. *Nature Biotechnology*, 21 :1161–1165, 2003.
- [38] Wan J., Bick A., Sullivan M., and Stone H. A. Controllable microfluidic production of microbubbles in water-in-oil emulsions and the formation of porous microparticles. *Advanced Materials*, 20 :3314–3318, 2008.
- [39] Xu S., Nie Z., Seo M., Lewis P., Kumacheva E., Stone H. A., Garstecki P., Weibel D. B., Gitlin I., and Whitesides G. M. Generation of monodisperse particles by using microfluidics : Control over size, shape and composition. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 :724–728, 2005.
- [40] Dubinsky S., Zhang H., Nie Z., Gourevich I., Voicu D., Deetz M., and Kumacheva E. Microfluidic synthesis of macroporous copolymer particles. *Macromolecules*, 41 :3555–3561, 2008.
- [41] Gokmen M. T., Van Camp W., Colver P. J., Bon S. A. F., and Du Prez F. E. Fabrication of porous “clickable” polymer beads and rods through generation of high internal phase emulsion (hipe) droplets in a simple microfluidic device. *Macromolecules*, 42 :9289–9294, 2009.
- [42] Wu L., Bai S., and Sun Y. Development of rigid bidisperse porous microspheres for high-speed protein chromatography. *Biotechnol. Prog.*, 19 :1300–1306, 2003.
- [43] Lei Wu and Guang-chang Pang. High-speed large scale chromatographic purification of plasmid dna with a novel giant-pore stationary phase. *Chromatographia*, 66 :151, 2007.
- [44] Masamitsu Shirai. *Photoinitiated Polymerization*. 2013.

-
- [45] Decker C. Polymérisation sous rayonnement uv. *Matériaux / Plastiques et composites*, 2000.
- [46] Liu X.- S., Yu B., Cong H.- L., Wang L., Yuan X., and Ren Y.- M. Preparation of monodisperse poly(pentaerythritol triacrylate) microspheres using a t-junction microfluidic chip. *Integrated Ferroelectrics*, 146 :43–47, 2013.
- [47] Liu H., Qian X., Wu Z., Yang R., Sun S., and Ma H. Microfluidic synthesis of qd-encoded pegda microspheres for suspension assay. *Journal of Materials Chemistry B*, 4 :482–488, 2016.
- [48] Kanai T., Ohtani K., Fukuyama M., Katakura T., and Hayakawa M. Preparation of monodisperse pnipam gel particles in a microfluidic device fabricated by stereolithography. *Polymer Journal*, 43 :987–990, 2011.
- [49] Tarameshlou M., Jafari S. H., Rezaeian I., and Ali Khonakdar H. A microfluidic approach to synthesize monodisperse poly (2-hydroxyethyl methacrylate) based spherical microgels via water in water emulsion technique. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 63 :884–890, 2014.
- [50] Li W., Zhang L., Ge X., Xu B., Zhang W., Qu L. Choi C.- H., Xu J., Zhang A., Lee H., and Weitz D. A. Microfluidic fabrication of microparticles for biomedical applications. *Chem Soc Rev*, 47 :5646–5683, 2018.
- [51] Sheperd R. F., Conrad J. C., Rhodes S. K., Link D. R., Marquez M., Weitz D. A., and Lewis J. A. Microfluidic assembly of homogeneous and janus colloid-filled hydrogel granules. *Langmuir*, 22 :8618–8622, 2006.
- [52] Kim J., Joo J., and Park S.- Y. Preparation of asymmetric porous janus particles using microfluidics and directional uv curing. *Part. Part. Syst. Charact.*, 30 :981–988, 2013.
- [53] Chen P. W., Erb R. M., and Studart A. R. Designer polymer-based microcapsules made using microfluidics. *Langmuir*, 28 :144–152, 2012.
- [54] Nie Z., Xu S., Seo M., Lewis P. C., and Kumacheva E. Polymer particles with various shapes and morphologies produced in continuous microfluidic reactors. *J. Am. Chem. Soc.*, 127 :8058–8063, 2005.
- [55] Lee S., Lee T. Y., Amstad E., and Kim S.- H. Microfluidics production of capsules-in-capsules for programed release of multiple ingredients. *Advanced Materials Technologies*, 3 :1800006, 2018.
- [56] Browning M. B., Wilems T., Hahn M., and Cosgriff-Hernandez E. Compositional control of poly(ethylene glycol) hydrogel modulus independent of mesh size. *Journal of Biomedical Materials Research A*, 98 :268–273, 2011.
- [57] Weber L. M., Lopez C. G., and Anseth K. S. Effects of peg hydrogel crosslinking density on protein diffusion and encapsulated islet survival and function. *Journal of Biomedical Materials Research A*, 90 :720–729, 2009.
- [58] Malo de Molina P., Lad S., and Helgeson M. E. Heterogeneity and its influence on the properties of difunctional poly(ethylene glycol) hydrogels : Structure and mechanics. *Macromolecules*, 48 :5402–5411, 2015.
- [59] Lee S., Tong X., and Yang F. The effects of varying poly(ethylene glycol) hydrogel crosslinking density and the crosslinking mechanism on protein accumulation in three-dimensional hydrogels. *Acta Biomaterialia*, 10 :4167–4714, 2014.

