



HAL
open science

Transferts (imbibition, séchage) dans des matériaux bi-poreux multifonctionnels

Thibault Lerouge

► **To cite this version:**

Thibault Lerouge. Transferts (imbibition, séchage) dans des matériaux bi-poreux multifonctionnels. Matériaux. Université Paris-Est, 2019. Français. NNT : 2019PESC2081 . tel-02922137

HAL Id: tel-02922137

<https://theses.hal.science/tel-02922137>

Submitted on 25 Aug 2020

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

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



Thèse présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Paris-Est

Ecole Doctorale Sciences, Ingénierie et Environnement
Spécialité Sciences des matériaux

par

Thibault LEROUGE

Transferts (imbibition, séchage) dans des matériaux bi-poreux multifonctionnels

Soutenue le 16 décembre 2019 devant le jury

M.	Michel	Dumon	Rapporteur
M.	Paul	Duru	Rapporteur
Mme.	Elise	Lorenceau	Examinatrice
M.	Matthieu	Vandamme	Examinateur
M.	Philippe	Cousot	Directeur de thèse
M.	Daniel	Grande	Co-directeur de thèse
M.	Olivier	Pitois	Co-directeur de thèse (invité)
M.	Benjamin	Le Droumaguet	Co-directeur de thèse (invité)



Thèse présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Paris-Est

Ecole Doctorale Sciences, Ingénierie et Environnement
Spécialité Sciences des matériaux

par

Thibault LEROUGE

Transferts (imbibition, séchage) dans des matériaux bi-poreux multifonctionnels

Soutenue le 16 décembre 2019 devant le jury

M.	Michel	Dumon	Rapporteur
M.	Paul	Duru	Rapporteur
Mme.	Elise	Lorenceanu	Examinatrice
M.	Matthieu	Vandamme	Examinateur
M.	Philippe	Cousot	Directeur de thèse
M.	Daniel	Grande	Co-directeur de thèse
M.	Olivier	Pitois	Co-directeur de thèse
M.	Benjamin	Le Droumaguet	Co-directeur de thèse

Remerciements

Après ces trois années de thèse, et surtout après la dernière si intense, je tiens à remercier les personnes qui m'ont accompagné et soutenu durant ce voyage, ainsi que ceux qui l'ont partagé à mes côtés. Tout d'abord, mes remerciements vont droit à mes encadrants. Merci Philippe pour m'avoir motivé quand j'étais déprimé par mes échecs, pour ta patience et pour m'avoir tant appris sur la façon de travailler, d'analyser et de persévérer lorsque plus rien n'est évident. Un grand merci du fond du cœur également à Olivier, tu m'as guidé dès le début de cette aventure, et transmis cette envie de toujours comprendre comment faire naître son expérience, comprendre sa logique et toujours vouloir l'améliorer. Ici je parle autant des manip' que toute l'expérience acquise et apprise à tes côtés. Merci également Daniel, pour la confiance et l'autonomie que tu m'as accordées tout au long de cette thèse. Tu étais là pour secouer les choses au bon moment, et maintenant prends soin de cet institut. Enfin, merci à Benjamin, pour tes conseils, ton temps, ton enthousiasme et toute la bonne humeur que tu m'as partagée.

Je remercie également mes rapporteurs Michel Dumon et Paul Duru d'avoir accepté de lire et évaluer ce manuscrit, ainsi que mes examinateurs Elise Lorenceau et Matthieu Vandamme. Durant cette brève rencontre, vous avez témoigné un grand intérêt pour mon travail et je vous en suis très reconnaissant. Cette discussion fut instructive et j'espère que toutes ces questions trouveront réponses prochainement.

Ensuite vient toute l'équipe de Kepler. Je tiens à vous remercier pour votre bonne humeur, votre énergie et votre motivation. Merci aux autres chercheurs qui m'ont aidé à me sentir bien dans cette équipe, et l'équipe technique la plus réactive et douée que j'ai pu rencontrer. Pour le dernier arrivé de l'équipe avant le déménagement, merci à Benjamin Maillet pour m'avoir tant aidé sur la RMN, dont les résultats ont été explosifs à la fin de ma thèse, et pour ta sympathie. Et évidemment merci à Stéphane Rodts pour m'avoir formé à la RMN, tu es parti trop tôt. Merci à toi Patrick pour tes disponibilités et ta maîtrise de la tomographie, ainsi que nos longues discussions passionnantes. Je remercie particulièrement la team Running (Julie et Laurent) qui ont réussi à faire bouger mon fessier paresseux, David pour ses barbecues du tonnerre, et l'équipe du secrétariat ainsi que Marie-Françoise Kaspi qui m'ont plusieurs fois sauvé la mise. De même merci aux chercheurs et également merci particulièrement Marcelle à l'ICMPE pour ces nombreux petits moments de rire, et enfin spécialement à Agustin (Master of BBQ) et Benoit, pour les afterworks hilarants.

Cette incroyable expérience et ces tous ces bons moments n'ont pu exister que grâce à tous ces doctorants qui m'ont accompagné durant ces trois intenses années. C'est deux sacrées équipes dont j'ai pu être entouré, et c'était une tristesse de ne vous voir que la moitié du temps, mais j'en ai ressenti deux fois plus de joie et de fun !

Tout d'abord, merci à ma promotion de fous. Gaétan, Nidal et Francesco, la DreamTeam, les inséparables, mes chouchous, toujours là pour se marrer et pour se dépasser, alors qu'on a fait que se croiser, à jamais rester en place. On se reverra souvent les gars. Azad, le bro, l'unique, le seul vrai mec honnête ici, peut-être même trop ! J'étais vraiment heureux de te voir rester. Et Asmaa, l'ange du coin du couloir, toujours présente pour que je me plaigne sur son épaule (et l'inverse), et pour ces fous rires.

Pour toute l'équipe de doctorants de Kepler, merci. Aymeric, il y a trop à dire frérot. Marie, que je poursuivrais encore longtemps j'espère, ainsi que les autres coureurs, mes étoiles filantes, Blandine et Elie ! et Florian, a peine arrivé et déjà adopté, Meng, Xiao, et Leila, si souriants. Les anciens que je n'ai pas vu assez longtemps, Michel, François, et les jeunots Anatole et toi Elisa, que j'aurais aimé embêter plus longtemps. Un dernier merci aux adorables post-doc, Alexandros et Djogo.

De même pour les fripouilles de l'ICMPE, merci au gang pour m'avoir accueilli, Antoine, Etienne, Pierre et Sarra. Merci à la co-bureau la plus tendre et remplie d'amour que j'ai pu rencontrer, ma petite Vierajitha, et Alina et Romain pour cette première année du fun. Une grande pensée pour Pauline et Audrey pour ces pauses de l'ambiance, Nour, Marion et Aline ! Et surtout, le plus gros big up' pour les deux stars, Louise et Fannie. Vous, vous êtes de la joie sur pattes, arrivées tard mais pas jamais trop tard.

Enfin je tiens évidemment à remercier tous mes amis, la bande de déglingos qui ne me quittera jamais, les CPéens si fous, ma team Rock 'n Roll, et les autres si proches, comme toi Sinis'. Mon dernier merci va droit à ma famille, pour leurs disponibilités, leur soutien inflexible et leur amour démesuré, et surtout mes parents, mes frères et leur petite famille.

Merci à tous.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
1 - ETAT DE L'ART	5
1.1 - LES MATERIAUX POREUX	5
1.1.1 - Définition	5
1.1.2 - Large panel d'applications	6
1.1.3 - Structures complexes : les matériaux biporeux	6
1.2 - IMBIBITION SPONTANEE D'UN MILIEU POREUX.....	7
1.2.1 - Rappels sur la mouillabilité	7
1.2.1.1 - Tension superficielle	7
1.2.1.2 - Surface homogène	8
1.2.1.3 - Surface hétérogène.....	8
1.2.1.4 - Loi de Laplace	10
1.2.1.5 - Equilibre hydrostatique.....	11
1.2.2 - Dynamique d'imbibition des milieux poreux.....	12
1.2.2.1 - Ecoulement dans un milieu poreux : Loi de Darcy.....	13
1.2.2.2 - Dynamique de l'ascension capillaire	14
1.2.2.3 - Développement au milieux poreux complexes.....	18
1.3 - SECHAGE D'UN MATERIAU POREUX.....	22
1.3.1 - Contexte.....	22
1.3.2 - Mécanismes du séchage	22
1.3.2.1 - Evaporation naturelle	22
1.3.2.2 - Evaporation assistée.....	23
1.3.3 - Séchage d'un milieu poreux.....	23
1.3.3.1 Séchage dans un capillaire	23
1.3.3.1.1 - Capillaire cylindrique	24
1.3.3.1.2 - Capillaire non-cylindrique	24
1.3.3.2 - Mécanisme général du séchage des matériaux poreux	27
1.3.3.3 - 1 ^{er} régime : Séchage à vitesse constante (CRP).....	28
1.3.3.4 - 2 nd régime : Chute de la vitesse de séchage (FRP)	30
1.3.3.5 - Effet de la gravité	31
1.4 - SYNTHESE DE MATERIAUX POLYMERES A DOUBLE POROSITE CONTROLEE	31
1.4.1 - Approches de synthèse de polymères poreux.....	31
1.4.2 - Approche « double porogène »	35
1.4.3 - Optimisation du procédé	36
1.4.4 - Modification de l'hydrophilie.....	40
1.5 - OBJECTIFS DE LA THESE.....	41
1.6 - REFERENCES.....	43
2 - METHODES D'ANALYSE	51
2.1 - MESURE DE LA PERMEABILITE	51
2.2 - SUIVIS D'IMBIBITION	53
2.2.1 - Suivi gravimétrique.....	53
2.2.2 - Suivi par caméra	54
2.2.3 - Suivi par radiographie aux rayons X.....	55
2.3 - MESURE DE LA VISCOSITE.....	57
2.4 - ANALYSE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE	58
2.4.1 - Appareillage.....	59
2.4.2 - Principe de la RMN	59
2.4.3 - RMN appliquée aux milieux poreux.....	62

2.5	- BIBLIOGRAPHIE.....	64
3	- MATRICE MICROPOREUSE DE REFERENCE	67
3.1	- SYNTHESE DE LA MATRICE POLYMERE MICROPOREUSE	67
3.1.1	- Introduction.....	67
3.1.2	- Matériel et procédé de synthèse.....	68
3.2	- CARACTERISATION	69
3.2.1	- Microscopie Electronique à Balayage	69
3.2.2	- Porosimétrie par Intrusion de Mercure	70
3.2.3	- Densité	71
3.2.4	- Angle de contact.....	72
3.3	- MESURES DE PERMEABILITE ET D'IMBIBITION	72
3.3.1	- Perméabilité	73
3.3.2	- Imbibition - Suivi du front.....	75
3.3.2.1	- Suivi par Radiographie	75
3.3.2.2	- Suivi par gravimétrie et vidéo.....	76
3.3.2.3	- Répétabilité de l'imbibition à l'eau	78
3.3.2.4	- Imbibition à l'aide de différents fluides	81
3.4	- CONCLUSION.....	83
3.5	- BIBLIOGRAPHIE.....	84
4	- MATERIAUX BIPOREUX : PORES LARGES DISPENSES.....	87
4.1	- SYNTHESE, AJOUT DE PARTICULES POROGENES.....	87
4.1.1	- Obtenir un 2 nd niveau de porosité	87
4.1.1	- Addition de particules porogènes dispersées	87
4.1.2	- Addition de particules porogènes empilées	90
4.1.3	- Extraction des agents porogènes	90
4.2	- CARACTERISATION	92
4.2.1	- Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	93
4.2.2	- Porosimétrie par intrusion de mercure (PIM).....	97
4.2.3	- Micro-Tomographie 3D par absorption de rayons X.....	98
4.3	- MATRICE MICROPOREUSE AVEC INCLUSION DE PARTICULES SOLIDES	100
4.3.1	- Perméabilité	100
4.3.2	- Imbibition - Suivi par gravimétrie	103
4.4	- MATRICE MICROPOREUSE AVEC INCLUSION DE PORES LARGES DISPENSES OU EMPILES.....	104
4.4.1	- Perméabilité	104
4.4.2	- Imbibition spontanée	106
4.4.2.1	- Suivi visuel du front	106
4.4.2.2	- Suivi par gravimétrie.....	107
4.4.2.3	- Estimation de la saturation partielle sur la hauteur au cours du temps	110
4.4.2.4	- Estimation de la saturation partielle pour chaque niveau de porosité.....	113
4.5	- CONCLUSION.....	116
4.6	- BIBLIOGRAPHIE.....	117
5	- MATERIAUX BIPOREUX : PORES LARGES CONNECTES	119
5.1	- BIPOREUX A MACROPORES SPHERIQUES CONNECTES	119
5.1.1	- Synthèse et caractérisation.....	119
5.1.1.1	- Enrobage avec de la paraffine	119
5.1.1.2	- Frittage par SPS.....	121
5.1.1.3	- Frittage au four.....	122
5.1.1.4	- Caractérisations	124
5.1.2	- Perméabilité	125

5.1.3	- Imbibition, couplage des suivis gravimétrique et visuel	130
5.1.3.1	- Matériaux issus de galettes	130
5.1.3.2	- Matériaux biporeux issus de seringues	134
5.1.3.3	- Modèle d'imbibition dominée par les macropores.....	140
5.2	- LARGES PORES CUBIQUES EMPILES	146
5.2.1	- Synthèse et caractérisation.....	146
5.2.1.2	- Synthèse des matériaux	147
5.2.1.3	- Caractérisations.....	148
5.2.2	- Perméabilité dans les matériaux à pores cubiques connectés.....	151
5.2.3	- Imbibition du réseau de macropores seuls	152
5.2.3.1	- Imbibition à l'huile	152
5.2.3.2	- Imbibition à l'eau.....	154
5.2.3.3	- Conclusions sur le réseau macroporeux seul	159
5.2.4	- Imbibition du matériau biporeux.....	159
5.2.4.1	- Imbibition à l'huile	160
5.2.4.2	- Imbibition à l'eau.....	162
5.2.4.2.1	- BP85, diminution du blocage du front capillaire.	162
5.2.4.2.2	- BP70, progression du double front.....	166
5.2.5	- Conclusions sur la perméabilité	168
5.3	- MODIFICATION DE L'HYDROPHILIE.....	169
5.4	- CONCLUSIONS.....	177
5.5	- BIBLIOGRAPHIE.....	179
6	- SECHAGE DES MATERIAUX POREUX.....	182
6.1	- SUIVI DE L'EVAPORATION PAR GRAVIMETRIE.....	182
6.2	- SUIVI DU SECHAGE	183
6.2.1	- Paramètres RMN et séquences.....	183
6.2.2	- Analyse de contraction	185
6.3	- ETUDE DU SECHAGE	186
6.3.1	- Matrice microporeuse	186
6.3.2	- Matériaux biporeux à larges pores dispersés.....	187
6.3.2.1	- Séchage d'un matériau biporeux de concentration moyenne de pores larges cubiques dispersés	187
6.3.2.2	- Séchage de matériaux présentant différents taux de pores larges cubiques.....	189
6.3.2.3	- Séchage de matériaux présentant différents taux de pores larges sphériques	192
6.3.3	- Réseau connecté de pores larges, matériaux mono- et biporeux	193
6.3.3.1	- Séchage du réseau de macropores connectés	193
6.3.3.2	- Séchage du matériau biporeux à larges pores connectés.....	195
6.3.4	- Conclusions.....	197
6.4	- BIBLIOGRAPHIE.....	198
	CONCLUSION GENERALE	199
	ANNEXES	202
	ANNEXE 1 : MODELE D'ASCENSION DU FRONT CAPILLAIRE.....	202
	ANNEXE 2 : ANALYSE DES SPECTRES RMN ¹³ C, ¹ H ET ATR-IRFT DU METHACRYLATE D'EUGENYLE SYNTHETISE.....	204



Introduction générale

Les matériaux poreux sont omniprésents dans la nature, présentant des structures organisées (i.e. les nids d'abeille, certaines fibres végétales ou musculaires) ou plus désordonnées (sols, roches ou les os). Les propriétés de ces matériaux poreux naturels ont permis le développement de matériaux innovants plus performants et adaptés à nos besoins, associant parfois des tailles de pores nano, micro ou macrométriques. Des matériaux présentant une structure multi-échelle complexe étaient déjà un élément essentiel dans le domaine du bâtiment, et sont désormais au cœur des nouvelles problématiques d'efficacité énergétique et de confort. Certains matériaux poreux présentent ainsi des propriétés d'isolation (thermique ou acoustique) supérieures, alors que d'autres structures améliorent les phénomènes de régulation (i.e. hygrométrique, thermique) par une porosité plus ouverte, comme le béton de chanvre ou le ciment aéré, permettant des transferts de fluide au sein du matériau.

Les transferts de fluide, comme l'imbibition et le séchage, au sein de structures poreuses multi-échelles peuvent constituer un atout pour améliorer les performances des matériaux, comme la régulation thermique des toits, ou au contraire peuvent endommager la structure, comme dans le cas du gonflement du bois. Ces transferts doivent alors être contrôlés, mais les mécanismes en jeu sont encore mal connus dans le cas de structures poreuses complexes. Des modèles pertinents existent actuellement pour prédire l'imbibition ou le séchage de matériaux incompressibles présentant une taille de pore homogène, et généralement de forme simple comme des tubes ou des empilements de particules. Ces modèles ne prennent donc pas en compte les interactions éventuelles entre des réseaux poreux de différentes tailles ou formes et plus ou moins imbriqués. Afin de commencer à appréhender ces mécanismes de transfert dans des structures complexes, ce travail de recherche s'intéresse aux transferts de liquide, particulièrement à l'imbibition ou le séchage, au sein de matériaux modèles à deux niveaux de pores distincts et imbriqués. Cette biporosité ouverte est à l'étude dans d'autres domaines comme la stabilité des sols ou des murs fracturés, l'extraction de ressources souterraines, ou dans la bio-ingénierie avec des matériaux architecturés pour croissance cellulaire ou la diffusion de médicaments.

Afin de créer des structures modèles dont chaque niveau de porosité est contrôlé et également modulable, notre choix s'est porté sur l'approche innovante et très adaptable de synthèse de matériaux polymères par double agent porogène. La polymérisation des méthacrylates est bien renseignée dans la littérature, rapide et totale par voie radicalaire, et disposant d'une grande variété de structures et de propriétés chimiques. Les matériaux sont alors fabriqués à partir d'un monomère biocompatible, le HEMA (méthacrylate de 2-hydroxyéthyle), et un agent réticulant de structure chimique équivalente, l'EGDMA (di-méthacrylate d'éthylène glycol). La séparation de phase durant la polymérisation du matériau avec un solvant porogène, ici de l'*i*-PrOH, forme un réseau poreux ouvert, et l'ajout de particules, ensuite dissoutes, dans ce mélange réactionnel apporte un second niveau de taille de pore.