-
- [60] Morris V. B., Nimbalkar S., Younesi M., McClellan P., and Akkus O. Mechanical properties, cytocompatibility and manufacturability of chitosan : Pegda hybrid-gel scaffolds by stereolithography. *Annals of Biomedical Engineerins*, 45 :286–296, 2017.
 - [61] Peng Xue, Yafeng Wu, Nishanth V. Menon, and Yuejun Kang. Microfluidic synthesis of monodisperse PEGDA microbeads for sustained release of 5-fluorouracil. *Microfluidics and Nanofluidics*, 18 :333, 2014.
 - [62] Choi C-. H., J-. H. Jung, T-. S. Hwang, and C-. S. Lee. In situ microfluidic synthesis of monodisperse peg microspheres. *Macromolecular Research*, 17 :163–167, 2009.
 - [63] Ren Y-. M., Yu B., Cong H-. L., Ma Y-. R., Ma Z-. Z., and Yuan X. Preparation of monodisperse peg microspheres by a t-junction microfluidic chip. *Advanced Materials Research*, 465 :178–181, 2012.
 - [64] Baah D., Tigner J., Bean K., Walker N., Britton B., and Floyd-Smith T. Microfluidic synthesis and post processing of non-spherical polymeric microparticles. *Microfluidics and Nanofluidics*, 12 :657–662, 2012.
 - [65] Choi C-. H., Hwang S., Jeong J-. M., Kang S-. M., Kim J., and C-. S. Lee. Microfluidic synthesis of anisotropic particles from janus drop by in situ photopolymerization. *Biomed Eng Lett*, 2 :95–99, 2012.
 - [66] Wang Y-. Z., Yu B., Xu X-. D., Yuan H., Cong H-. L., and Gao X-. H. Synthesis of monodisperse peg/sio2 hybrid microspheres by microfluidic methods. *Integrated Ferroelectrics*, 160 :147–152, 2015.
 - [67] Decker C. and Jenkins A. D. Kinetic approach of o₂ inhibition in ultraviolet and laser-induced polymerizations. *Macromolecules*, 18 :1241–1244, 1985.
 - [68] O'Brien A. K. and Bowman C. N. Modeling the effect of oxygen on photopolymerization kinetics. *Macromolecular Theory and Simulations*, 15 :176–182, 2006.
 - [69] Dendukuri D., Panda P., Haghgooie R., Kim J. M., Hatton T. A., and Doyle P. S. Modeling of oxygen-inhibited free radical photopolymerization in a pdms microfluidic device. *Macromolecules*, 41 :8547–8556, 2008.
 - [70] Belon C., Allonas X., Croutxé-Barghorn C., and Lalevée J. Overcoming the oxygen inhibition in the photopolymerization of acrylates : A study of the beneficial effect of triphenylphosphine. *Journal of Polymer Science*, pages 2462–2469, 2010.
 - [71] K. Krutkramelis, B. Xia, and J. Oakey. Monodisperse polyethylene glycol diacrylate hydrogel microsphere formation by oxygen-controlled photopolymerization in a microfluidic device. *Lab on a Chip*, 16 :1457, 2016.
 - [72] Chen F. H., Pathreker S., Biria S., and Hosein I. D. Synthesis of micropillar arrays via photopolymerization : An in situ study of light-induced formation, growth kinetics, and the influence of oxygen inhibition. *Macromolecules*, 50 :5767–5778, 2017.
 - [73] Tomeckova V. and Halloran J. W. Predictive models for the photopolymerization of ceramic suspensions. *ournal of the European Ceramic Society*, 30 :2833–2840, 2010.
 - [74] Chartier T., Dupas C., Lasgorceix M., Brie J., Champion E., Delhote N., and Chaput C. Additive manufacturing to produce complex 3d ceramic parts. *Journal of Ceramic Science and Technology*, 06 :95–104, 2015.

- [75] Alessandra Vitale, Matthew G. Hennessy, Omar K. Matar, and João T. Cabral. A Unified Approach for Patterning via Frontal Photopolymerization. *Advanced Materials*, 27 :6118, 2015.
- [76] Mupparapu R., Vynck K., Svensson T., Burrelli M., and Wiersma D. S. Path length enhancement in disordered media for increased absorption. *Optics Express*, 23, 2015.
- [77] John W. Halloran, Vladislava Tomeckova, Susan Gentry, Suman Das, Paul Cilino, Dajun Yuan, Rui Guo, Andirudh Rudraraju, Peng Shao, Tao Wu, Taiwo R. Alabi, Wil Baker, Daira Legdzina, Dennis Wolski, Walter R. Zimbeck, and David Long. Photopolymerization of powder suspensions for shaping ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 31 :2613, 2011.
- [78] Tristan Aillet. *Conception et Mise en œuvre de Réacteurs Photochimiques Intensifiés*. PhD thesis, Université de Toulouse, 2014.
- [79] Guo J., Gleeson M. R., and Sheridan J. T. Kinetics of chain transfer agents in photopolymer material. *Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers*, 2012.
- [80] Aparna Boddapati. *Modeling Cure Depth During Photopolymerization of Multi-function Acrylates*. PhD thesis, School of Chemical and Biomolecular Engineering, 2010.
- [81] Nicole Lynn Kenning. *Spatial and temporal evolution of the photoinitiation rate in thick polymers systems*. PhD thesis, The University of Iowa, 2006.
- [82] Brock J. R. A note on the beer-lambert law. *Analytica Chimica Acta*, 27 :95–97, 1962.
- [83] Kizilel S., Pérez-Luna V. H., and Teymour F. Mathematical model for surface-initiated photopolymerization of poly(ethylene glycol) diacrylate. *Macromolecular Theory and Simulations*, 15 :686–700, 2006.
- [84] Goodner M. D. and Bowman C. N. Development of a comprehensive free radical photopolymerization model incorporating heat and mass transfer effects in thick films. *Chemical Engineering Science*, 57 :887–900, 2002.
- [85] Cabral J. T., Hudson S. D., Harrison C., and Douglas J. F. Frontal photopolymerization for microfluidic applications. *Langmuir*, 20 :10020–10029, 2004.
- [86] Cabral J. T. and Douglas J. F. Propagating waves of network formation induced by light. *Polymer*, 46 :4230–4241, 2005.
- [87] Vitale A., Hennessy M. G., Matar O. K., and Cabral J. T. Interfacial profile and propagation of frontal photopolymerization waves. *Macromolecules*, 48 :198–205, 2015.
- [88] Hennessy M. G., Vitale A., Matar O. K., and Cabral J. T. Controlling frontal photopolymerization with optical attenuation and mass diffusion. *Physical Review E*, 91 :062402, 2015.
- [89] Alessandra Vitale and João T. Cabral. Frontal Conversion and Uniformity in 3d Printing by Photopolymerisation. *Materials*, 9 :760, 2016.
- [90] Aloisius R Purnama, Matthew G Hennessy, Alessandra Vitale, and João T Cabral. Coarse-grained models for frontal photopolymerization with evolving conversion profile. *Polymer International*, 66 :752, 2017.