Introduction

Ce travail de recherche s'organise en plusieurs chapitres :

Le 1^{er} chapitre débute par une présentation succincte du concept de matériau poreux et un panel d'applications sur les transferts au sein de ces structures complexes. Les mécanismes physiques d'imbibition puis de séchage sont détaillés ensuite, dans le cas de matériaux poreux simples puis plus complexes, présentant les différents mécanismes et modèles qui seront utilisés pour la suite de ce travail. Enfin, après une présentation de différentes techniques actuelles permettant la synthèse de matériaux polymères poreux, la méthode « double porogène » choisie pour obtenir une double porosité est détaillée. Les nombreux paramètres qui influent sur la structure poreuse ont été étudiés lors de précédentes recherches, amenant aux structures sélectionnées dans cette thèse.

L'ensemble des méthodes d'analyses utilisées ensuite est décrit dans le chapitre 2, notamment le suivi du front d'imbibition couplant différentes méthodes, ou encore l'utilisation innovante de la Résonance Magnétique Nucléaire du proton (RMN ^1H) à bas champ, dont le mécanisme physique est décrit, pour obtenir des informations sur chaque niveau de pore durant le séchage.

Le 3^{ème} chapitre présente la synthèse, la caractérisation et le comportement en imbibition spontanée d'une matrice monoporeuse de micropores ($\sim 3 \mu\text{m}$), qui correspond au matériau de référence pour les mécanismes d'imbibition à l'eau et l'huile, avant l'ajout d'un second niveau de porosité plus large dans la suite du travail (chapitres suivants).

Le second niveau de porosité est ensuite ajouté au sein de la matrice microporeuse en plaçant des particules solides larges (des sphères de $140 \mu\text{m}$ ou des cubes de $250\text{-}400 \mu\text{m}$) qui sont ensuite dissoutes. Dans le chapitre 4, l'ascension capillaire spontanée est alors étudiée lorsque ces pores larges sont ouverts mais isolés entre eux, séparés par une épaisseur plus ou moins importante de matrice microporeuse, et la saturation du matériau sera ensuite discutée par RMN.

Le chapitre 5 propose tout d'abord plusieurs méthodes pour mettre en contact ces particules afin de former un réseau connecté de pores larges au sein de la matrice microporeuse. Dans un premier temps, nous nous intéressons aux pores sphériques, issus de billes de polystyrène, dont les différentes méthodes de frittage proposées, puis les mécanismes d'imbibition, sont identifiés lorsque les pores larges forment un réseau continu. La seconde partie se concentre sur un réseau de pores cubiques. Le frittage des grains de NaCl cubiques est effectué par deux méthodes, amenant à deux structures biporeuses ensuite caractérisées. Le suivi du front d'imbibition est d'abord étudié avec différents fluides dans un matériau monoporeux de référence, constitué du réseau de pores larges seul, puis dans le cas des structures biporeuses, afin de proposer des mécanismes d'imbibition en accord avec les observations.

Enfin, le dernier chapitre présente l'utilisation de la RMN ^1H à bas champ pour comprendre les mécanismes de séchage de l'eau qui ont lieu dans les différentes structures à double porosité présentées précédemment. Le suivi de la relaxation des

différentes populations d'eau est couplé à un suivi de la contraction des matériaux pour mieux rendre compte des mécanismes en jeu.

Chapitre 1

Etat de l’art

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
1 – ETAT DE L’ART	5
1.1 – LES MATERIAUX POREUX	5
1.1.1 – Définition	5
1.1.2 – Large panel d’applications	6
1.1.3 – Structures complexes : les matériaux biporeux	6
1.2 – IMBIBITION SPONTANEE D’UN MILIEU POREUX.....	7
1.2.1 – Rappels sur la mouillabilité	7
1.2.1.1 – Tension superficielle	7
1.2.1.2 – Surface homogène	8
1.2.1.3 – Surface hétérogène.....	8
1.2.1.4 – Loi de Laplace	10
1.2.1.5 – Equilibre hydrostatique.....	11
1.2.2 – Dynamique d’imbibition des milieux poreux	12
1.2.2.1 – Ecoulement dans un milieu poreux : Loi de Darcy.....	13
1.2.2.2 – Dynamique de l’ascension capillaire	14
1.2.2.3 – Développement au milieux poreux complexes.....	18
1.3 – SECHAGE D’UN MATERIAU POREUX.....	22
1.3.1 – Contexte.....	22
1.3.2 – Mécanismes du séchage	22
1.3.2.1 – Evaporation naturelle	22
1.3.2.2 – Evaporation assistée.....	23
1.3.3 – Séchage d’un milieu poreux.....	23
1.3.3.1 Séchage dans un capillaire	23
1.3.3.1.1 – Capillaire cylindrique	24
1.3.3.1.2 – Capillaire non-cylindrique	24
1.3.3.2 – Mécanisme général du séchage des matériaux poreux	27
1.3.3.3 – 1 ^{er} régime : Séchage à vitesse constante (CRP).....	28
1.3.3.4 – 2 nd régime : Chute de la vitesse de séchage (FRP)	30
1.3.3.5 – Effet de la gravité	31
1.4 – SYNTHESE DE MATERIAUX POLYMERES A DOUBLE POROSITE CONTROLEE	31
1.4.1 – Approches de synthèse de polymères poreux.....	31
1.4.2 – Approche « double porogène »	35
1.4.3 – Optimisation du procédé	36
1.4.4 – Modification de l’hydrophilie.....	40
1.5 – OBJECTIFS DE LA THESE.....	41
1.6 – REFERENCES.....	43

1 – Etat de l’art

1.1– Les matériaux poreux

1.1.1 – Définition

« Un milieu poreux peut être défini comme un solide, ou un assemblage de corps solides, avec un espace ouvert suffisant dans ou autour des solides pour permettre à un fluide de le traverser (Shamey and Zhao, 2014) ». Cette définition est restreinte à une porosité dite connectée ou ouverte, et s’intéresse à l’impact des transferts de fluide possibles au sein du matériau, ou depuis l’extérieur. Une définition plus générale présente les pores comme des espaces définis comme cavités, canaux ou interstices de taille variable. Néanmoins, les caractéristiques d’un matériau poreux varient selon la taille, la forme et l’arrangement des pores, leur ouverture avec l’extérieur, ainsi que la porosité (ratio du volume total des pores sur le volume apparent du matériau) et la composition du matériau lui-même. Ces nombreuses conformations de la porosité ont conduit à différentes classifications du concept de pores (Bai et al., 1993; Bear and Bachmat, 1991; Hill, 1963).

La porosité totale \emptyset d’un matériau se définit comme le rapport entre le volume vide, occupé par un fluide, et le volume apparent du matériau. Elle se définit par l’Eq. 1-2 comme la proportion du volume occupé par ces interstices dans le volume total, ou apparent, du milieu.

$$\emptyset = \frac{V_{pores}}{V_{app}} \quad \text{Eq. 1-1}$$

Déterminer avec précision un volume poreux de forme complexe est souvent complexe. Si la densité de la matière composant le matériau est connue, sa porosité peut être rapidement déterminée par l’Eq. 1-2 comme :

$$\emptyset = 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_m} \quad \text{Eq. 1-2}$$

où ρ_{app} est la masse volumique de l’échantillon et ρ_m la densité du matériau constitutif dense. Cette notion peut être distinguée de la porosité accessible d’un matériau s’il présente des pores isolés de l’extérieur. La porosité \emptyset ne prend pas en compte la grande dispersité possible de l’arrangement et de la forme des pores. Cette diversité offre une variété immense de propriétés offertes par les matériaux naturellement accessibles, et également des propriétés qu’il est possible d’obtenir en optimisant leur conception. Des structures poreuses sont présentes dans la nature sous de nombreuses formes, ordonnées comme les nids d’abeilles ou les alvéoles pulmonaires, ou bien à multi-échelles comme les os, les sols et les roches.

Chapitre 1 – Etat de l’art

1.1.2 – Large panel d’applications

Les questions d’efficacité énergétique dans le domaine de la construction responsable cherchent souvent à étudier les bénéfices et limitations d’une structure complexe dans les différentes technologies (Asdrubali et al., 2017; Rashidi et al., 2018). Les matériaux contenant des réseaux de taille macro, micro ou nano- poreux, parfois fermés, sont étudiés dans les domaines d’isolation thermique (Baetens et al., 2010) et acoustique (Levinson et al., 2000), ou encore de performances énergétiques des bâtiments (Omrany et al., 2016), avec des matériaux humides pour le refroidissement du toit (Wanphen and Nagano, 2009), des échangeurs de chaleur (Lopez Penha et al., 2012), source de chaleur géothermique (Banks, 2012; Wagner et al., 2012), ou les transferts d’humidité (Peuhkuri et al., 2008). Les matériaux poreux sont également étudiés dans des domaines comme les transferts de chaleur (Nield and Bejan, 2017), et plus particulièrement dans le cas des matériaux humides (Zhang et al., 2015) par exemple. D’autres découvertes de propriétés amplifiées par des structures particulières comme le présentaient Davis et Mark (Davis, 2002), ont permis depuis quelques années l’apparition d’applications émergentes comme le stockage et la conversion d’énergie (Li et al., 2012), la catalyse, l’absorption (très appliqué dans le papier et l’encre (Chang et al., 2018)), et des domaines allant de la microélectronique à l’analyse médicale, en utilisant une porosité parfaitement contrôlée. De plus, le contrôle de cette porosité peut être dynamique, comme l’application émergente des hydrogels poreux sensibles aux stimuli (Stuart et al., 2010; Tokarev and Minko, 2010) pour l’ultrafiltration, le relargage de médicaments, ou d’autres applications.

1.1.3 – Structures complexes : les matériaux biporeux

Un excellent contrôle de la création de porosité permet d’obtenir des structures complexes. Ce contrôle de la formation de pores débute par l’ajout d’un second niveau de porosité contrôlé. Dans ce travail de recherche, nous allons nous intéresser plus particulièrement aux transferts de fluide au sein des matériaux présentant ces deux niveaux distincts de taille de pores. Les milieux poreux étudiés possèdent donc une porosité dite ouverte, c’est-à-dire connectée par un réseau de taille suffisante pour permettre à un fluide de le traverser. En plus de nombreux exemples cités précédemment, ces matériaux biporeux contrôlés sont des acteurs dans le développement de nouvelles technologies comme par exemple :

- Dans le biomédical par l’ingénierie tissulaire (Almeida et al., 2011)
- Dans les circuits de refroidissement de milieux extrêmes, comme le vide spatial (Lee et al., 2019).
- Dans l’impression, la micro fluidique des papiers (Cate et al., 2015)
- Dans l’étude de sols fracturés, où *Auriault et al.* (1992 & 1993) présentent ce milieu comme présentant deux porosités connectées par un sol poreux présentant des fractures ouvertes ou fermées.

- De même pour les matériaux de construction poreux fracturés (Wang, 2017), peu étudiés par rapport à l’absorption dans ces mêmes matériaux intacts.

Ce travail de recherche porte sur les transferts de fluide au sein de matrices poreuses. Dans le cas d’une structure poreuse simple, de nombreux modèles qui seront présentés ensuite apportent des prédictions efficaces sur les mécanismes mises en jeu. Pourtant, il est rapidement difficile d’appliquer ces raisonnements pour prédire les transferts de fluide (imbibition, perméabilité ou séchage) au sein de structures complexes, présentant de larges gammes de tailles et formes de pores dans un même matériau.

1.2– Imbibition spontanée d’un milieu poreux

Ce travail de recherche s’intéresse à des phénomènes d’imbibition spontanée dans des milieux poreux complexes. Ces flux de liquide sont permis par la force capillaire, seule à l’origine de l’imbibition spontanée pour des pores de taille supérieure au micromètre. Les notions de capillarité, et lois décrivant l’imbibition dans les milieux poreux qui en sont issues, sont expliquées dans ce chapitre.

1.2.1 – Rappels sur la mouillabilité

Le mouillage correspond à l’étude du comportement d’un liquide placé au contact d’un solide dans un environnement donné (gaz, autre liquide). L’exemple le plus commun est l’angle que forme une goutte liquide au contact d’une surface plane solide, ou plus précisément l’angle entre l’interface liquide-fluide environnant par rapport à l’interface solide-liquide. Cet angle de contact correspond à une valeur finie du raccordement du système tri-phasique à l’équilibre thermodynamique. Le mouillage décrit les forces d’adhésion dans ce système. La notion de tension de surface est nécessaire pour comprendre cet équilibre.

1.2.1.1 – Tension superficielle

Les forces de cohésion entre les molécules d’un liquide sont responsables de la tension superficielle, aussi appelée tension de surface, à l’interface entre le liquide et une phase extérieure.

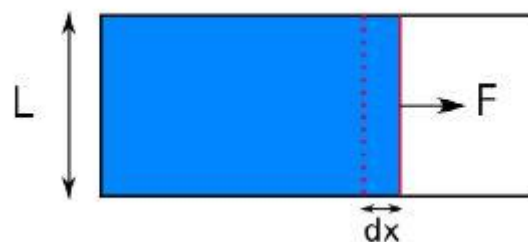


Figure 1-1 : Illustration de la tension superficielle lorsqu'une force F est appliquée pour augmenter la surface du liquide d'une aire Ldx .

Chapitre 1 – Etat de l’art

Les forces de cohésion avec le reste de la phase sont plus importantes que celles avec une autre phase. Cette différence énergétique crée une tension, ou augmentation énergétique en surface, permettant la cohésion du liquide. Une mesure simple de la tension superficielle est obtenue en augmentant la surface libre d’une quantité de fluide finie, comme présentée en Figure 1-1. Le travail élémentaire dW nécessaire pour augmenter la surface libre d’une aire Ldx correspond au transfert de ces molécules vers la surface, et donc une augmentation de l’énergie de surface, correspondant à l’équation suivante :

$$dW = \gamma_L * Ldx \quad \text{Eq. 1-3}$$

Avec γ_L (N/m) la tension superficielle du liquide à l’interface avec l’air.

1.2.1.2 – Surface homogène

Dans le cas d’un volume de liquide en contact avec une surface solide parfaitement lisse et horizontale, et constituée d’un matériau homogène, le liquide est à l’équilibre lorsqu’il forme avec la surface un angle θ . Cet angle correspond à la conformation idéale des différentes interactions du système tri-phasique, minimisant l’énergie du système. Ce système a été décrit par Young (1805) entre les trois phases et l’angle de contact par la relation :

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad \text{Eq. 1-4}$$

avec γ_{SV} la tension interfaciale solide-vapeur, γ_{SL} la tension interfaciale solide-liquide et γ_{LV} la tension interfaciale vapeur-liquide. Dans le cas où le volume de liquide est faible, comme une goutte, et la gravité négligeable, ce système prend la forme d’une calotte sphérique (Figure 1-2). Dans le cas d’un angle de contact inférieur à 90° , le liquide est dit mouillant, et non-mouillant sinon.

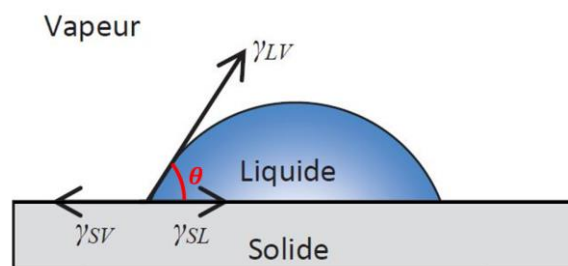


Figure 1-2 : Goutte de liquide en équilibre sur une surface lisse solide.

La mesure de l’angle de contact d’une goutte posée sur un liquide permet même de déterminer l’énergie de surface d’un solide par différentes approches (Shimizu and Demarquette, 2000).

1.2.1.3 – Surface hétérogène

Les matériaux structurés ne présentent que rarement une surface parfaitement plane ou chimiquement homogène. La rugosité ou les défauts et modifications chimiques

modifient alors l’interaction entre le liquide et le solide et changent l’angle de contact. L’hystérèse du mouillage expose l’impact des hétérogénéités de la surface, voire une réorganisation possible du liquide ou de la surface solide sous l’interface. Lorsque le volume de la goutte est augmenté, l’angle de contact augmente sans modifier l’aire de contact de la goutte, jusqu’à un nouvel angle. A partir de cet angle, l’aire de contact augmente en présentant un angle d’avancée θ_a maximal. De même, lorsque le liquide est extrait, l’angle de contact atteint une valeur minimale θ_r , appelée angle de recul avant de déplacer l’interface, comme schématisé sur la Figure 1-3.

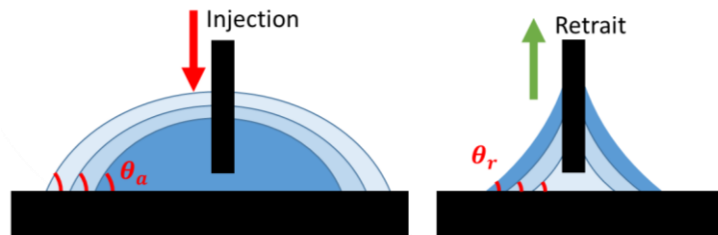


Figure 1-3 : Schéma des angles d’avancé et de recul du liquide.

Deux modèles décrivent l’impact d’une rugosité, ou d’une modification partielle de la surface sur l’angle de contact du liquide sur cette surface. Ces modèles s’appliquent lorsque l’aire de contact du liquide sur la surface solide est supérieure à l’échelle des inhomogénéités, comme indiqué sur la Figure 1-4 :

- **Le modèle de Wenzel :**

Selon les hypothèses de Wenzel (Wenzel, 1936), le fluide s’étale sur la rugosité de surface de l’échantillon comme présenté en Figure 1-4-c. La surface de contact du fluide avec la paroi solide est donc augmentée par cette rugosité, d’un facteur r appelé facteur de rugosité. Ce facteur correspond à l’aire réelle sur la surface apparente. En connaissant l’angle de contact du liquide sur une paroi lisse composée par ce matériau, l’angle de contact apparent sur la surface rugueuse proposé par le modèle de Wenzel θ_W est alors obtenu par la relation suivante :

$$\cos \theta_W = r * \cos \theta \quad \text{Eq. 1-5}$$

- **Le modèle de Cassie & Baxter :**

Dans le cas d’une surface chimiquement hétérogène, faite d’une distribution de deux surfaces (composés 1 et 2), Cassie et Baxter (Cassie and Baxter, 1944) ont proposé une modification de l’angle de contact comme :

$$\cos \theta_{CB} = \phi_1 \cos \theta_1 + \phi_2 \cos \theta_2 \quad \text{Eq. 1-6}$$

Avec ϕ_i la fraction de surface occupée par le composé i , et θ_i l’angle de contact entre le liquide et uniquement ce composé i . Ce modèle est appliqué dans le cas de surfaces rugueuse ou poreuse lorsque l’eau ne s’infiltré pas dans les cavités, en considérant le milieu 2 comme de l’air « piégé » sous le liquide, et dont l’angle de contact est de 180° . La fraction ϕ_1 correspond alors au sommet des aspérités sur lequel l’eau repose, et donc au

Chapitre 1 – Etat de l’art

ratio d’aire occupée par la matière sur la surface apparente. La proportion ϕ_2 peut être assimilée à la porosité ε d’un matériau poreux. L’angle de contact prévu est alors :

$$\cos \theta_{CB} = (1 - \varepsilon) * (\cos \theta_1 + 1) - 1 \quad \text{Eq. 1-7}$$

Avec une porosité élevée (ou une aire faible des sommets des aspérités), il est possible d’obtenir de très grands angles de contact. Ce comportement explique certaines propriétés super-hydrophobes qui n’utilisent aucune substance organique mais uniquement une structure complexe.