-
- [91] Merkel T. C., Bondar V. I., Nagai K., Freeman B. D., and Pinnau I. Gas sorption, diffusion, and permeation in poly(dimethylsiloxane). *Polymer Physics*, pages 415–434, 2000.
 - [92] Lin H. and Freeman B. D. Gas permeation and diffusion in cross-linked poly(ethylene glycol diacrylate). *Macromolecules*, pages 3568–3580, 2006.
 - [93] Rueggeberg F. A., Giannini M., Arrais C. A. G., and Price R. B. T. Light curing in dentistry and clinical implications : a litterature review. *Brazilian Oral Research*, 31, 2017.
 - [94] Griffith M. L. and Halloran J. W. Scattering of ultraviolet radiation in turbid suspensions. *Journal of Applied Physics*, 81 :2538–2546, 1997.
 - [95] Wu K. C., Seefeldt K. F., Solomon M. J., and Halloran J. W. Prediction of ceramic stereolithography resin sensitivity from theory and measurement of diffusive photon transport. *Journal of Applied Physics*, 98 :024902, 2005.
 - [96] Tomeckova V. and Halloran J. W. Cure depth for photopolymerization of ceramic suspensions. *ournal of the European Ceramic Society*, 30 :3023–3033, 2010.
 - [97] Tomeckova V. and Halloran J. W. Critical energy for photopolymerization of ceramic suspensions in acrylate monomers. *journal of the European Ceramic Society*, 30 :3273–3282, 2010.
 - [98] Gentry S. and Halloran J. W. Depth and width of cured lines in photopolymerizable ceramic suspensions. *Journal of the European Ceramic Society*, 30 :1981–1988, 2013.
 - [99] Gentry S. and Halloran J. W. Absorption effects in photopolymerized ceramic suspensions. *Journal of the European Ceramic Society*, 30 :1989–1994, 2013.
 - [100] Gentry S. and Halloran J. W. Light scattering in absorbing ceramic suspensions : Effect on the width and depth of photopolymerized features. *Journal of the European Ceramic Society*, 35 :1895–1904, 2015.
 - [101] Kaplan P. D., Dinsmore A. D., and Yodh A. G. Diffuse-transmission spectroscopy : A structural probe of opaque colloidal mixtures. *Physical Review E*, 50 :4827–4835, 1994.
 - [102] Zhu J. X., Pine D. J., and Weitz D. A. Internal reflection of diffusive light in random media. *Physical Review A*, 44 :3948–3959, 1991.
 - [103] Kevin Ehrhardt. *Mesures, modélisations et simulations numériques des propriétés optiques effectives de métamatériaux auto-assemblés*. PhD thesis, Unviersité de Bordeaux, 2015.
 - [104] Minnaert M. On musical air-bubbles and the sounds of running water. *Philosophical Magazine*, 16 :235–248, 1933.
 - [105] Yi Zhang, Michael C. Allen, Ruiyang Zhao, Dimitri D. Deheyn, Sven H. Behrens, and J. Carson Meredith. Capillary Foams : Stabilization and Functionalization of Porous Liquids and Solids. *Langmuir*, 31 :2669, 2015.
 - [106] Xiaoqiang Dong, Jian Xu, Chengbo Cao, Dejun Sun, and Xiren Jiang. Aqueous foam stabilized by hydrophobically modified silica particles and liquid paraffin droplets. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 353 :181, 2010.
 - [107] Dominique Langevin. Aqueous foams : A field of investigation at the frontierbetween chemistry and physics. *ChemPhysChem*, 9 :510–522, 2008.

-
- [108] D. Exerowa and P. Kruglyakov. *Foam and Foam Films : Theory, Experiment, Application*. 1997.
- [109] Garstecki P., Fuerstman M. J., Stone A. S., and Whitesides G. M. Formation of droplets and bubbles in a microfluidic t-junction—scaling and mechanism of break-up. *Lab Chip*, 6 :437–446, 2006.
- [110] Love J. C., Anderson J. R., and Whitesides G. M. Fabrication of three-dimensional microfluidic systems by soft lithography. *Materials Research Society*, 26 :523–528, 2001.
- [111] Wu M., Sullivan M., and Yee D. J. The viscosity of a foam (air in water emulsion). *Colloids and Surface*, 12 :375–380, 1984.
- [112] Herschel W. H. and Bulkley R. Konsistenzmessungen von gummi-benzollösungen. *Kolloid-Zeitschrift*, 1926.
- [113] Hyung Min Kim, Ye Ji Noh, Jaesang Yu, Seong Yun Kim, and Jae Ryouun Youn. Silica aerogel/polyvinyl alcohol (PVA) insulation composites with preserved aerogel pores using interfaces between the superhydrophobic aerogel and hydrophilic PVA solution. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 75 :39, 2015.
- [114] Jin Yi, Liu Wangcai, Wang Jiarong, Fang Jianghua, and Gao Haoqi. (protamine/dextran sulfate) microcapsules templated on biocompatible calcium carbonate microspheres. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 342 :40–45, 2009.
- [115] G. J. Kynch. A theory of sedimentation. *Trans. Faraday. Soc.*, 48 :166–176, 1952.
- [116] Hjezi Zahi. *Biocéramiques phosphocalciques fonctionnalisées : étude de la silanisation de surface*. PhD thesis, Université de Limoges, 2015.
- [117] P. Bowen. Particle size distribution measurement from millimeters to nanometers and from rods to platelets. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 23 :631–662, 2002.
- [118] Serra C., Berton N., Bouquey M., Prat L., and Hadziioannou G. A predictive approach of the influence of the operating parameters on the size of polymer particles synthesized in a simplified microfluidic system. *Langmuir*, 23 :7745–7750, 2007.
- [119] Kovalenko A., Zimny K., Mascaro B., Brunet T., and Mondain-Monval O. Tailoring of the porous structure of soft emulsion-templated polymer materials. *Soft Matter*, 12 :5154–5163, 2016.
- [120] Kovalenko A., Fauquignon M., Brunet T., and Mondain-Monval O. Tuning the sound speed in macroporous polymers with a hard or soft matrix. *Soft Matter*, 13 :4526–4532, 2017.
- [121] Guillot P., Adjari A., Goyon J., Joanicot M., and Colin A. Droplets and jets in microfluidic devices. *C. R. Chimie*, 12 :247–257, 2009.
- [122] Nie Z., Seo M., Xu S., Lewis P. C. and Mok M., Kumacheva E., Whitesides G. M., Garstecki P., and Stone H. A. Emulsification in a microfluidic flow-focusing device : effect of the viscosities of the liquids. *Microfluid Nanofluid*, 5 :585–594, 2008.
- [123] Jérémy Decock. *Approches micro/milli-fluidiques pour l'étude in situ de procédés de filtration frontale*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2017.

-
- [124] Olah L., Filipczak K., Jaegermann Z., Czigany T., Borbas L., Sosnowski S., Ulanski P., and Rosiak J. N. Synthesis, structural and mechanical properties of porous polymeric scaffolds for bone tissue regeneration based on neat poly(ϵ -caprolactone) and its composites with calcium carbonate. *Polymers for Advanced Technologies*, 17 :889–897, 2006.
- [125] Padmavathi N. C. and Chatterji P. R. Structural characteristics and swelling behaviour of poly(ethylene glycol) diacrylate hydrogels. *Macromolecules*, 29 :1976–1979, 1996.
- [126] E. L. Cussler. *Diffusion - Mass Transfer in Fluid Systems*. 1984.
- [127] Claire Vallance. *Reaction Kinetics*. 2008.
- [128] Lee J. N., Cheolmin P., and Whitesides G. M. Solvent compatibility of poly(dimethylsiloxane)-based microfluidic devices. *Analytical Chemistry*, 75 :6544–6654, 2003.
- [129] Clément F. and Leng J. Evaporation of liquids and solutions in confined geometry. *Langmuir*, 20 :6538–6541, 2004.
- [130] Leng J. Drying of a colloidal suspension in confined geometry. *Physical Review E*, 82 :021405, 2010.
- [131] Daubersies L., Leng J., and Salmon J.-B. Confined drying of a complex fluid drop : phase diagram, activity, and mutual diffusion coefficient. *Soft Matter*, 8 :5923–5932, 2012.
- [132] Boulogne F., Giorgiutti-Dauphiné F., and Pauchard L. The buckling and invagination process during consolidation of colloidal droplets. *Soft Matter*, 9 :750–757, 2013.
- [133] Loussert C., Bouchaudy A., and Salmon J.-B. Drying dynamics of a charged colloidal dispersion in a confined drop. *Physical Review Fluids*, 1 :084201, 2016.
- [134] Wu Y.-H., Park H. B., Kai T., Freeman B., and Kalika D. S. Water uptake, transport and structure characterization in poly(ethylene glycol) diacrylate hydrogels. *Journal of Membrane Science*, 347 :197–208, 2010.
- [135] Daubersies L. and Salmon J.-B. Evaporation of solutions and colloidal dispersions in confined droplets. *Physical Review E*, 84 :031406, 2011.
- [136] Paul J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. 1953.
- [137] Jessica Delavoipière. *Transport dans les films minces d'hydrogels : gonflement, frottement et rhéologie*. PhD thesis, Sorbonne Université, 2018.
- [138] Bertrand T., Peixinho J., Mukhopadhyay S., and MacMinn C. W. Drying of swelling and drying in a spherical gel. *Physical Review Applied*, 6 :064010, 2016.
- [139] Washburn E. W. The dynamics of capillary flow. *Physical Review*, 18 :273–283, 1921.
- [140] Zhou J., Zhou M., and Caruso R. A. Agarose template for the fabrication of macroporous metal oxide structures. *Langmuir*, 22 :3332–3336, 2006.
- [141] Pendry J. B., Holden A. J., Stewart W. J., and Youngs I. Extremely low frequency plasmons in metallic mesostructures. *Physical Review Letters*, 76 :4773–4776, 1996.