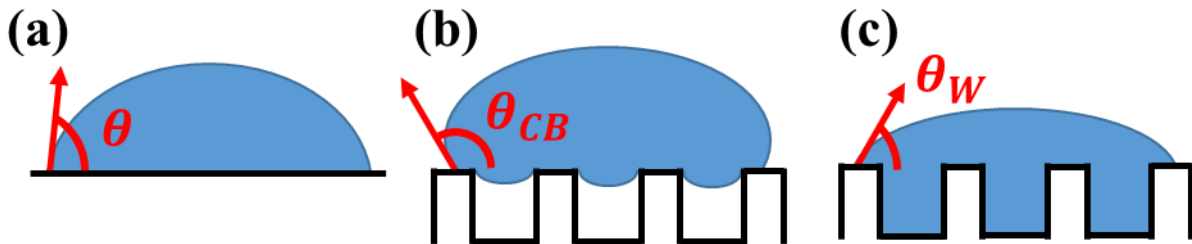


Figure 1-4 : Représentation d’une goutte posée sur une surface : (a) angle de contact sur paroi plane. Avec une rugosité : (b) modèle de Cassie-Baxter d’une surface hétérogène et (c) Modèle de Wenzel d’étalement du liquide sur la rugosité.

Le modèle de Wenzel, (Figure 1-4 - c) prévoit que l’hydrophilie et l’hydrophobie sont renforcés par la rugosité. Cet effet n’est pas exact dans le cas hydrophobe où le liquide ne pénétrera pas dans une rugosité prononcée, et de l’air reste alors piégé dans les cavités. Dans ce cas, la loi de Cassie-Baxter (Figure 1-4 - b) est pertinente pour décrire l’angle de contact apparent que présente l’eau sur une surface hydrophobe. La transition entre ces deux modèles est possible, lorsque l’eau, sous l’effet d’une pression extérieure, pousse l’air emprisonné et épouse alors la paroi. Cette transition est complexe et encore étudiée pour la conception de surfaces super-hydrophobes, mais n’est pas utilisée pour le phénomène d’imbibition spontanée.

1.2.1.4 – Loi de Laplace

L’interface entre une goutte (ou une bulle) et le fluide de son environnement est naturellement courbe. Cette courbure, stabilisée par la tension de surface, est liée à une différence de pression entre les deux fluides séparés par l’interface, et est donnée par la loi de Laplace (Laplace, 1806). La différence de pression ΔP de part et d’autre de l’interface est donnée en fonction de la courbure de cette interface (généralement issue de deux longueurs principales : $\frac{1}{R_1}$ et $\frac{1}{R_2}$) de la tension de surface γ , et est appelée pression de Laplace P_L .

$$P_L = \Delta P = \gamma * \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad \text{Eq. 1-8}$$

La courbure d’un liquide s’applique également dans des pores. Au contact d’une paroi solide La forme du ménisque vient de l’angle de contact θ formé à l’interface. Dans le cas du remplissage d’un pore cylindrique de rayon R faible, appelé capillaire, le

ménisque est une calotte sphérique dont les axes principaux sont égaux et $\frac{1}{R_1} = \frac{1}{R_2} = \frac{\cos \theta}{R}$, comme précisé sur la Figure 1-5 .

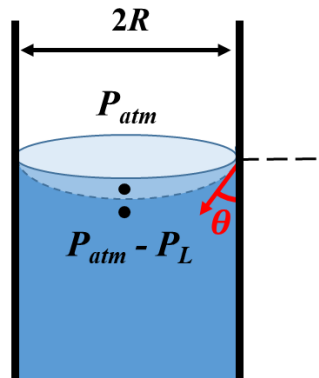


Figure 1-5 : Angle de contact du ménisque d’un liquide dans un capillaire de rayon R.

La pression de Laplace s’exprime comme :

$$P_L = \frac{2\gamma \cos \theta}{R} \quad \text{Eq. 1-9}$$

1.2.1.5 – Equilibre hydrostatique

Dans le cas d’un liquide mouillant, le liquide est donc en dépression par rapport au gaz à pression atmosphérique à l’interface. Cette dépression est présente dans l’ensemble du liquide. Dans le cas où la source du liquide présent dans le capillaire est également en contact avec l’atmosphère, comme présenté par la Figure 1-6 ci-dessous pour un pore vertical, alors le liquide dans le capillaire est en sous-pression par rapport au liquide à la même hauteur en dehors du capillaire. Ce champ de pression crée un flux qui va pousser l’eau dans le capillaire.

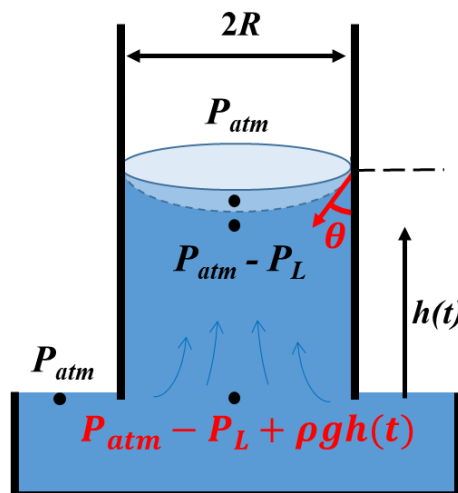


Figure 1-6 : Drainage d’un liquide mouillant par le pore pour équilibrer les pressions.

Chapitre 1 – Etat de l’art

Un équilibre peut être atteint pour une imbibition verticale afin de retrouver l’équilibre hydrostatique. Comme le schéma ci-dessus le présente, l’équilibre du champ de pression est atteint lorsque la gravité compense la pression de Laplace dans le réservoir a pression atmosphérique, soit $P_L = \rho gh$. Cette hauteur d’équilibre est atteinte lorsque la hauteur du liquide dans le capillaire atteint la hauteur dite de Jurin (Quaranta, 2002), et s’exprime comme :

$$H_J = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho g R} \quad \text{Eq. 1-10}$$

avec γ la tension de surface du liquide, ρ sa masse volumique, θ l’angle de contact entre le liquide et la paroi solide du tube de rayon R et g l’accélération de la pesanteur. Si le liquide est non-mouillant, par exemple le mercure, le raisonnement reste identique avec une surpression diminuant la hauteur dans le capillaire s’il est plongé assez profondément.

Ces différentes définitions sont valables lorsque, à l’échelle de la formation du ménisque ou de la goutte, la gravité ($\rho g R$) d’une goutte de rayon R est négligeable devant la tension de surface (γ/R). Ainsi la forme de l’interface et l’angle de contact ne sont dus qu’aux seuls effets capillaires et ne sont pas déformées par le poids du liquide. Ces hypothèses sont vérifiées lorsque le profil de la goutte, ou le rayon de l’air de contact R obéit à la condition suivante :

$$R < l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad \text{Eq. 1-11}$$

Cette condition sur la longueur capillaire l_c peut être exprimée par le nombre de Bond (Massey, 1986) :

$$B_0 < 1, \quad B_0 \approx \left(\frac{R}{l_c}\right)^2 = \frac{\rho g R^2}{\gamma} \quad \text{Eq. 1-12}$$

Ces deux expressions représentent l’importance de la tension de surface sur la gravité. La longueur capillaire de l’eau étant de l’ordre de 2,2 mm, ces hypothèses sont souvent vérifiées dans les matériaux poreux.

1.2.2 – Dynamique d’imbibition des milieux poreux

Les forces capillaires présentées précédemment expliquent la direction de progression d’un liquide dans un capillaire. La fin théorique de cette ascension est également prévisible par les forces hydrostatiques. La dynamique de ce phénomène est ensuite étudiée pour prévoir ce comportement dans les milieux poreux. Néanmoins, pour comprendre la cinétique du phénomène d’ascension d’un liquide dans un milieu poreux complexe, l’analyse des flux a majoritairement été traitée sur la base d’ascension capillaire dans un milieu simple, souvent tubulaire. Ces modèles ont ensuite été modifiés

en fonction de la géométrie de l’écoulement et affinés en prenant en compte les différentes forces qui s’appliquent durant la progression du fluide.

1.2.2.1 – Ecoulement dans un milieu poreux : Loi de Darcy

Le flux Q d’un liquide de viscosité μ dans un milieu poreux de surface S constante, sous l’effet d’un gradient de pression ∇P est donné par l’équation de Darcy (Sharp and Simmons, 2005) pour un fluide incompressible :

$$Q = -\frac{kS}{\mu}\nabla P \quad \text{Eq. 1-13}$$

où k représente la perméabilité du matériau, exprimée en m^2 . La perméabilité d’un matériau permet de quantifier sa capacité à être pénétré par un flux liquide, ou son aptitude à se laisser traverser par un fluide sous l’effet d’un gradient de pression. Le gradient de pression ayant été observé précédemment, cette loi est applicable pour déterminer le profil des vitesses du fluide durant l’ascension. Cette loi exprimée par Darcy en 1856 dans son explication sur les fontaines de Dijon est toujours d’actualité pour décrire les écoulements dans des milieux poreux comme les sols : Hydrologie, extraction des hydrocarbures... Toutefois ces domaines s’intéressent à la perméabilité intrinsèque des différents matériaux auquel ils font face. Le paramètre de perméabilité est souvent obtenu expérimentalement et les modèles théoriques cherchant à la déterminer sont empiriques et basés sur les dimensions des pores, comme le modèle de Swanson (Swanson, 1981), basée sur la pression capillaire et avec les données de plus de 400 formations géologiques, ou la régression de Winland (Kolodzie, 1980) basée sur la pénétration du mercure dans plus de 300 sables. La plus fameuse relation entre la structure du matériau et sa perméabilité est introduite par Kozeny (1927) et Carman (1937, 1956) en considérant les pertes de charge par l’équation de Poiseuille d’un fluide visqueux en écoulement laminaire dans des pores de volume et de surface spécifique connus (Arns et al., 2005). La perméabilité d’un matériau poreux interconnecté de pores uniformes est déterminée de façon simplifiée comme :

$$k = \frac{\varepsilon * (V_p/S_p)^2}{2\tau} \quad \text{Eq. 1-14}$$

avec V_p le volume interne des pores, S_p la surface interne mouillée des pores, donc (V_p/S_p) est assimilé à un rayon de pores équivalent, et de porosité ε et de tortuosité τ . La notion de tortuosité sera discutée plus tard. Les modèles basés sur la théorie de Kozeny-Carman sont populaires car les paramètres géométriques sont facilement mesurable (en approximant parfois l’état de surface des parois, (Blair et al., 1996)). Un autre modèle intéressant est appelé Equivalent Channel Model (Paterson, 1983). Néanmoins la perméabilité obtenue par ces modèles n’est pas toujours vérifiée, et la perméabilité est parfois déterminée par l’expérience en se basant sur l’équation de Darcy.

Dans le cas d’un tube capillaire simple de rayon R , la perméabilité est obtenue en considérant la dissipation visqueuse sur les parois, et :

$$k = \frac{R^2}{8} \quad \text{Eq. 1-15}$$

Il convient de signaler que la loi de Darcy n’est applicable que dans le cas de vitesses d’écoulement faibles, décrit par des flux laminaires, sans présence de turbulences dans le flux. L’inertie du fluide lors d’écoulements rapides n’est plus négligeable. L’impact des forces inertielles d’un écoulement sur les forces visqueuses est généralement présenté par le Nombre de Reynolds (Rott, 1990), décrit par :

$$R_e = \frac{\rho}{\mu} vL \quad \text{Eq. 1-16}$$

avec v la vitesse du fluide sur une longueur caractéristique L . La loi de Darcy est généralement considérée comme valide pour des valeurs du nombre de Reynolds inférieur à 1 ou 10. Cette limite dépend de la nature du milieu poreux, où la transition du régime laminaire a turbulent n’est pas brutale.

1.2.2.2 – Dynamique de l’ascension capillaire

Durant le mécanisme d’ascension capillaire par imbibition spontanée, les différentes forces mises en jeu durant le déplacement du fluide dans le milieu poreux sont connues. La loi de Darcy propose une vision de la montée du front dans le matériau pour un champ de pression connu, mais de nombreux modèles se penchent sur l’imbibition par capillarité au sein du réseau poreux à partir des lois classiques présentées précédemment. Fries et Dreyer (Fries and Dreyer, 2009) se sont penchés sur le procédé d’imbibition capillaire de l’eau, décrit depuis longtemps comme l’impact de quatre forces : L’inertie du fluide, les pertes de charge visqueuses, et la gravité, qui s’opposent à la pression capillaire. L’équation de la hauteur du front $h(t)$ obtenue (Bosanquet, 1923) est :

$$\frac{2\gamma \cos \theta}{R} = \rho \frac{\partial}{\partial t} \left(h \frac{\partial h}{\partial t} \right) + \frac{\mu}{k} h \frac{\partial h}{\partial t} + \rho g h \sin \varphi \quad \text{Eq. 1-17}$$

Avec γ la tension de surface du fluide (N/m), μ sa viscosité (Pa.s) et ρ sa densité (kg.m^{-3}), R le rayon du pore (m), k la perméabilité du matériau (m^2), θ l’angle de contact entre le liquide et la paroi solide, φ l’inclinaison du pore dans lequel l’eau progresse, et g l’accélération de la pesanteur.

Ces différentes forces sont dominantes à différentes étapes du phénomène, qui peut être traduit comme l’enchaînement de différentes étapes dans un tube capillaire :

- L’étape d’inertie, où le flux est purement dominé par les forces inertielles
- Une étape visco-inertielle, transition de l’inertie pure à la perte de charge visqueuse
- L’étape purement visqueuse
- L’étape visqueuse et gravitationnelle, ou la dominance de la gravité freine l’ascension.

Chacun de ces différents régimes est étudié ici :

- **Le régime inertiel**

Lors des tous premiers instants de l’imbibition capillaire, le flux est limité par l’inertie du fluide mis en mouvement par les forces capillaires. Ce régime a été décrit par Quéré (Quéré, 1997) en négligeant les forces hydrostatiques et visqueuses dans l’équation précédente. Alors :

$$\frac{2\gamma \cos \theta}{R} = \rho \frac{\partial}{\partial t} (h\dot{h}) = \rho(\dot{h}^2 + h\ddot{h}) \quad \text{Eq. 1-18}$$

Ces forces ne s’appliquant que durant les premiers instants, lorsque $h \approx 0$, la vitesse de progression est alors constante et limité par l’inertie :

$$h(t) = \sqrt{\frac{2\gamma \cos \theta}{\rho R} * t} \quad \text{Eq. 1-19}$$

- **Le régime visco-inertiel**

Le volume d’eau progressant dans le pore se déforme rapidement. La dissipation énergétique résultant des forces visqueuses sont alors prises en compte par Bosanquet (Bosanquet, 1923), qui ne néglige que la force de gravité pour étudier le mouvement du fluide au début de l’imbibition :

$$b = a * h\dot{h} + \frac{\partial}{\partial t} (h\dot{h}) \quad \text{Eq. 1-20}$$

Avec $b = \frac{2\gamma \cos \theta}{R\rho}$ et $a = \frac{\mu}{\rho k}$ ou en utilisant la perméabilité de l’équation 1-14 dans un tube, $a = \frac{8\mu}{\rho R^2}$. Cette équation a pour solution la hauteur h en fonction du temps :

$$h(t)^2 = \frac{2b}{a} \left(t - \frac{1}{a} [1 - \exp(-at)] \right) \quad \text{Eq. 1-21}$$

La transition entre le régime purement inertiel et le régime visqueux est caractérisé par un temps $\tau = \frac{1}{a}$. L’imbibition est communément admise comme étant purement inertielle pour un temps d’environ $0,2\tau$, lorsque les forces visqueuses représentent moins de 3% de déviation (Siebold et al., 2000). Cette transition a également été décrite par Fries et Dreyer (Fries and Dreyer, 2008a), qui considèrent également le régime visqueux comme pur pour un temps allant jusqu’à environ 17τ .

- **Le régime visqueux**

L’imbibition par un régime uniquement visqueux a été décrite très tôt pour l’imbibition d’un tube capillaire par Lucas et Washburn (Lucas, 1918; Washburn, 1921), dont l’équation est toujours très utilisée de nos jours :

Chapitre 1 – Etat de l’art

$$h(t) = \sqrt{\frac{\gamma R \cos \theta}{2\mu}} * \sqrt{t} \quad \text{Eq. 1-22}$$

Dans cette équation, l’inertie du fluide est ignorée. Le flux laminaire de liquide respecte alors les conditions de la loi de Hagen-Poiseuille, pour des vitesses faibles comme décrites plus tôt. Il est alors évident que pour les temps très courts ou lorsque la géométrie change drastiquement, la vitesse tend vers l’infini et les forces d’inerties doivent être prises en compte comme dans l’analyse de Quéré. Dans un matériau poreux de porosité ε et doté d’une perméabilité k qui a été transformé ici par l’Eq. 1-15, ce modèle d’imbibition peut être écrit sous une forme différente :

$$h(t) = \sqrt{\frac{4\gamma k \cos \theta}{\mu \varepsilon R}} * \sqrt{t} \quad \text{Eq. 1-23}$$

- **Le régime visqueux et gravitationnel**

Les forces capillaires étant des forces de surface ($\sim R^2$), le volume de fluide transporté ($\sim R^3$) devient au final un frein dans le cas d’une imbibition verticale (ou avec un angle φ). La hauteur maximale que peut atteindre le front d’imbibition est donnée plus haut par la loi de Jurin. Fries et Dreyer (Fries and Dreyer, 2008b) ont défini la hauteur au-delà de laquelle les effets gravitationnels ne sont plus négligeables comme 10 % de la hauteur d’équilibre donnée par la loi Jurin. En partant de l’équation de Bosanquet en négligeant le terme inertiel, Washburn a proposé une solution analytique pour un capillaire, qui est :

$$t(h) = -\frac{8\mu}{\rho g R^2} h - \frac{\gamma \cos \theta}{R} \frac{16\mu}{(\rho g R)^2} \ln \left(1 - \frac{\rho g R}{2\gamma \cos \theta} h \right) \quad \text{Eq.1-24}$$

Cette équation est adaptée à l’imbibition d’un pore tubulaire. En considérant l’Eq. 1-17 dans un matériau poreux de porosité ε et doté d’une perméabilité k qui a été transformé ici par l’Eq. 1-15, ce modèle d’imbibition peut être écrit sous une forme simplifiée :

$$t = -\frac{h}{b} - \frac{a}{b^2} \ln \left(1 - \frac{bh}{a} \right) \quad \text{Eq. 1-25}$$

avec $a = 2\sigma k \cos \theta / \varepsilon \mu R$ et $b = \rho g k / \varepsilon \mu$.