- [142] TA Instruments. Application of time-temperature superposition principles to dma. *Thermal Analysis and Rheology*.
- [143] Wikipédia. Module d'élasticité.
- [144] Amoura M., Zeraibi N., and Gareche M. Etude comparative de modèles rhéologiques. application au carbopol 940. *18ème Congrès Français de Mécanique*, 2007.
- [145] Fabry C. and Perot A. Theorie et applications d'une nouvelle methode de spectroscopie interferentielle. *Ann. Chim. Phys*, 16 :115–146, 1899.
- [146] Perot A. and Fabry C. On the application of interference phenomena to the solution of various problems of spectroscopy and metrology. *Astrophysical Journal*, 9 :87, 1899.
- [147] Chaoyang Wang, He Chengyi, Tong Zhen, Liu Xinging, Ren Biye, and Zeng Fang. Combination of adsorption by porous CaCO_3 microparticles and encapsulation by polyelectrolyte multilayer films for sustained drug delivery. *International Journal of Pharmaceutics*, 308 :160–167, 2006.
- [148] Dmitry Volodkin, Alexander Petrov, Michelle Prevot, and Gleb Sukhorukov. Matrix polyelectrolyte microcapsules : New system for macromolecule encapsulation. *Langmuir*, 20 :3398–3406, 2004.

Synthèse de polymères poreux à base de PEG-DA par voie microfluidique et pour une application en tant qu'isolant acoustique

Résumé : La réalisation de revêtements fins, solides et isolants dans le domaine ultrasonore, contenant de petites particules poreuses, représente le challenge de ces travaux. Plusieurs points sont déterminants pour arriver à cet objectif final. Tout d'abord, il faut trouver le matériau adéquat pour les particules poreuses, notre choix s'est porté sur un polymère mou, le PEG-DA. Une fois le matériau choisi, il faut déterminer une voie de synthèse pour en faire un matériau poreux, une technique par photopolymérisation UV et par dissolution d'un porogène sacrificiel (CaCO_3) a été utilisée. Ensuite, la microfluidique nous a permis de réaliser des microparticules de ce polymère poreux de tailles contrôlées et monodisperses. La dernière étape consiste à disperser ces particules dans une matrice pour en faire un revêtement. Les mesures acoustiques ont montré une bonne atténuation du PEG-DA dans les ultrasons.

Par ailleurs, ces travaux ont permis d'étudier la photopolymérisation frontale de milieux transparents et très diffusants, et de présenter une méthode à partir de simulations Monte-Carlo pour décrire les profils de conversion du polymère en fonction de l'intensité initiale et de l'épaisseur traversée. D'autres études se sont focalisées sur le séchage d'hydrogels de PEG-DA et sur la dissolution de CaCO_3 à travers ces mêmes hydrogels. Un modèle physique décrivant la compétition entre cinétique de dissolution et diffusion de l'acide a été proposé.

Mots clés : Polymères poreux, PEG-DA, microfluidique, isolation ultrasonore, photopolymérisation frontale, dissolution

Synthesis of porous polymers made of PEG-DA by microfluidics and for an application of acoustic insulator

Abstract : The fabrication of thin, solid and insulating coatings containing small porous particles is the major challenge of these works. Several key points need to be raised to succeed. First, a good material for the particles has to be found, we chose a soft polymer, PEG-DA. Then, the choice of the synthesis routine to make porous polymers is crucial. A technique using UV photopolymerization and dissolution of sacrificial porogen (CaCO_3) has been used. Next, we decided to make porous particles by microfluidics to obtain well controlled sizes and good monodispersity. The last step is about the dispersion of those particles in a matrix to create coatings. Acoustics measurements have shown good attenuation of PEG-DA in ultrasounds.

Moreover, this work has permitted us to study the frontal photopolymerization of transparent and scattering media and to present a method with Monte-Carlo simulations to describe conversion profiles of polymer as a function of intensity and path length. Other studies present drying of PEG-DA hydrogels and dissolution of CaCO_3 through those hydrogels. A physical model is proposed to describe the competition between kinetics and acid diffusion.

Key words : Porous polymers, PEG-DA, microfluidics, ultrasonic insulation, frontal photopolymerization, dissolution