Cette équation implicite ne donne pas clairement la hauteur en fonction du temps, mais permet de retrouver celle-ci en connaissant les différents paramètres du fluide et du matériau. Une solution explicite a été proposé par Fries et Dreyer (Fries and Dreyer, 2008b) sous la forme

$$h(t) = \frac{\alpha}{\beta} \left[1 + W \left(-\exp \left(-1 - \frac{\beta^2}{\alpha} t \right) \right) \right] \quad \text{Eq. 1-26}$$

avec $\alpha = \frac{\gamma R \cos \theta}{4\mu}$ et $\beta = \frac{(\rho g R)^2}{8\mu}$, et W la fonction de Lambert. Cette fonction permet de s’approcher de solutions analytiques à des problèmes insolubles tel que $z = \omega e^\omega \Leftrightarrow \omega =$

$W(z)$. A la fin de ce régime, l’équilibre entre la pression capillaire et la pression hydrostatique est atteint.

L’imbibition d’un pore capillaire simple a été analysée à partir de nombreux autres aspects : Selon Fries et Dreyer, il est également possible de déconstruire l’équation complète de nombreuses façons, en utilisant le théorème de Vaschy-Buckingham, aussi appelé « Buckingham π -theorem », comme combinaison de trois variables. Chacune de leur décomposition met en valeur les phénomènes dominants, par l’utilisation de nombres comme ceux de Bond ou Reynolds présentés précédemment, et permet de distinguer les paramètres à étudier dans des situations complexes comme la microgravité. Cependant, dans la plupart des études effectuées sur des temps longs (de quelques secondes au moins), les forces d’inerties sont négligées. Elles n’interviennent que lors de la mise en contact du milieu poreux avec le fluide. La montée capillaire, une fois le fluide en mouvement, peut être suivie par l’équation Eq. 1-25.

Les équations des différents régimes vus précédemment présentent les différents stades de progression de l’interface à partir de l’hypothèse d’un angle de contact statique θ , équivalent à l’angle de contact atteint à l’équilibre par une goutte. Il a été démontré depuis que l’angle de contact durant la progression du liquide n’est pas constant, surtout durant les premiers instants de l’imbibition pour des vitesses élevées. Cet angle de contact est dit « dynamique », et n’est supposé équivalent à l’angle de contact à l’équilibre que pour des vitesses faibles, ou plus exactement lorsque le nombre capillaire, mesuré comme suivant, est faible (Siebold et al., 2000) :

$$Ca = \frac{\mu}{\gamma} v \quad \text{Eq. 1-27}$$

où ce nombre représente le rapport des effets visqueux μ sur les forces interfaciales γ pour une vitesse v du front. Depuis les pionniers que sont Lucas et Washburn dans le domaine de l’imbibition, plusieurs modèles de l’interface se sont éloignés de son aspect sphérique pour une interface en évolution. Ces modèles peuvent être macroscopiques, sur l’hydrodynamique, ou microscopique sur des modélisations de dynamique moléculaire. Ces modèles tentent de mieux rendre compte du mécanisme exact à l’interface impliquant l’avancée du front liquide lors de l’imbibition spontanée, mais ne seront pas détaillés ici. Des travaux récents (Wang et al., 2017) présentent l’avancée du front de liquide le long d’une paroi comme un rééquilibrage dynamique entre deux forces interfaciales : les forces de mouillage sur le mur au niveau de la ligne de contact, qui étale le liquide, et une force rétablissant la forme d’équilibre du ménisque, remontant ainsi le liquide dans le tube. La force de mouillage est expliquée par la différence entre l’angle de contact dynamique et l’angle d’équilibre (Malgarinos et al., 2014).

Enfin, pour décrire ces phénomènes, il est également possible de partir des équations de Navier-Stokes pour décrire des approximations des profils de vitesses du flux en trois dimensions. Les équations différentiels non linéaires du second ordre qui en ressortent peuvent être résolues par les méthodes de Runge-Kutta (Liou et al., 2009) et sont redoutablement efficaces pour rendre compte des effets de non-uniformité du tube.

Chapitre 1 – Etat de l’art

Dans des milieux poreux complexes, les réseaux ne sont en effet pas réguliers, et ces notions sont étudiés ci-dessous.

1.2.2.3 – Développement aux milieux poreux complexes

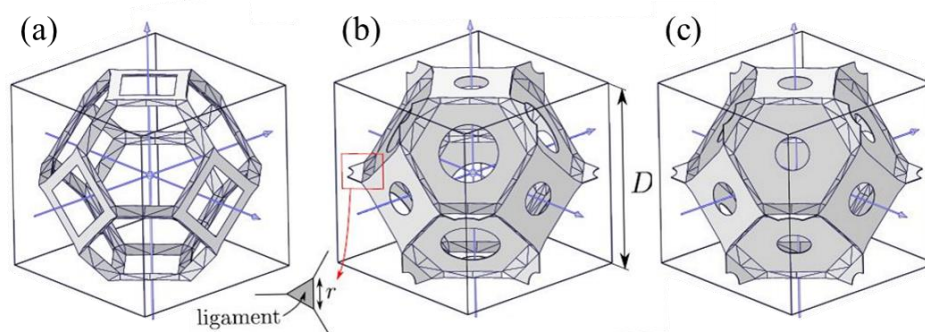
Afin d’adapter les mécanismes d’ascension capillaire à un matériau poreux complexe, il convient de comprendre les différences entre un tube et un matériau poreux.

La perméabilité

Un matériau poreux est décrit par Darcy par sa perméabilité k (m^2). Cette perméabilité est une caractéristique propre au milieu étudié, et quantifie l’aptitude d’un écoulement monophasique d’un fluide incompressible à traverser le milieu poreux. Elle dépend majoritairement de la topologie du matériau, et a déjà été introduite lors de l’évocation de la loi de Darcy. Les lois proposées par Kozeny et Carman présentent la perméabilité comme dépendant de différents paramètres :

Le volume poreux : Lorsqu’un tube est plongé dans un liquide, il monte dans l’intégralité du volume du tube. Un matériau poreux est constitué d’un ou plusieurs réseaux de pores entremêlés et parfois intriqués, qui n’occupe qu’une partie du volume du matériau. Ce volume poreux ne représente qu’une fraction du volume apparent du matériau.

L’ouverture de la porosité (ou constriction) : Cette porosité totale peut être isotrope dans le matériau, et le taux d’ouverture pour chaque « tranche » du matériau est alors équivalent à cette porosité. Les pores peuvent également présenter des ouvertures de taille inférieure à leur dimension de surface. Cette notion est fortement étudiée pour les empilements de bulles (Figure 1-7) qui peuvent être séparées par des films fins modifiant la taille des ouvertures d’un pore à son voisin pour un même volume poreux (Bernabé et al., 2010; Langlois et al., 2018). La capacité du matériau à laisser s’écouler un fluide en son sein est limitée par ces constriction, et une diminution de la taille des ouvertures pour un même volume poreux diminue drastiquement la perméabilité d’un matériau.



La tortuosité : Un autre aspect d’un réseau poreux connecté est la longueur effective du réseau. Contrairement à un tube rectiligne, les lignes de courant sont rallongées et pour atteindre une hauteur donnée d’imbibition, le chemin effectif parcouru par l’eau est souvent plus important et est présenté sur la Figure 1-8, et dont l’effet a été décrit en détail par Cai et Yu (Cai and Yu, 2011).

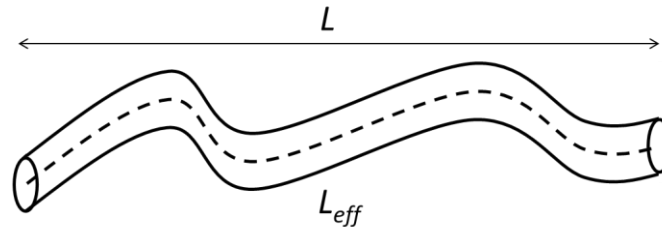


Figure 1-8 : Augmentation de la longueur de la ligne de courant par la tortuosité

Cet effet a été décrit pour des empilements de billes afin de modifier la formule proposée par Kozeny et Carman, qui prennent en compte le volume poreux et la surface spécifique des pores :

$$k = \frac{d_g^2}{180} \frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)^2} \quad \text{Eq. 1-28}$$

Avec d_g le diamètre des grains sphériques. Cette perméabilité est utilisée pour l’étude des flux dans les sables ou graviers. Cette valeur de perméabilité possède de nombreuses dépendances, et les différentes formules empiriques pour l’obtenir dépendent des matériaux étudiés.

L’inhomogénéité des connexions entre pores

Cette tortuosité et l’anisotropie de certains chemins, plus larges ou fins, amènent à un phénomène d’élargissement du front d’imbibition, présenté par Patrick Huber (Gruener et al., 2012) dans ses travaux sur des matrices de pores connectés. Cet étalement du front d’imbibition apparait dans des structures complexes de pores, ici plus longs que larges, qui empêche la formation d’une large interface liquide-vapeur connectée dans le matériau. Chaque pore devient indépendant et possède sa propre interface liquide-vapeur. Ces pores fins et intriqués présentent des variations de taille qui amènent certains chemins à se remplir légèrement plus tard et change le profil de débit entre les différentes jonctions. La problématique d’imbibition des fluides dans des jonctions inhomogènes, de taille variable par exemple, est une problématique de micro fluidique sous les projecteurs ces dernières années (Sadjadi et al., 2015).

L’inhomogénéité de la géométrie des pores

La modification de la forme des pores est présentée comme un mécanisme important de ralentissement du front lorsque ce changement est brusque. Des successions de contraction et d’élargissement de pores tubulaires présentent un impact sur la progression du front lorsque le fluide n’est pas totalement mouillant ($\theta = 0^\circ$). Ces

Chapitre 1 – Etat de l’art

contractions et élargissements ont été modélisé de façon schématisée (Mehrabian et al., 2011) ou plus complète (Liou et al., 2009) : Alors que les contractions diminuent le rayon de courbure du fluide, accélérant la progression du front, les élargissements peuvent arrêter cette montée. Si le pore s’ouvre de façon importante, comme schématisé ci-dessous, l’angle de contact que forme le liquide à la paroi peut amener à un rayon de courbure infini. La différence de pression à l’interface est alors nulle. Sans pression capillaire, moteur de l’imbibition spontanée, le liquide peut rester bloqué ainsi, jusqu’à une augmentation de pression par l’élévation du fluide via d’autres chemins parallèles.

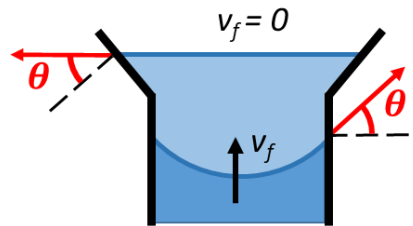


Figure 1-9 : Augmentation de la largeur du pore amenant à un blocage de l'imbibition.

Le gonflement

Enfin, le matériau ne reste pas forcément inerte au fluide qui le pénètre. De nombreux matériaux voient leur forme modifiée par l'intrusion de liquide au sein même de leur structure (Holmes et al., 2016). Ces phénomènes de gonflement peuvent être très visibles pour des matériaux qui ont été fortement contractés lors d'un séchage, comme des éponges (Mirzajanzadeh et al., 2019) ou du papier, ou moins visible lorsque l'eau rentre dans les fibres du bois (Zhou et al., 2018) en augmentant légèrement sa taille. Ces mécanismes peuvent modifier de façon importante la vitesse et la forme du front d'imbibition et doivent être pris en compte pour des matériaux sensibles au gonflement.

Ces différences entre le modèle capillaire et les matériaux poreux complexes ont amené durant ces dernières décennies de nombreuses controverses sur l'équation proposée par Lucas et Washburn pour des imbibitions capillaires, même dans le cas où seules les forces visqueuses s'opposent à la capillarité. Cai et Yu ont comparé une succession de matériaux imbibés (fibres textiles, cotons, papier filtre, grès de Berea, Billes de verre, argile, ...) au cours des dernières années et présentant des vitesses d'imbibition dont l'exposant du temps est inférieur à 0,5 (Cai and Yu, 2011). De nombreux modèles du régime visqueux se sont rapprochés de leurs résultats expérimentaux en prenant en compte ces paramètres géométriques (Handy (1960), Lundblad & Bergman (1997), Li & Horne (2004), Huber (2007)). En se basant sur des modèles de géométrie fractale et de tortuosité, un exposant de tortuosité D_τ modifie l'imbibition engrangée par les forces capillaires avec une progression de la hauteur du fluide $h(t) \sim t^{\frac{1}{2}D_\tau}$.

Il existe donc de nombreux modèles partant du phénomène d'imbibition capillaire spontanée appliquées à des matériaux poreux de plus en plus complexe. Le choix d'un modèle doit être adapté au matériau étudié, et surtout comparé à l'imbibition capillaire

pour déterminer la pertinence des modifications géométriques apportées aux modèles classiques.

1.3– Séchage d’un matériau poreux

1.3.1 – Contexte

De même que pour l’imbibition, le séchage de matériaux poreux a été étudié pendant longtemps de façon empirique face à la complexité des structures. Le séchage d’un matériau peut provoquer des modifications structurelles sur des matériaux. Ces déformations peuvent être élastiques, ou provoquer des micro fractures qui peuvent passer de mineures à désastreuses pour la stabilité des matériaux dans le cas de séchages répétés (Shin and Santamarina, 2011). Et les transferts de fluides en cours durant ce phénomène amènent à des déplacements de particules ou d’ions, pouvant se concentrer (jusqu’à cristalliser et déformer la structure poreuse (Eloukabi et al., 2013)) ou s’appauvrir dans la structure . Il devient nécessaire de comprendre ces mécanismes dans des matériaux complexes. Le séchage correspond à une mise en équilibre du milieu avec l’extérieur, et malgré l’importance des forces capillaires mises en jeu durant le séchage, elles ne sont pas le moteur de ce mécanisme. Il est souvent étudié dans une atmosphère à humidité et température contrôlées, assisté par des flux convectifs forcés, comme le serait une atmosphère extérieure.

1.3.2 – Mécanismes du séchage

L’évaporation d’un composé liquide est une forme de vaporisation de la phase liquide vers sa phase gazeuse. A pression atmosphérique, l’état stable de l’eau est liquide. Pourtant, lorsque le liquide est en contact avec une atmosphère, l’équilibre thermodynamique entre ces phases nécessite que l’atmosphère au-dessus de l’interface du liquide possède une certaine pression en phase gazeuse de ce composé. Cette pression est caractérisée par une densité de vapeur ρ_{vap} . Lorsque cette pression est atteinte dans la phase gazeuse du composé au-dessus du niveau d’eau, celui-ci ne s’évapore plus. Cette densité maximale en phase gazeuse du composé dans l’atmosphère, ρ_{sat} , est appelée pression de vapeur saturante et dépend de la température, comme présenté ci-dessous dans le cas de l’eau.

Tableau 1 : Pression de vapeur saturante de l’eau à différentes températures

Température (°C)	5	25	50
ρ_{sat} (mbar)	8,72	31,7	123

Atteindre cet équilibre constitue le principe de base du séchage. La vitesse de séchage dans un milieu de section S d’un composé i liquide de masse volumique ρ_i correspond à la perte de la masse d’eau M_i au cours du temps :

$$v = -\frac{1}{\rho_i S} \frac{dM_i}{dt} \quad \text{Eq. 1-29}$$

1.3.2.1 – Evaporation naturelle

Lorsque la quantité de molécules du composé dans l’atmosphère n’est pas suffisante pour apporter une pression de vapeur ρ_{vap} équivalente à celle de l’équilibre ρ_{sat} , alors les molécules en surface de la phase liquide vont s’évaporer, c’est-à-dire diffuser vers la phase gazeuse. La phase gazeuse très concentrée à la surface du liquide va alors diffuser dans l’atmosphère à ρ_{vap} , dont la dynamique est suivie par la loi de Fick et décrit sur la Figure 1-10 :

$$\vec{J}_i = -D_i * \nabla \rho_i \quad \text{Eq. 1-30}$$

Où \vec{J} le flux massique de matière ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) est relié au coefficient de diffusion D_i ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) du composé i dans l’air.

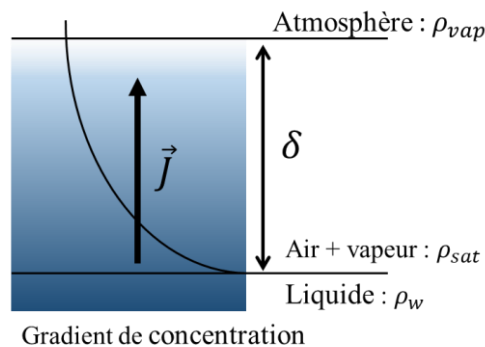


Figure 1-10 : Diffusion de la phase vapeur de la surface du liquide vers l’atmosphère, moins concentré.

1.3.2.2 – Evaporation assistée

Ce phénomène de diffusion étant très lent, l’air au-dessus de l’échantillon est régulièrement ventilé et recyclé. L’air est ainsi constamment à une pression ρ_{vap} contrôlée, et le gradient de vapeur est réparti sur une très fine couche d’épaisseur δ . Dans ce cas où les différentes grandeurs sont constantes, en reprenant la loi de Fick, la vitesse d’évaporation du liquide de masse volumique ρ_i et de pression de vapeur saturante ρ_{sat} à une température donnée s’exprime comme (Coussot, 2000) :

$$v_e = D \frac{\rho_{sat} - \rho_{vap}}{\rho_i \delta} \quad \text{Eq. 1-31}$$

1.3.3 – Séchage d’un milieu poreux

1.3.3.1 Séchage dans un capillaire

Le cas de l’évaporation de l’eau dans des pores capillaires sera d’abord étudié ici. Les tubes très fins présentent des régimes et mécanismes de séchage différents en fonction de leur géométrie, qui dans des cas simples offrent une section circulaire ou polygonale (Chauvet et al., 2009; Keita et al., 2016), qui sont présentés ici. Ces capillaires sont soumis à leur surface à un flux d’air à pression en vapeur contrôlé ρ_{vap} . Cet air est souvent pris sec pour accélérer l’évaporation.

1.3.3.1.1 – Capillaire cylindrique

Dans le cas d’un capillaire vertical à section cylindrique (Figure 1-11), l’évaporation de l’eau crée une diminution du rayon de courbure de l’eau à l’interface. Afin de compenser cette perte de pression capillaire vu précédemment, un recul de la ligne triple de l’interface (ou du front de liquide) compense cette perte d’eau. L’eau s’évapore donc dans le tube au niveau du ménisque sur une profondeur z . Au-dessus du ménisque, la vapeur à pression ρ_{sat} diffuse jusqu’à l’entrée du tube, zone sèche à ρ_{vap} . Pour un tube de longueur L_0 et de section S , la vitesse de séchage est donc égale à la vitesse de diffusion de la vapeur dans le tube au-dessus de l’interface. En reprenant les équations précédentes :

$$v_e = -\frac{1}{\rho_w S} \frac{dM_w}{dt} = D \frac{\rho_{sat} - \rho_{vap}}{\rho_w ((L - z_0) + \delta)} \quad \text{Eq. 1-32}$$

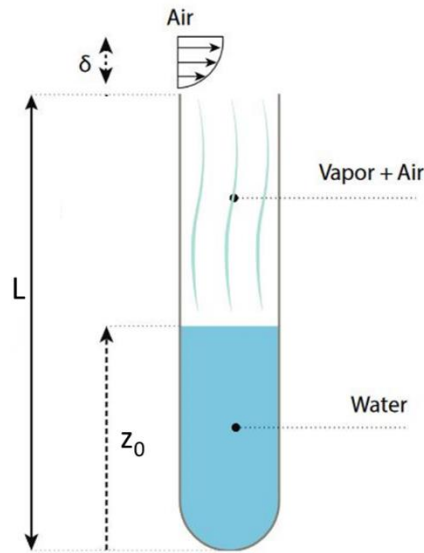


Figure 1-11 : Evaporation dans un capillaire cylindrique (Thiery, 2015).

L’évolution du ménisque au cours du temps, en sachant que $M_w = z\rho_w S$, donne alors

$$((L - z_0) + \delta) \frac{dz_0}{dt} = -D \frac{\rho_{sat} - \rho_{vap}}{\rho_w} \quad \text{Eq. 1-33}$$

En intégrant cette équation, il apparait alors :

$$L - z_0 = \sqrt{\frac{2D(\rho_{sat} - \rho_{vap})}{\rho_w} t + \delta^2} - \delta \quad \text{Eq. 1-34}$$

La vitesse d’évaporation diminue donc au cours du temps, selon un exposant $-\frac{1}{2}$. Ce régime de séchage se poursuit jusqu’au séchage complet du capillaire.

1.3.3.1.2 – Capillaire non-cylindrique

Dans le cas de tubes verticaux à section polygonale, comme des structures carrées (Figure 1-13), ou des rectangles d’épaisseur faible (Figure 1-12), l’interface triple ne présente pas un rayon de courbure partout équivalent comme dans le cas d’un pore circulaire. Le séchage du tube initialement saturé se déroule alors en plusieurs phases. Sur la Figure 1-12, la première phase du séchage (a – e) montre un doigt d’air qui pénètre dans la zone la plus large du capillaire. Ce doigt d’air grandit, impliquant une perte d’eau issue du séchage. Pendant ce temps, des films minces restent piégés par capillarité dans les zones de constriction. Au bout d’un certain temps (f - g), lorsque la zone du cœur est sèche, ces films minces s’assèchent de plus en plus et leur volume chute, jusqu’à sécher totalement le pore.

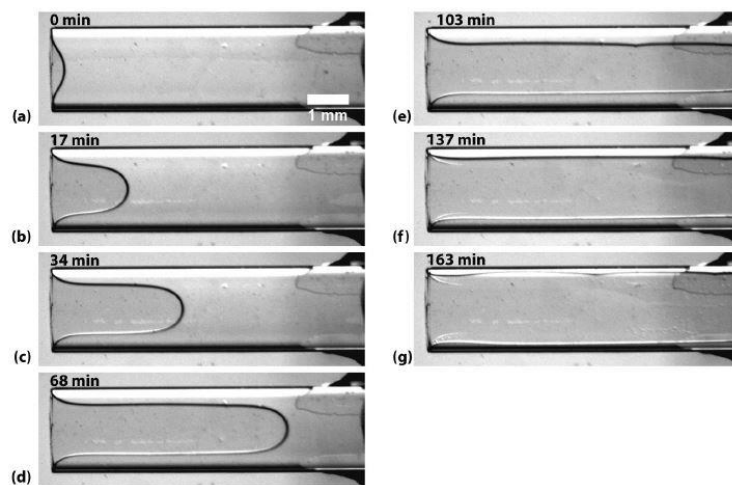


Figure 1-12 : Séchage de l'eau dans un pore à section rectangle, de profondeur faible, au cours du temps. (a - e) : progression de la désaturation par un doigt d'air. (f - g) séchage des parois.

Ce doigt d’air est également observé pour des tubes à section carré dans les arêtes, mais la seconde phase diffère (Chauvet et al., 2009). Au bout d’un certain temps, lorsque la zone du cœur est sèche ou sous les effets de la gravité, les films minces se décrochent et reculent également dans le tube, se séchant sous la forme d’un front sec qui progresse dans le tube. Ces deux phases correspondent au séchage classique d’un milieu poreux qui sera présenté ci-dessous.

Lors du séchage dans ce tube à section carrée, des différences de pression apparaissent alors. L’eau dans les arêtes et les zones de constriction présente, comme indiqué sur la Figure 1-13 (b et c), un plus faible rayon de courbure que l’eau au cœur du tube. La courbe de séchage d’un tel tube est présenté en Figure 1-14.

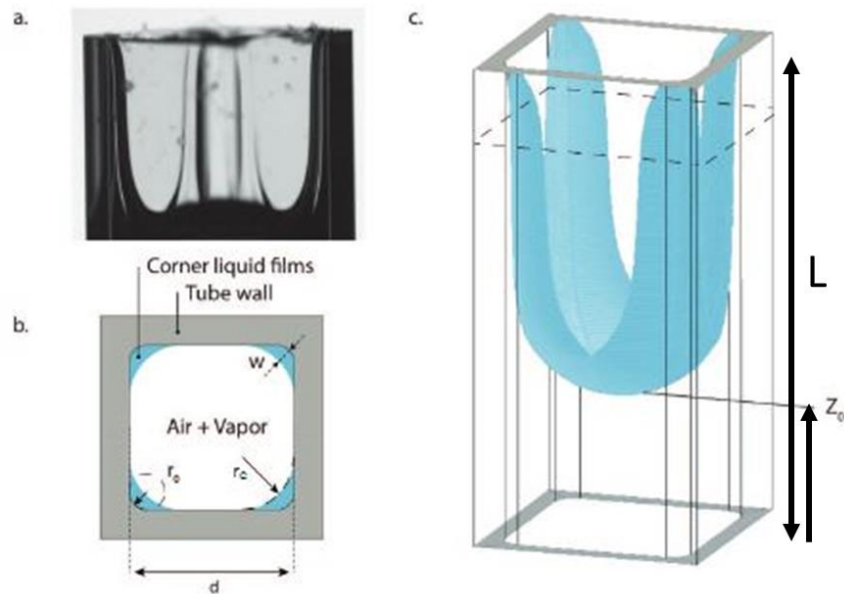


Figure 1-13 : Evaporation dans un pore à section carrée (Keita et al., 2016) (a) cliché d'un capillaire présentant de l'eau dans les arrêtes. (b) Schéma représentant les rayons de courbures de l'eau et de la section carrée, et l'épaisseur du film d'eau. (c) Schéma présentant le déplacement de la désaturation.

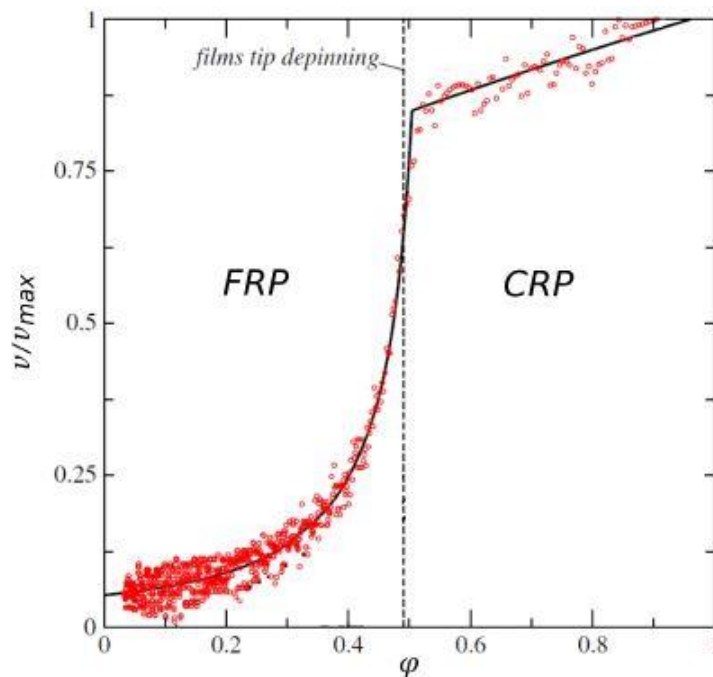


Figure 1-14 : Régimes de séchage d'un capillaire à section carrée saturé en heptane. La saturation est représentée en fonction du rapport de la vitesse de séchage au temps t sur la vitesse maximale. D'après (Chauvet et al., 2009).

Durant le premier régime, l'atmosphère présent dans le tube capillaire est saturée en phase vapeur. La diffusion étant très lente, le séchage ne se poursuit pas par le ménisque comme dans le tube à section circulaire mais par l'extrémité des minces canaux

d’eau encore en contact avec la surface. Lorsque l’eau des canaux au niveau de la surface sèche, l’eau au cœur du tube, présentant une plus faible pression capillaire, est alors drainée par capillarité pour compenser cette perte. Ce drainage s’effectue à grande vitesse ici. Dans ce cas spécifique, la vitesse de séchage n’est pas constante mais diminue lentement au cours de cette première phase. Il est remarqué que l’épaisseur de ces canaux diminue également au cours du temps, baissant ainsi la surface d’évaporation à l’entrée du tube.

Durant le premier régime, la position z_0 du ménisque peut être suivie dans le tube de hauteur L et de côté d (à $t = 0$, alors $z_0 = L$). Les minces canaux présents dans les arrêtes présentent une section approximative w^2 , la masse de liquide présente dans le tube au temps t est :

$$M = \rho_i((L - z_0)w^2 + d^2z_0) = z_0\rho_i(d^2 - w^2) + \rho_iLw^2 \quad \text{Eq. 1-35}$$

En considérant l’épaisseur w des canaux fins comme constante au cours de cette première phase de séchage, la vitesse d’évaporation donnée par l’équation Eq. 1-31 étant liée à la surface de liquide w^2 en contact avec l’air insaturé, on obtient alors :

$$\frac{(d^2 - w^2)}{w^2} \frac{dz_0}{dt} = -D \frac{\rho_{sat} - \rho_{vap}}{\rho_i \delta} \quad \text{Eq. 1-36}$$

La position du ménisque au cours du temps est obtenue par intégration comme :

$$z_0 = -D \frac{w^2}{(d^2 - w^2)} \frac{\rho_{sat} - \rho_{vap}}{\rho_i \delta} * t \quad \text{Eq. 1-37}$$

Pour le tube à section rectangulaire, le même phénomène est observé pour la première phase.

Le second régime de séchage démarre au moment du décrochage des minces films d’eau de la paroi, et alors la vitesse de séchage chute. Le second régime de séchage, bien plus lent, représente un régime diffusif de la vapeur au sein du tube vers la surface, comme dans le cas du tube à section circulaire.

1.3.3.2 – Mécanisme général du séchage des matériaux poreux

Ces mécanismes présentés pour des pores capillaires sont retrouvés dans des matériaux poreux plus complexes.

Durant les premiers instants du séchage, le liquide s’évapore au niveau de la paroi. Cela forme de nombreux ménisques courbés qui équilibrent la différence de pression amenée par la courbure. Le fluide est donc en dépression capillaire au sein du matériau. Le phénomène décrit alors est différent pour des pores nanométriques, où la convection et la diffusion des gaz ne fonctionnent plus de la même façon, et d’autres effets spécifiques au transport des fluides doivent être pris en compte.

Chapitre 1 – Etat de l’art

Ensuite, le séchage progresse au cours du temps selon une vitesse constante, qui sera présentée juste après. Ce régime correspond à une désaturation constante et homogène au cœur de l'échantillon par la pénétration de doigts d'air et d'équilibres capillaires rapides. Une fois que les conditions de ce régime ne sont plus vérifiées, la vitesse de séchage chute drastiquement et un front sec apparaît pour sécher les dernières traces de liquide dans le matériau. Ce second régime sera expliqué ensuite. Un schéma récapitulant ces deux phénomènes est présenté en Figure 1-15.

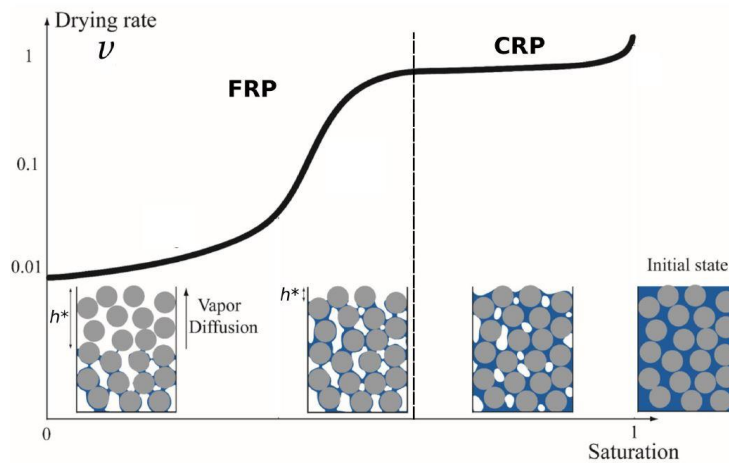


Figure 1-15 : Schéma du séchage d'un milieu poreux initialement saturé d'un liquide pur (Cousot, 2000).

1.3.3.3 – 1^{er} régime : Séchage à vitesse constante (CRP)

Dans ce régime appelé CRP pour « Constant Rate Period », la vitesse d'évaporation est plus faible que les échanges d'eau issus de la capillarité au sein du matériau:

$v_c \gg v_e$. En effet : L'eau continue de s'évaporer en surface. Les ménisques s'évaporent légèrement, ce qui augmente la pression du fluide, qui va donc tirer l'eau pour retrouver sa pression d'équilibre. Si des pores de taille différentes sont en surface : les plus gros (où la pression capillaire est la plus faible) se vident en 1^{er} pour équilibrer à nouveau les pressions (Figure 1-16).

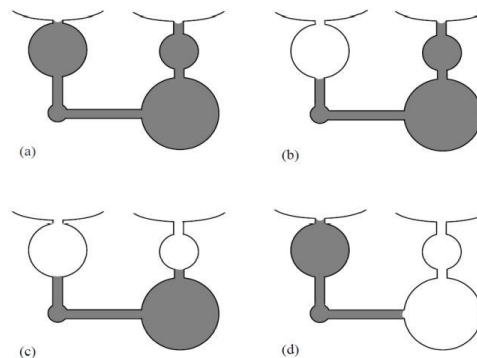


Figure 1-16 : Schéma de l'équilibrage capillaire dans une structure poreuse présentant une large distribution de taille de pores (Cousot, 2000).

Ces pores plus larges se désaturent très rapidement (Xu et al., 2008). Dès que l’air pénètre en leur sein, le rayon de courbure de la bulle d’air va croître pour atteindre une courbure amenant à la pression d’équilibre. L’eau est alors tirée dans le reste du matériau par le champ de pression à une vitesse capillaire v_c afin rééquilibrer les ménisques des pores les plus fins et d’y diminuer la pression (Figure 1-17 De t_1 à t_2 : un rééquilibrage capillaire est observé dans le cercle blanc). Ce phénomène se produit en quelques microsecondes pour des pores de tailles micrométriques. Il se propage même au cœur de tout l’échantillon poreux, car les différences de pression amènent un flux d’eau régi par la loi de Darcy (présentée en 1.2.2.1) dans le matériau. Les grands pores sont en partie désaturés (Figure 1-17 De t_3 à t_4 , un second équilibre vide très vite un pore), et l’eau restant se place dans les coins et arrêtes pour garder un transfert d’eau vers la surface de l’échantillon (Figure 1-17 t_4), Cet effet se propage au sein de la matrice poreuse. Le retrait de l’eau continue au cœur de l’échantillon de cette façon, par une succession de pénétration de doigts d’airs qui peuvent se refermer sur eux même afin de toujours équilibrer le champ de pression induit par les nombreux ménisques formés.

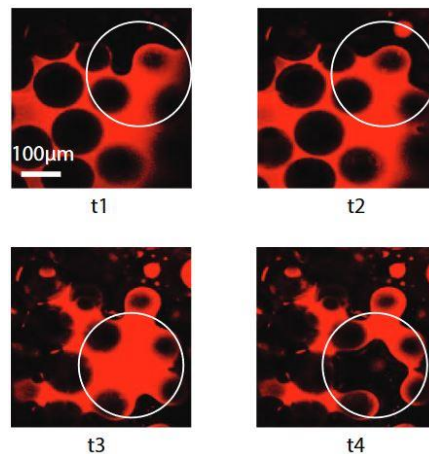


Figure 1-17 : Images confocales de l’équilibrage capillaire durant le séchage d’un assemblage de billes. Le fluide apparaît rouge grâce à un agent de contraste et les billes en noir. $t_1 < t_2 < t_3 < t_4$. (Keita, 2014).

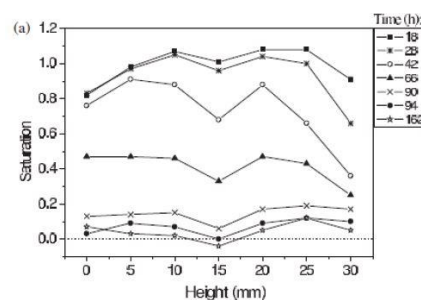


Figure 1-18 : Profil d’eau par gamma densimétrie dans un empilement de billes de verres hydrophiles initialement saturées en eau.

Les profils de teneur en eau par relaxation RMN ^1H ou par gamma densimétrie de différents matériaux poreux au cours du séchage montrent que le taux de saturation en

Chapitre 1 – Etat de l’art

eau du matériau baisse de façon homogène (Shahidzadeh-Bonn et al., 2007) comme présenté en Figure 1-18.

Ces rééquilibrages présentent un transport important de la phase liquide vers les parois d’un matériau poreux. Ce phénomène est étudié pour le transport d’espèces en solution au cours du séchage, qui se concentrent principalement vers les parois du matériau (Keita et al., 2013). Ce phénomène perdure tant que la vitesse capillaire v_c est supérieure à la vitesse d’évaporation, c’est à dire tant que l’écoulement au sein du matériau de la phase liquide continue permet de compenser l’évaporation en surface. Cette vitesse est obtenue par la loi de Darcy où la surface S est la surface occupée par le liquide diminue à l’échelle des minces canaux d’approvisionnement : $\varphi * S$.

$$\varphi v_c \gg v_e \quad \text{Eq. 1-38}$$

Tant que cette équation est vérifiée, la vitesse d’évaporation est constante. Comme dans le cas du tube à section carrée, cette vitesse d’évaporation dépend de la surface liquide en contact avec l’extérieur. Cette surface dépend de la porosité du matériau et du ratio de pores plus fins qui drainent l’eau vers la paroi. Il est généralement considéré que toute la paroi est imbibée par ces canaux, pour une dimension de pores inférieur à la couche δ de l’évaporation. Enfin, la chute de la saturation provoque une chute de cette vitesse d’approvisionnement capillaire.

1.3.3.4 – 2nd régime : Chute de la vitesse de séchage (FRP)

Lorsque la condition précédente n’est plus remplie, l’évaporation est plus rapide que le rééquilibrage capillaire. Le séchage entre dans son second régime appelé « Falling-Rate Period ».

$v_c \ll v_e$: Une fois le premier régime fini, la vitesse de séchage n’est plus constante, et décroît fortement. Les nombreux canaux d’eau reliaient la phase continue de liquide à la surface (Voir Figure du tube carré). Une fois que toute l’eau dans des zones de pression faible a été drainée, ces canaux commencent à s’évaporer eux-mêmes. L’eau n’est alors plus directement connectée à la surface. Ne pouvant plus être réapprovisionnée, l’eau en surface sèche. Un front sec apparaît alors sous la surface libre et progresse vers le cœur du milieu poreux (Thiery et al., 2017) et l’eau s’évapore au niveau de ce front sec. La phase gazeuse dans le matériau étant à l’origine saturée en vapeur d’eau, la vitesse de ce front sec est liée à la vitesse de diffusion de la phase gazeuse dans le matériau vers l’extérieur. Plus le front sec progresse, plus la vapeur d’eau doit diffuser sur une distance z^* importante :

$$v_e = D^* * \frac{\rho_{sat} - \rho_{vap}}{\rho_e(\delta + z^*)} \quad \text{Eq. 1-39}$$

Avec D^* le coefficient de diffusion de la vapeur d’eau dans le matériau poreux, dépendant donc de la perméabilité (combinaison de tortuosité et de porosité) de ce dernier (Coussot, 2000). La vitesse diminue donc comme indiquée sur la Figure 1-15.

1.3.3.5 – Effet de la gravité

Les différents cas présentés précédemment considèrent que la gravité est négligeable devant les pressions capillaires mises en jeu pendant le séchage (Nombre de Bond $B_0 \ll 1$). Cela est vrai pour des séchages sur des volumes faibles. Lorsqu’un séchage a lieu par une face supérieure d’un matériau imbibé profondément (comme un sol), la pression dépend alors de la saturation φ et également de la hauteur z et s’écrit $P_c(\varphi) + \rho_w g z$ au niveau des ménisques. Les forces capillaires peuvent alors ne plus être suffisantes pour drainer l’eau à une profondeur importante, et provoquent un décrochage des canaux alors que la désaturation n’a pas atteint tout l’échantillon. Il apparaît alors 3 zones de séchage dans l’échantillon :

- Une région sèche entre la surface libre et le front sec
- Une région contenant un réseau de films liquides connectés qui s’étend du front dit de percolation au front sec
- Une région saturée en liquide qui s’étend du fond de l’échantillon jusqu’au front de percolation.

Durant le séchage, l’air envahit la région saturée en eau, et l’eau s’écoule dans la zone contenant les films d’eau de façon analogue au premier régime de séchage. Ces fronts sèchent par évaporation et finissent par s’évaporer par diffusion lorsque la pression dans la région la plus basse devient trop importante. L’étendue de cette région peut être importante et peut influencer sur la durée des différents régimes de séchage (Prat, 2007; Yiotis et al., 2006)

1.4– Synthèse de matériaux polymères à double porosité contrôlée

1.4.1 – Approches de synthèse de polymères poreux

Le domaine de recherche s’intéressant à la synthèse de polymères poreux à géométrie contrôlée a connu un intérêt florissant durant ces dernières décennies. Ces matériaux sont notamment utilisés dans des domaines comme l’ingénierie civile (Boutin et al., 1998) ou la chromatographie (Lav et al., 2010), et la compatibilité biologique de certains d’entre eux les rendent idéaux comme réseaux poreux pour l’ingénierie tissulaire (Santerre et al., 2005; Yang et al., 2004), ou comme supports pour la délivrance de médicaments (Nair and Laurencin, 2007) par exemple. La formation d’un ou plusieurs niveaux de porosité est rendue possible à différentes échelles, allant de plusieurs centaines de micromètres jusqu’à quelques nanomètres. Les études dans ce domaine se portent désormais sur le contrôle et la stabilité de la structure poreuse. Plusieurs méthodes de synthèse ont été décrites récemment dans la littérature pour former des polymères présentant des distributions mono- ou même bimodales de taille de pore, et ce

Chapitre 1 – Etat de l’art

dans une gamme de taille permettant des transferts de fluide aisés. L’inter-connectivité des deux réseaux poreux peut être contrôlée par le choix de la méthode de synthèse :

Séparation de phase induite thermiquement (TIPS)

La séparation de phase induite par une variation de température, très populaire dans l’étude des diagrammes de phase des différents polymères, permet la synthèse de réseaux tridimensionnels poreux interconnectés (Conoscenti et al., 2017). Cette méthode se base sur une baisse importante de température permettant la démixtion du mélange en un système multiphasique, liquide-liquide ou solide-liquide. Une des phases obtenues est alors très concentrée en polymère, et l’autre phase très pauvre en polymère. L’extraction d’un solvant est alors pratiquée par sublimation. Cette stratégie est polyvalente, aisément ajustable et adaptable à une grande variété de polymères. Les nombreuses conditions de séparations permettent d’obtenir des morphologies très poreuses (à 85 ou 90% de pores (Ly et al., 2016), présentés en Figure 1-19) allant de pores ouverts (Poupart et al., 2017) ou fermés à des structures fibreuses ou membranaires (He et al., 2009; Yang et al., 2004), et avec des polymères de différentes natures comme l’acide poly(L-lactique) (PLLA) (Ruggiero et al., 2015), le polyuréthane (Jing et al., 2014) ou la polycaprolactone (PCL) (Salerno and Domingo, 2015).

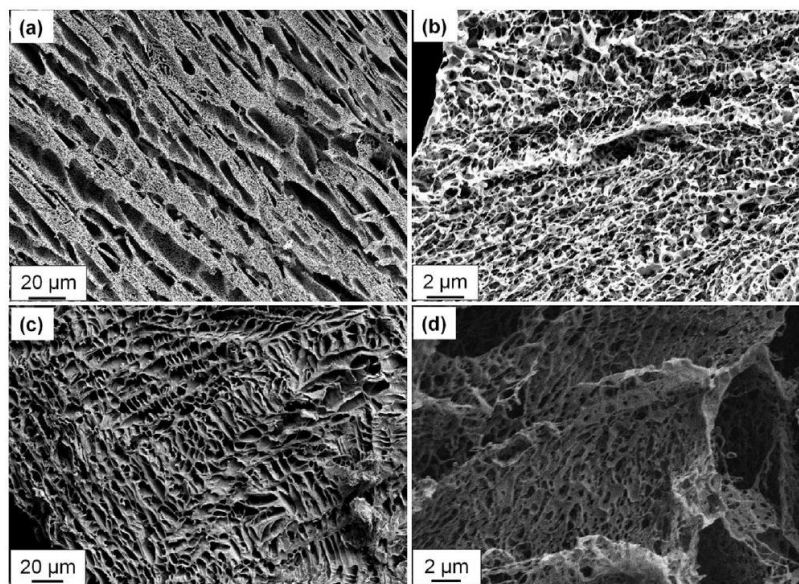


Figure 1-19 : Clichés MEB de PHEMA poreux préparé par TIPS avec 2,5% (wt/vol) de polymère. (a et b) refroidissement à -80°C ou à (c et d) -196°C (Ly et al., 2016).

Des matériaux biporeux ont pu être synthétisés à l’aide d’un mélange de co-solvants miscibles, par exemple par Ly et al. (Ly et al., 2016) à l’aide d’un mélange d’eau et de 1,4-dioxane pour solubiliser des chaînes de PHEMA, donnant des tailles de pores dans une gamme 1-10 µm pour les plus larges et de 40 à 800 nm pour les plus étroits. Il est néanmoins difficile de trouver des solvants adéquats pour des polymères de natures chimiques différentes, et les distributions de tailles de pores sont très larges.

Emulsions hautement concentrées (HIPes)

Les émulsions riches en phase interne ou discontinue sont largement utilisées dans les cosmétiques, la récupération de pétrole ou l’industrie agroalimentaire (Cameron, 2005; Cameron and Sherrington, 1996), mais le concept a été adapté à la formation de matériaux hautement poreux. La fraction volumique de la phase dite interne de l’émulsion, en général une phase aqueuse, est supérieure à 74% vol, espace occupé par un empilement parfait de sphères. Les gouttelettes déformables de la phase interne peuvent atteindre jusqu’à 90% du volume total de l’émulsion (Kovačič et al., 2007), et définissent la forme des pores obtenus. L’autre phase, formant un réseau continu autour des gouttelettes, contient alors un mélange de monomères, d’amorceur de polymérisation et parfois de solvant. Après la polymérisation, la phase continue est séchée. La phase aqueuse peut être extraite si les contacts entre les gouttelettes ont créé des ouvertures connectant les pores larges, ou si un réseau poreux plus fin a été formé au sein de la phase solide par séparation de phase du solvant organique durant la polymérisation des monomères, comme présenté en Figure 1-20.

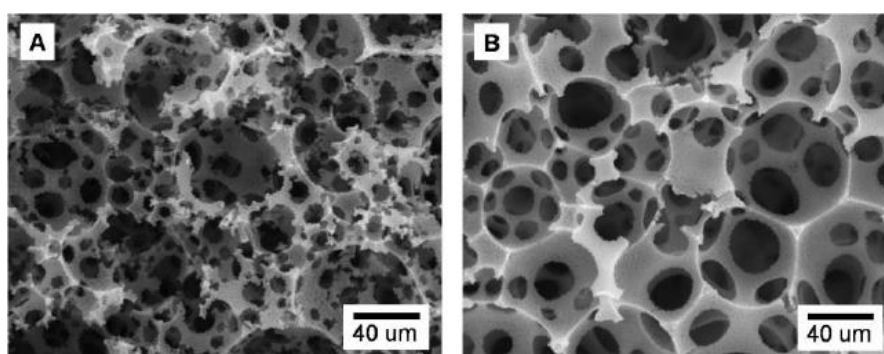


Figure 1-20 : Clichés MEB de polyHIPE préparés en présence de 90% vol de phase aqueuse, et un mélange 70/30 DVB/VBC en proportions molaires, toluène, avec 20% massique de surfactants (Saiwan et al., 2014)

Cette porosité élevée obtenue via cette stratégie propose néanmoins des surfaces spécifiques relativement faibles si la phase solide est dense. Cette dernière peut être drastiquement augmentée par hyper-réticulation des chaînes polymères de la phase continue (Mezhoud et al., 2018; Schwab et al., 2009). Néanmoins, les matériaux obtenus par HIPE possèdent certaines limites inhérentes à la stratégie de synthèse (Silverstein, 2014) : ils ont une faible connectivité et surtout ne font preuve que d’une très faible résistance mécanique lors du passage de liquides. Néanmoins, l’ajout de nanoparticules dans l’émulsion de départ de manière à améliorer la résistance mécanique représente un axe de recherche intéressant de manière à accroître le potentiel de ces matériaux (Xu et al., 2016).

Electrofilage

Cette technique permet la formation de membranes composées de réseaux de nanofibres issues de polymères naturels ou synthétiques. Ces membranes présentent une porosité très élevée, une large gamme de tailles de pores et une surface spécifique importante, avec des fibres pouvant aller de quelques microns d’épaisseur à 10 nm (Figure 1-21). Le principe de l’électrofilage (ou electrospinning) est relativement simple. Une solution de

Chapitre 1 – Etat de l’art

polymère est injectée afin de former une goutte, retenue sur la pointe d’une aiguille grâce à sa tension de surface. Une différence de potentiel intense est générée entre l’aiguille et un écran appelé collecteur. Cette tension va propulser la gouttelette chargée à très haute vitesse vers le collecteur, et durant ce trajet, le solvant s’évapore et les polymères forment ainsi des fibres minces (Villarreal-Gómez et al., 2016). L’utilisation d’un collecteur tournant permet une meilleure orientation des fibres les unes par rapport aux autres.

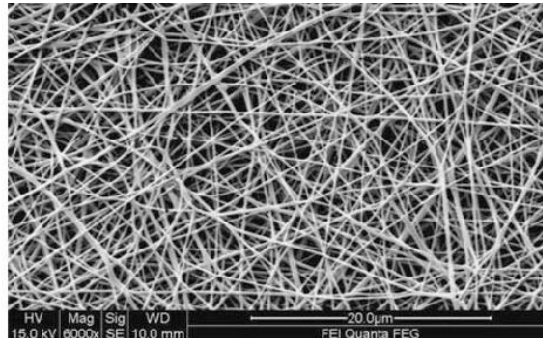


Figure 1-21 : Cliché MEB de nanofibres de PEO.

De nombreux paramètres de l’appareillage (tension, vitesse de formation de la goutte, distance du collecteur) ou de la solution de polymère injectée (viscosité, polarité, volatilité ou ratio volumique de solvant) permettent de changer la forme du mas obtenu. Ainsi, il est possible d’obtenir des fibres poreuses formant le mas, permettant ainsi la synthèse de matériaux à double niveau de porosité, comme obtenue par Han et al. (Han et al., 2005) à l’aide de triacétate de cellulose (CTA) solubilisé dans un mélange de chlorure de méthylène (MC) et d’éthanol (EtOH).

Les matériaux obtenus consistent en des membranes fines, adaptées à la filtration, mais il est difficile d’obtenir des matériaux massifs. De plus, la structure poreuse n’est plus aussi maîtrisée pour des fibres d’un diamètre fin, inférieur à 50 nm.

Moussage

Le procédé de moussage, ou Gas Foaming, génère une structure poreuse par expansion de gaz, comme le CO₂ ou le N₂. Une solution de gaz dissout dans un mélange de polymère(s) est établie sous haute pression de ce gaz. Des instabilités thermodynamiques sont ensuite enclenchées en diminuant cette pression. Les molécules de gaz dissoutes se regroupent en cluster afin de minimiser leur énergie libre, formant ainsi des bulles isolées, attirant par diffusion les molécules dissoutes autour. Les particules de polymère forment ainsi un réseau solide. La forme du réseau dépend ainsi du gaz dissout (de la vitesse de nucléation de celui-ci, et de la vitesse de diffusion des molécules à travers le polymère), et de la pression appliquée ainsi que de la température, comme présenté en Figure 1-22.

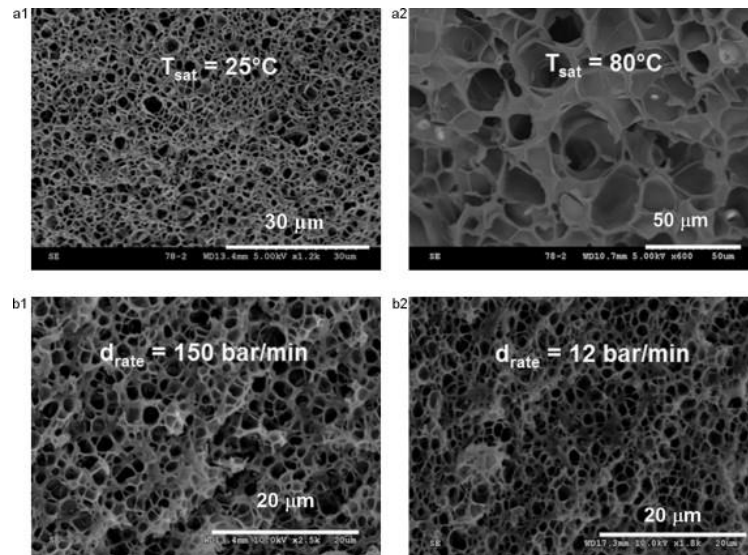


Figure 1-22 : Morphologie de mousses de PMMA obtenues par moussage à pression fixée (a1 et a2) de 60 bar/min ou (b1 et b2) à température fixée de 40°C (Ruiz et al., 2011).

Malgré l'intérêt de cette approche qui réduit considérablement la quantité de solvants pour obtenir des pores larges de manière contrôlée, la structure poreuse reste relativement fermée, et ne peut apporter qu'une gamme de taille unique si elle n'est pas combinée à une autre méthode. L'ajout de particules, comme par exemple des particules de sels (NaCl par exemple), tout simplement dissolvables dans de l'eau, permet ainsi d'ajouter un second niveau de porosité parfaitement contrôlé (Ruiz et al., 2011).

Une autre méthode consiste à injecter des bulles directement dans une solution de monomères ou de polymères (Mouquet et al., 2019), mais connecter les bulles en maîtrisant les phénomènes de coalescence nécessite souvent l'utilisation de tensioactifs pour stabiliser celles-ci. Ce tensioactif additionné au mélange de départ se place en surface des pores et modifie ainsi le caractère hydrophile du matériau.

1.4.2 – Approche « double porogène »

Ces nombreuses méthodes permettent d'obtenir rapidement, généralement en une étape des matériaux poreux présentant une double porosité. Néanmoins, la résistance mécanique de ces matériaux est généralement faible, et il est difficile d'obtenir des monolithes de taille importante (de dimensions supérieures au centimètre) sans fractures. L'approche suivante combine deux méthodes simples d'obtention de pores, et a le mérite d'être très facilement ajustable sur de nombreux paramètres. Un monomère, ou une combinaison de co-monomères, et un amorceur de polymérisation sont solubilisés dans un solvant, appelé solvant porogène. Lors de la polymérisation, une séparation de phase (ou démixtion) se produit entre le polymère solide nouvellement formé et le solvant. Un matériau massif possédant un réseau poreux homogène de faible taille est alors créé. Cette méthode est utilisée en combinaison de la lixiviation de particules solides. La solution homogène est mélangée avec des particules, ou injecté dans une matrice poreuse d'un matériau, appelé porogène solide. Après la polymérisation et l'obtention d'un premier réseau poreux, les particules sont dissoutes, comme indiqué sur le schéma

Chapitre 1 – Etat de l’art

ci-dessous. Le matériau obtenu présente alors une structure poreuse dont la taille de pore est issue de l’extraction du solvant porogène, et cette structure forme un second niveau de porosité, de taille plus importante, constitué par les cavités laissées après lixiviation des particules de sel ou du matériau porogène solide. (voir Figure 1-23).

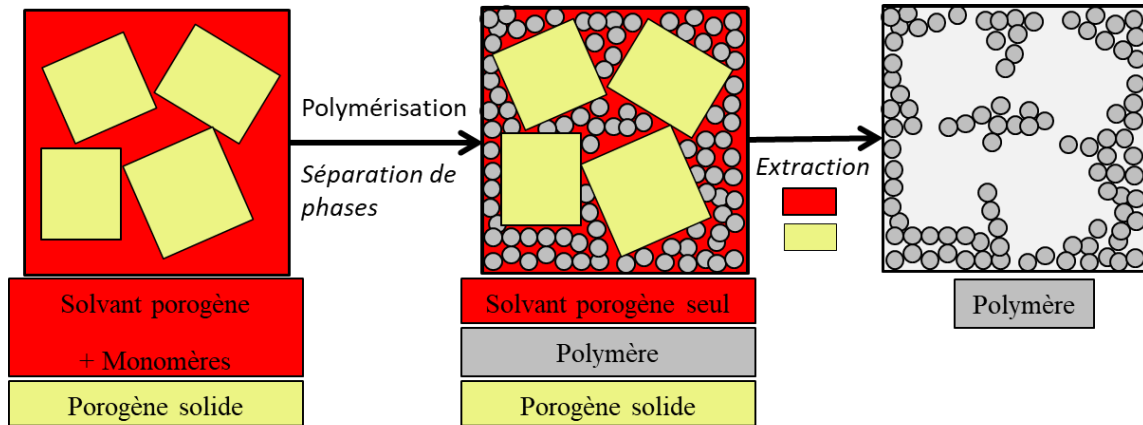


Figure 1-23 : Schéma de l'approche double porogène pour l'obtention d'un matériau polymère à double porosité.

1.4.3 – Optimisation du procédé

Cette approche a fait l'étude d'un travail de recherche (Ly, 2015) dans notre équipe pour l'utilisation d'un monomère biocompatible, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (HEMA), combiné avec un agent réticulant associé : le diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA). Dans ce travail de recherche, les effets de plusieurs paramètres ont été examinés par porosimétrie à intrusion de mercure :

- La méthode de polymérisation
- Le choix du solvant porogène
- Le ratio massique de co-monomères / solvant
- Le ratio molaire entre co-monomères
- Le choix du porogène solide

Chacun de ces paramètres permet de modifier de manière significative la taille, la forme et la disposition de l'un ou l'autre des deux niveaux de porosité de manière indépendante. La proportion volumique d'un niveau de pore par rapport à l'autre peut aussi être contrôlée indépendamment. Les modifications sur la porosité la plus fine, issue du solvant porogène, sont étudiées sans ajouter de particules solides.

• Méthode de polymérisation

Au vu de la nature du mélange, une polymérisation radicalaire libre est choisie. Deux méthodes sont proposées pour enclencher cette polymérisation : l'utilisation d'amorceurs thermiques, tel que l'Azobisisobutyronitrile (AIBN), ou photochimiques, tel

que la 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone (DMPA), est étudiée pour obtenir des monolithes poreux par séparation de phase durant la polymérisation. Une polymérisation enclenchée thermiquement par l’utilisation d’AIBN a l’avantage d’être homogène dans l’échantillon, même en présence de particules solides. A 65 °C, le temps de demi-vie du radical isobutyronitrile issu de la décomposition de ce composé est égal à 10h, ce qui laisse le temps au mélange de s’équilibrer en température. Augmenter la température vers 70 °C augmente drastiquement l’évaporation des solvants porogènes choisis, dont les températures d’évaporation sont comprises entre 70 et 80 °C pour les différents alcools, ce qui a pour effet de diminuer fortement le volume poreux et la taille des pores durant la synthèse. Cette méthode donne des gammes très larges de taille de pore. Un amorceur photochimique sera préféré, comme vu en Figure 1-24, apportant une distribution très fine de la taille de pores dans le matériau, et permettant une polymérisation rapide, en moins de 2 heures. Néanmoins afin de rester homogène, l’épaisseur du mélange ne doit pas être trop large, et le choix des particules solides porogènes est limité aux particules transparentes à la longueur d’onde d’activation de l’initiateur. C’est le cas du sel NaCl ou des billes de polystyrène pour l’utilisation du DMPA, ou 2,2-Diméthoxy-2-phénylacétophénone, à 365 nm.

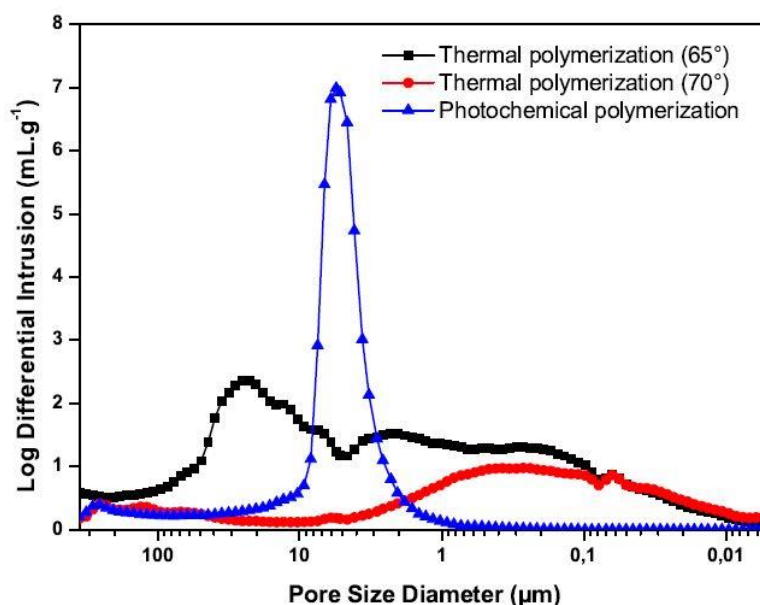


Figure 1-24 : Profils poreux obtenus par PIM de matrices monoporeuses de PHEMA en fonction de l'amorceur de polymérisation. Le mélange de polymérisation est constitué d'un mélange HEMA/EGDMA : 70/30% mol. en présence de 85% vol. d'*i*-PrOH.

• Choix du solvant porogène

Différents solvants ont été choisis pour étudier l'influence de leur nature sur la porosité du matériau polymère résultant, comme mis en avant en Figure 1-25. Ces divers solvants porogènes, tous des alcools, sont bien entendu tous miscibles avec le mélange de monomère avant la polymérisation. Ils se distinguent par la longueur de leur chaîne carbonée. Plus la chaîne carbonée de l'alcool est longue et plus le caractère hydrophile du

Chapitre 1 – Etat de l’art

solvant diminue. De la chaîne la plus courte à la plus longue : Le méthanol (MeOH), l’éthanol (EtOH), le *n*-propanol (*n*-PrOH), l’*i*-propanol (*i*-PrOH), le cyclohexanol (CyOH) et le 1-dodécanol (DOH) sont utilisés ici. Comme attendu, l’augmentation de la longueur de chaîne et donc de l’hydrophobie du solvant est corrélée avec l’augmentation de la taille moyenne des pores. Le choix du solvant permet donc de modifier la gamme de taille du réseau poreux pour un ratio volumique équivalent en solvant porogène. Le choix de l’*i*-propanol apporte un compromis intéressant entre une distribution fine de la taille des pores et une taille de pore équilibré, de quelques centaines de nanomètres, pour ce ratio de solvant, éloignée de la taille des particules choisies comme agent porogène des plus grands pores (cf. Figure 1-23).

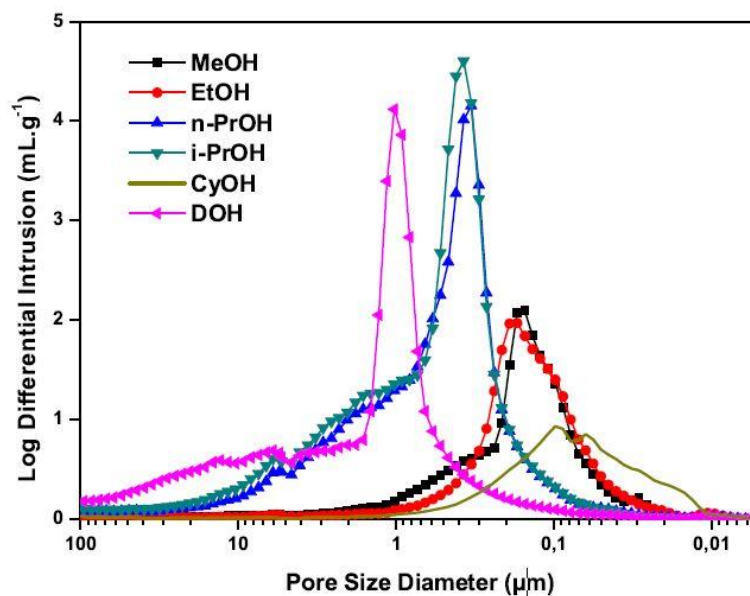


Figure 1-25 : Profils poreux obtenus par PIM de matrices monoporeuses de PHEMA en fonction de la nature du solvant. Le mélange de polymérisation est constitué d’un mélange HEMA/EGDMA : 70/30% mol en présence de 80% vol. du solvant porogène.

- **Rapport volumique solvant porogène/co-monomères**

Les structures poreuses ouvertes ne peuvent être préparées que pour un rapport volumique en solvant porogène supérieur à une certaine limite (dépendant du solvant et de la taille des pores ainsi obtenus) (Okay, 2000). Le rapport volumique de éthanol/co-monomères a été varié de 90/10 à 60/40 % vol. et les distributions de tailles de pores sont présentées sur la Figure 1-26. Une augmentation remarquable de la taille moyenne des pores est observée avec l’augmentation du rapport volumique en solvant porogène. Pour des faibles concentrations en alcool dans le milieu de polymérisation initial, le volume poreux total obtenu est bien plus faible que celui théoriquement attendu. Une hypothèse possible à cet écart important consiste à suspecter la formation de pores clos, isolés au sein du réseau poreux envahi par le mercure.

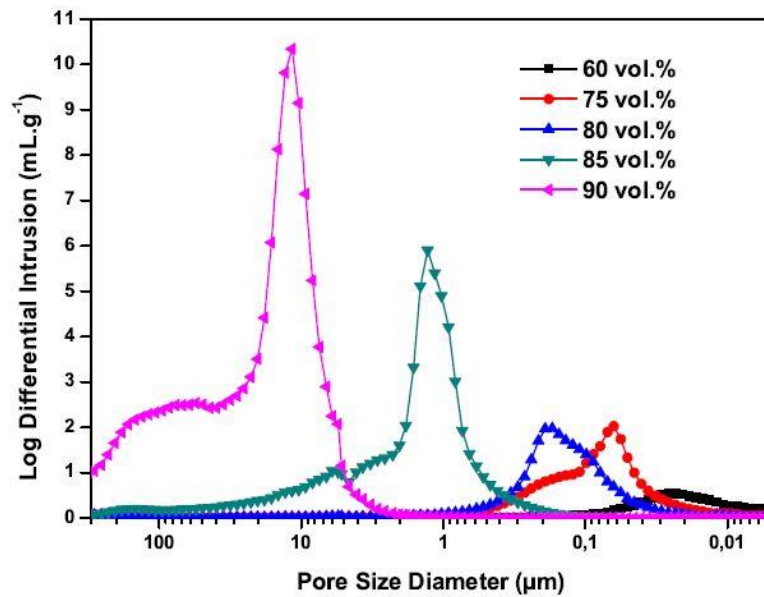


Figure 1-26 : Profils poreux obtenus par PIM de matrices monoporeuses de PHEMA en fonction du rapport volumique en solvant (EtOH). Le mélange de polymérisation est constitué d’un mélange HEMA/EGDMA : 70/30%mol.

- **Rapport molaire des co-monomères**

Les structures poreuses ne peuvent être préparées que pour une quantité d’agent réticulant minimale, permettant une cohésion chimique et mécanique de la structure (Okay, 2000). La nature de l’agent réticulant pouvant aisément changer la nature du réseau polymère résultant, l’agent réticulant choisi possède une structure chimique très proche du monomère fonctionnel hydrophile, et une chaîne carbonée courte entre ses deux sites de polymérisation. Dans le cas du mélange HEMA/EGDMA présenté en Figure 1-27, en dessous de 10% mol en agent réticulant, la structure du matériau est mécaniquement instable lorsque mélangé à un volume élevé de solvant. Le faible volume de pores détecté par intrusion de mercure sous 30% mol. indique que le réseau poreux n’est pas continu, et donc que certains pores sont inaccessibles.

D’autres agents réticulants, qui présentent une chaîne plus longue entre les deux fonctions méthacrylates polymérisables, ont été utilisés à la place de l’EGDMA (Arima et al., 1995; Mezhoud, 2018).,Ainsi, le diméthacrylate de poly(éthylène glycol) (PEGDMA) Permet de diminuer le module élastique du matériau obtenu. La structure poreuse s’effondre alors sur elle-même du fait de l’élasticité du matériau, ne permettant plus une mesure pertinente de la taille des pores dans le solide résultant.

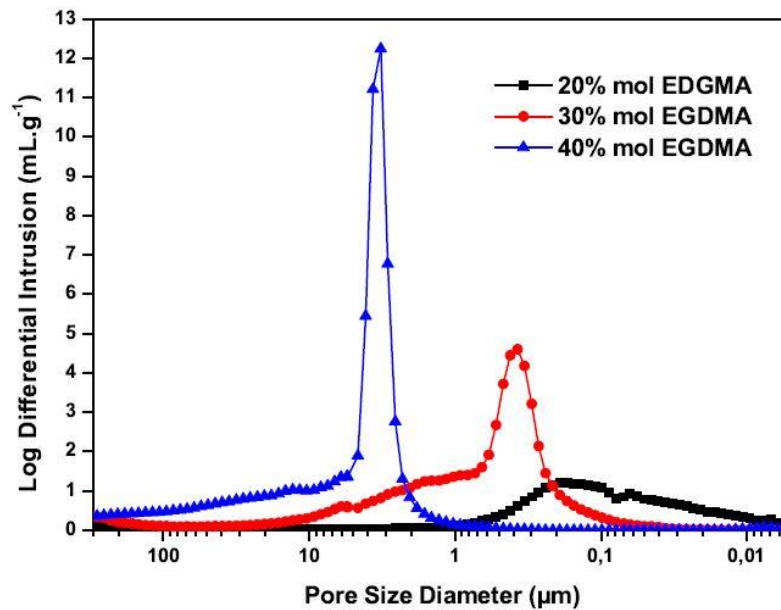


Figure 1-27 : Profils poreux obtenus par PIM de matrices monoporeuses de PHEMA en fonction du rapport molaire en agent réticulant. Le rapport volumique comonomères/*i*-PrOH est fixé à 20/80 %vol.

- **Choix du porogène solide**

La forme des pores larges, appelés « macropores » dépend du choix des particules solides dont ils constituent l’empreinte. Le choix se porte donc d’abord sur la forme de ces particules. L’utilisation de billes de PMMA permet ainsi l’obtention de pores sphériques de taille bien contrôlée alors que l’utilisation de grains de NaCl tamisés de manière à contrôler la taille des pores, permet celle de pores plus géométriques de type cubiques en général. Ces pores peuvent être isolés lorsque ces particules sont juste empilées, ou connectés par des ouvertures lorsque les particules ont été frittées au préalable à la polymérisation. Afin de connecter les différentes particules, un frittage est réalisé pour obtenir un gabarit poreux en trois dimensions de particules soudées les unes aux autres. Ce frittage dépend de la nature des particules, et le type de frittage permet de modifier la forme du gabarit ainsi obtenu. Cet effet sera également étudié dans le Chapitre V.

Tous ces paramètres permettent ainsi de contrôler la dimension et l’organisation des réseaux poreux interconnectés, offrant ainsi des matériaux proposant une porosité bimodale contrôlable et adaptable indépendamment l’une de l’autre.

1.4.4 – Modification de l’hydrophilie

Il est bien évidemment possible de modifier l’hydrophilie du matériau obtenu en faisant varier la nature chimique des monomères constitutifs du réseau poreux, ou bien en fonctionnalisant le solide poreux post-polymérisation, à condition bien entendu que celui-ci présente des groupements réactifs (Dimitriou et al., 2011; Erbil et al., 2003; Hu et al., 2006). Par exemple, une fonctionnalisation du PHEMA massif permet de positionner à la surface des pores des fonctions sensibles à la chimie « click » pour des applications biomédicales (Le Droumaguet et al., 2014). Le monomère HEMA présenté ci-dessus étant

naturellement assez hydrophile, il est intéressant, dans le cadre de cette thèse, d’augmenter le caractère hydrophobe des réseaux obtenus de manière à réguler ou complètement arrêter la diffusion d’eau dans leur structure poreuse. Des matrices sont ainsi rendues super-hydrophobes pour permettre la filtration de mélanges eau-huile (Zhang et al., 2017).

L’eugénol, composé d’origine naturelle extrait du clou de girofle, possède un certain caractère hydrophobe de par la présence dans sa structure chimique d’un cycle aromatique. Il présente qui plus est des propriétés antibactériennes mais peut surtout être facilement modifié chimiquement pour y introduire un motif méthacrylate polymérisable. (Deng et al., 2015; Rojo et al., 2006) Il sera donc utilisé par la suite en conjonction avec le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle pour faire varier le caractère hydrophile/hydrophobe des matériaux polymères résultants.

1.5- Objectifs de la thèse

Au cours de ce chapitre, nous avons tout d’abord observé un large panel d’application pour les matériaux à structure multi-échelles, dans le domaine de la construction durable et efficiente puis également dans de nombreuses applications de pointes. Les caractéristiques de ces matériaux très complexes sont souvent obtenues par des méthodes empiriques, il est alors difficile d’optimiser leurs propriétés. Le concept même de porosité apporte de nombreux cas d’études par exemple, avec des porosités ouvertes ou fermés, tortueuses et présentant de larges gammes de taille. Avant de pouvoir mieux comprendre les mécanismes de transfert au sein de ces structures multi-échelle, nous avons décidé de nous concentrer sur des structures plus simples, disposant de deux niveaux distincts de porosité ouverte. Les transferts de fluide au sein de ces structures biporeuses représentent déjà un enjeu dans plusieurs domaines d’applications comme les sols fracturés ou la bio-ingénierie.

Le moteur de l’absorption spontanée de liquides dans des matériaux poreux, l’imbibition, est bien connu dans le cas de structures modèles présentant une porosité uniforme, comme des tubes. Même dans ce cas, le comportement varie selon les forces dominantes s’opposant à la capillarité durant l’ascension du fluide. L’application à des matériaux simples comme du sol ou des empilements de grain requiert l’utilisation de paramètres macroscopiques servant à décrire le matériau tels que la perméabilité qui sont prédits de façon empirique et sont rarement adaptable à d’autres structures. De plus, ces modèles sont souvent limités à des matériaux homogènes, présentant une taille équivalente de pores.

Les connaissances actuelles sur le séchage de matériaux poreux présentent les mêmes forces et limitations. Les forces motrices sont très bien comprises, permettant l’étude de structures simples, et des modèles macroscopiques permettent relativement bien de prédire la désaturation globale d’un matériau connu. Néanmoins, certaines méthodes d’observations ont mis en lumière des mécanismes complexes en jeu dans des architectures comme des empilements de grains ou des structures avec plusieurs tailles

Chapitre 1 – Etat de l’art

de pores : des rééquilibrages des pressions capillaires, par drainage très rapide, interviennent dans la structure lorsque l’eau forme un réseau continu, même partiellement désaturé.

Les objectifs de cette thèse sont alors de mieux comprendre les mécanismes d’imbibition et de séchage dans le cas de structures présentant différentes tailles de pores intriquées. Le choix de l’élaboration de structures modèles à double porosité contrôlée s’est porté sur les matériaux polymères, qui excellent pour être facilement ajustables sur de nombreux paramètres, comme présenté en fin de ce chapitre. Nous présenterons dans chaque chapitre la synthèse des matériaux, et nous caractériserons les architectures obtenues, avant de présenter les transferts de fluide au sein de ces structures poreuses. Les propriétés de transfert seront tout d’abord étudiées dans une matrice monoporeuse de référence, présentant une porosité fine et ouverte. Ensuite, une seconde gamme de pore, plus large, sera introduite dans cette matrice, et se présentera sous différentes structures. Ces pores larges auront différentes formes, et seront tout d’abord dispersés au sein de la matrice de pores fins. Ensuite, nous augmenterons la fraction volumique de ces pores jusqu’à les connecter en un réseau ouvert. Nous étudierons les interactions entre ces réseaux durant leur imbibition et leur séchage, afin de déterminer si ces réseaux sont en compétition ou présentent des synergies, et dans quelles conditions. Pour cela, différentes méthodes d’observation seront utilisées à l’échelle macroscopique et également microscopique, notamment avec la relaxation RMN du proton, et seront détaillés dans le chapitre suivant.

1.6– Références

- Almeida, R.M., Gama, A., Vueva, Y., 2011. Bioactive sol–gel scaffolds with dual porosity for tissue engineering. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 57, 336–342. <https://doi.org/10.1007/s10971-009-2134-8>
- Arima, T., Hamada, T., McCabe, J.F., 1995. The Effects of Cross-linking Agents on Some Properties of HEMA-based Resins. *J. Dent. Res.* 74, 1597–1601. <https://doi.org/10.1177/00220345950740091501>
- Arns, C., Knackstedt, M., Martys, N., 2005. Cross-property correlations and permeability estimation in sandstone. *Phys. Rev. E* 72, 046304. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.72.046304>
- Asdrubali, F., Ferracuti, B., Lombardi, L., Guattari, C., Evangelisti, L., Grazieschi, G., 2017. A review of structural, thermo-physical, acoustical, and environmental properties of wooden materials for building applications. *Build. Environ.* 114, 307–332. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2016.12.033>
- Baetens, R., Jelle, B.P., Thue, J.V., Tenpierik, M.J., Grynning, S., Uvsløkk, S., Gustavsen, A., 2010. Vacuum insulation panels for building applications: A review and beyond. *Energy Build.* 42, 147–172. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2009.09.005>
- Bai, M., Elsworth, D., Roegiers, J.-C., 1993. Modeling of naturally fractured reservoirs using deformation dependent flow mechanism. *Int. J. Rock Mech. Min. Sci. Geomech. Abstr.* 30, 1185–1191. [https://doi.org/10.1016/0148-9062\(93\)90092-R](https://doi.org/10.1016/0148-9062(93)90092-R)
- Banks, D., 2012. An introduction to thermogeology: ground source heating and cooling, 2nd ed. ed. John Wiley & Sons, Ltd, Hoboken, NJ.
- Bear, J., Bachmat, Y., 1991. Introduction to modeling of transport phenomena in porous media, Theory and applications of transport in porous media. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht ; Boston.
- Bernabé, Y., Li, M., Mainault, A., 2010. Permeability and pore connectivity: A new model based on network simulations. *J. Geophys. Res.* 115, B10203. <https://doi.org/10.1029/2010JB007444>
- Blair, S.C., Berge, P.A., Berryman, J.G., 1996. Using two-point correlation functions to characterize microgeometry and estimate permeabilities of sandstones and porous glass. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 101, 20359–20375. <https://doi.org/10.1029/96JB00879>
- Bosanquet, C.H., 1923. *LV. On the flow of liquids into capillary tubes.* Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci. 45, 525–531. <https://doi.org/10.1080/14786442308634144>
- Boutin, C., Royer, P., Auriault, J.L., 1998. Acoustic absorption of porous surfacing with dual porosity. *Int. J. Solids Struct.* 35, 4709–4737. [https://doi.org/10.1016/S0020-7683\(98\)00091-2](https://doi.org/10.1016/S0020-7683(98)00091-2)
- Cai, J., Yu, B., 2011. A Discussion of the Effect of Tortuosity on the Capillary Imbibition in Porous Media. *Transp. Porous Media* 89, 251–263. <https://doi.org/10.1007/s11242-011-9767-0>
- Cameron, N.R., 2005. High internal phase emulsion templating as a route to well-defined porous polymers. *Polymer* 46, 1439–1449. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.11.097>
- Cameron, N.R., Sherrington, D.C., 1996. High internal phase emulsions (HIPEs) — Structure, properties and use in polymer preparation, in: *Biopolymers Liquid Crystalline Polymers Phase Emulsion.* Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 163–214. https://doi.org/10.1007/3-540-60484-7_4

Chapitre 1 – Etat de l’art

- Cassie, A.B.D., Baxter, S., 1944. Wettability of porous surfaces. *Trans. Faraday Soc.* 40, 546. <https://doi.org/10.1039/tf9444000546>
- Cate, D.M., Adkins, J.A., Mettakoonpitak, J., Henry, C.S., 2015. Recent Developments in Paper-Based Microfluidic Devices. *Anal. Chem.* 87, 19–41. <https://doi.org/10.1021/ac503968p>
- Chang, S., Seo, J., Hong, S., Lee, D.-G., Kim, W., 2018. Dynamics of liquid imbibition through paper with intra-fibre pores. *J. Fluid Mech.* 845, 36–50. <https://doi.org/10.1017/jfm.2018.235>
- Chauvet, F., Duru, P., Geoffroy, S., Prat, M., 2009. Three Periods of Drying of a Single Square Capillary Tube. *Phys. Rev. Lett.* 103, 124502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.124502>
- Conoscenti, G., Carrubba, V.L., Brucato, V., 2017. A Versatile Technique to Produce Porous Polymeric Scaffolds: The Thermally Induced Phase Separation (TIPS) Method. *Arch. Chem. Res.* 01. <https://doi.org/10.21767/2572-4657.100012>
- Coussot, P., 2000. Scaling approach of the convective drying of a porous medium. *Eur. Phys. J. B-Condens. Matter Complex Syst.* 15, 557–566.
- Davis, M.E., 2002. Ordered porous materials for emerging applications. *Nature* 417, 813–821. <https://doi.org/10.1038/nature00785>
- Deng, J., Yang, B., Chen, C., Liang, J., 2015. Renewable Eugenol-Based Polymeric Oil-Absorbent Microspheres: Preparation and Oil Absorption Ability. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 3, 599–605. <https://doi.org/10.1021/sc500724e>
- Dimitriou, M.D., Zhou, Z., Yoo, H.-S., Killops, K.L., Finlay, J.A., Cone, G., Sundaram, H.S., Lynd, N.A., Barteau, K.P., Campos, L.M., Fischer, D.A., Callow, M.E., Callow, J.A., Ober, C.K., Hawker, C.J., Kramer, E.J., 2011. A General Approach to Controlling the Surface Composition of Poly(ethylene oxide)-Based Block Copolymers for Antifouling Coatings. *Langmuir* 27, 13762–13772. <https://doi.org/10.1021/la202509m>
- Eloukabi, H., Sghaier, N., Ben Nasrallah, S., Prat, M., 2013. Experimental study of the effect of sodium chloride on drying of porous media: The crusty–patchy efflorescence transition. *Int. J. Heat Mass Transf.* 56, 80–93. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.09.045>
- Erbil, H.Y., Demirel, A.L., Avci, Y., Mert, O., 2003. Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface. *Science* 299, 1377–1380. <https://doi.org/10.1126/science.1078365>
- Fries, N., Dreyer, M., 2009. Dimensionless scaling methods for capillary rise. *J. Colloid Interface Sci.* 338, 514–518. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.06.036>
- Fries, N., Dreyer, M., 2008a. The transition from inertial to viscous flow in capillary rise. *J. Colloid Interface Sci.* 327, 125–128. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.08.018>
- Fries, N., Dreyer, M., 2008b. An analytic solution of capillary rise restrained by gravity. *J. Colloid Interface Sci.* 320, 259–263. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.01.009>
- Gruener, S., Sadjadi, Z., Hermes, H.E., Kityk, A.V., Knorr, K., Egelhaaf, S.U., Rieger, H., Huber, P., 2012. Anomalous front broadening during spontaneous imbibition in a matrix with elongated pores. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 109, 10245–10250. <https://doi.org/10.1073/pnas.1119352109>
- Han, S.O., Son, W.K., Youk, J.H., Lee, T.S., Park, W.H., 2005. Ultrafine porous fibers electrospun from cellulose triacetate. *Mater. Lett.* 59, 2998–3001. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.05.003>
- He, L., Zhang, Y., Zeng, X., Quan, D., Liao, S., Zeng, Y., Lu, J., Ramakrishna, S., 2009. Fabrication and characterization of poly(l-lactic acid) 3D nanofibrous scaffolds with controlled architecture by liquid–liquid phase separation from a ternary

- polymer–solvent system. *Polymer* 50, 4128–4138. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.06.025>
- Hill, R., 1963. Elastic properties of reinforced solids: Some theoretical principles. *J. Mech. Phys. Solids* 11, 357–372. [https://doi.org/10.1016/0022-5096\(63\)90036-X](https://doi.org/10.1016/0022-5096(63)90036-X)
- Holmes, D.P., Brun, P.-T., Pandey, A., Protière, S., 2016. Rising beyond elastocapillarity. *Soft Matter* 12, 4886–4890. <https://doi.org/10.1039/C6SM00329J>
- Hu, M.-X., Yang, Q., Xu, Z.-K., 2006. Enhancing the hydrophilicity of polypropylene microporous membranes by the grafting of 2-hydroxyethyl methacrylate via a synergistic effect of photoinitiators. *J. Membr. Sci.* 285, 196–205. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.08.023>
- Jing, X., Mi, H.-Y., Salick, M.R., Cordie, T., Crone, W.C., Peng, X.-F., Turng, L.-S., 2014. Morphology, mechanical properties, and shape memory effects of poly(lactic acid)/ thermoplastic polyurethane blend scaffolds prepared by thermally induced phase separation. *J. Cell. Plast.* 50, 361–379. <https://doi.org/10.1177/0021955X14525959>
- Keita, E., 2014. Physique du séchage des sols et des matériaux de construction.
- Keita, E., Faure, P., Rodts, S., Coussot, P., 2013. MRI evidence for a receding-front effect in drying porous media. *Phys. Rev. E* 87, 062303. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.87.062303>
- Keita, E., Koehler, S.A., Faure, P., Weitz, D.A., Coussot, P., 2016. Drying kinetics driven by the shape of the air/water interface in a capillary channel. *Eur Phys J E* 10.
- Kolodzie, S., 1980. Analysis Of Pore Throat Size And Use Of The Waxman-Smits Equation To Determine Ooip In Spindle Field, Colorado, in: SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers, Dallas, Texas. <https://doi.org/10.2118/9382-MS>
- Kovačič, S., Štefanec, D., Krajnc, P., 2007. Highly Porous Open-Cellular Monoliths from 2-Hydroxyethyl Methacrylate Based High Internal Phase Emulsions (HIPEs): Preparation and Void Size Tuning. *Macromolecules* 40, 8056–8060. <https://doi.org/10.1021/ma071380c>
- Langlois, V., Trinh, V.H., Lusso, C., Perrot, C., Chateau, X., Khidas, Y., Pitois, O., 2018. Permeability of solid foam: Effect of pore connections. *Phys. Rev. E* 97, 053111. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.97.053111>
- Laplace, P.-S., 1806. Supplément au tome 10 du *Traité de mécanique céleste*, Oeuvres complètes.
- Lav, T.-X., Carbonnier, B., Guerrouache, M., Grande, D., 2010. Porous polystyrene-based monolithic materials templated by semi-interpenetrating polymer networks for capillary electrochromatography. *Polymer* 51, 5890–5894. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.10.032>
- Le Droumaguet, B., Lacombe, R., Ly, H.-B., Guerrouache, M., Carbonnier, B., Grande, D., 2014. Engineering functional doubly porous PHEMA-based materials. *Polymer* 55, 373–379. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.08.067>
- Lee, J., Suh, Y., Dubey, P.P., Barako, M.T., Won, Y., 2019. Capillary Wicking in Hierarchically Textured Copper Nanowire Arrays. *ACS Appl Mater Interfaces* 9.
- Levinson, R., Delp, Wm.W., Dickerhoff, D., Modera, M., 2000. Effects of airflow infiltration on the thermal performance of internally insulated ducts. *Energy Build.* 32, 345–354. [https://doi.org/10.1016/S0378-7788\(00\)00055-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7788(00)00055-4)
- Li, J., Zou, Y., Cheng, L., 2010. Experimental study on capillary pumping performance of porous wicks for loop heat pipe. *Exp. Therm. Fluid Sci.* 34, 1403–1408. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2010.06.016>

Chapitre 1 – Etat de l’art

- Li, Y., Fu, Z.-Y., Su, B.-L., 2012. Hierarchically Structured Porous Materials for Energy Conversion and Storage. *Adv. Funct. Mater.* 22, 4634–4667. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200591>
- Liou, W.W., Peng, Y., Parker, P.E., 2009. Analytical modeling of capillary flow in tubes of nonuniform cross section. *J. Colloid Interface Sci.* 333, 389–399. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.01.038>
- Lopez Penha, D.J., Stolz, S., Kuerten, J.G.M., Nordlund, M., Kuczaj, A.K., Geurts, B.J., 2012. Fully-developed conjugate heat transfer in porous media with uniform heating. *Int. J. Heat Fluid Flow* 38, 94–106. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatfluidflow.2012.08.007>
- Lucas, R., 1918. Ueber das Zeitgesetz des kapillaren Aufstiegs von Flüssigkeiten. *Kolloid-Z.* 23, 15–22. <https://doi.org/10.1007/BF01461107>
- Ly, H.B., 2015. Matériaux polymères fonctionnalisés à double porosité : conception et modélisation. Paris-Est.
- Ly, H.B., Le Droumaguet, B., Monchiet, V., Grande, D., 2016. Tailoring doubly porous poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-based materials via thermally induced phase separation. *Polymer* 86, 138–146. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.01.064>
- Margarinos, I., Nikolopoulos, N., Marengo, M., Antonini, C., Gavaises, M., 2014. VOF simulations of the contact angle dynamics during the drop spreading: Standard models and a new wetting force model. *Adv. Colloid Interface Sci.* 212, 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.07.004>
- Massey, B.S., 1986. Measures in science and engineering: their expression, relation, and interpretation, Mathematics and its applications. Statistics and operational research. E. Horwood ; Halsted Press, Chichester : New York.
- Mehrabian, H., Gao, P., Feng, J.J., 2011. Wicking flow through microchannels. *Phys Fluids* 14.
- Mezhoud, S., 2018. Microstructure et propriétés de transport de matériaux polymères à double porosité. Paris-Est.
- Mirzajanzadeh, M., Deshpande, V.S., Fleck, N.A., 2019. The swelling of cellulose foams due to liquid transport. *J. Mech. Phys. Solids* 103707. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2019.103707>
- Mouquet, A., Khidas, Y., Saison, T., Faou, J.-Y., Pitois, O., 2019. Well-controlled foam-based solid coatings. *Soft Matter* 15, 5084–5093. <https://doi.org/10.1039/C9SM00786E>
- Nair, L.S., Laurencin, C.T., 2007. Biodegradable polymers as biomaterials. *Prog. Polym. Sci.* 32, 762–798. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.05.017>
- Nield, D.A., Bejan, A., 2017. Convection in Porous Media. Springer International Publishing, Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-49562-0>
- Okay, O., 2000. Macroporous copolymer networks. *Prog. Polym. Sci.* 25, 711–779. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(00\)00015-0](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(00)00015-0)
- Omran, H., Ghaffarianhoseini, Ali, Ghaffarianhoseini, Amirhosein, Raahemifar, K., Tookey, J., 2016. Application of passive wall systems for improving the energy efficiency in buildings: A comprehensive review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 62, 1252–1269. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.010>
- Paterson, M.S., 1983. The equivalent channel model for permeability and resistivity in fluid-saturated rock—A re-appraisal. *Mech. Mater.* 2, 345–352. [https://doi.org/10.1016/0167-6636\(83\)90025-X](https://doi.org/10.1016/0167-6636(83)90025-X)

- Peuhkuri, R., Rode, C., Hansen, K.K., 2008. Non-isothermal moisture transport through insulation materials. *Build. Environ.* 43, 811–822. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2007.01.021>
- Poupart, R., Le Droumaguet, B., Guerrouache, M., Grande, D., Carbonnier, B., 2017. Gold nanoparticles immobilized on porous monoliths obtained from disulfide-based dimethacrylate: Application to supported catalysis. *Polymer* 126, 455–462. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.04.034>
- Prat, M., 2007. On the influence of pore shape, contact angle and film flows on drying of capillary porous media. *Int. J. Heat Mass Transf.* 50, 1455–1468. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2006.09.001>
- Quaranta, L., 2002. *Dictionnaire de physique expérimentale*. Éditions Pierron, Sarreguemines [France].
- Quéré, D., 1997. Inertial capillarity. *Europhys. Lett. EPL* 39, 533–538. <https://doi.org/10.1209/epl/i1997-00389-2>
- Rashidi, S., Esfahani, J.A., Karimi, N., 2018. Porous materials in building energy technologies—A review of the applications, modelling and experiments. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 91, 229–247. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.092>
- Ravi, S., Horner, D., Moghaddam, S., 2014. A novel method for characterization of liquid transport through micro-wicking arrays. *Microfluid. Nanofluidics* 17, 349–357. <https://doi.org/10.1007/s10404-013-1301-y>
- Rajo, L., Vazquez, B., Parra, J., López Bravo, A., Deb, S., San Roman, J., 2006. From Natural Products to Polymeric Derivatives of “Eugenol”: A New Approach for Preparation of Dental Composites and Orthopedic Bone Cements. *Biomacromolecules* 7, 2751–2761. <https://doi.org/10.1021/bm0603241>
- Rott, N., 1990. Note on the History of the Reynolds Number. *Annu. Rev. Fluid Mech.* 22, 1–12. <https://doi.org/10.1146/annurev.fl.22.010190.000245>
- Ruggiero, F., Netti, P.A., Torino, E., 2015. Experimental Investigation and Thermodynamic Assessment of Phase Equilibria in the PLLA/Dioxane/Water Ternary System for Applications in the Biomedical Field. *Langmuir* 31, 13003–13010. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02460>
- Ruiz, J.A.R., Pedros, M., Tallon, J.-M., Dumon, M., 2011. Micro and nano cellular amorphous polymers (PMMA, PS) in supercritical CO₂ assisted by nanostructured CO₂-philic block copolymers – One step foaming process. *J. Supercrit. Fluids* 58, 168–176. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.04.022>
- Sadjadi, Z., Jung, M., Seemann, R., Rieger, H., 2015. Meniscus Arrest during Capillary Rise in Asymmetric Microfluidic Pore Junctions 9.
- Saiwan, C., Muchan, P., deMontigny, D., Tontiwachwutikul, P., 2014. New Poly(Vinylbenzylchloride/Divinylbenzene) Adsorbent for Carbon Dioxide Adsorption. I. Synthesis and Parametric Study. *Energy Procedia* 63, 2312–2316. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.250>
- Salerno, A., Domingo, C., 2015. Pore structure properties of scaffolds constituted by aggregated microparticles of PCL and PCL-HA processed by phase separation. *J. Porous Mater.* 22, 425–435. <https://doi.org/10.1007/s10934-015-9911-2>
- Santerre, J.P., Woodhouse, K., Laroche, G., Labow, R.S., 2005. Understanding the biodegradation of polyurethanes: From classical implants to tissue engineering materials. *Biomaterials* 26, 7457–7470. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.05.079>

Chapitre 1 – Etat de l’art

- Schwab, M.G., Senkovska, I., Rose, M., Klein, N., Koch, M., Pahnke, J., Jonschker, G., Schmitz, B., Hirscher, M., Kaskel, S., 2009. High surface area polyHIPEs with hierarchical pore system. *Soft Matter* 5, 1055. <https://doi.org/10.1039/b815143a>
- Shahidzadeh-Bonn, N., Azouni, A., Coussot, P., 2007. Effect of wetting properties on the kinetics of drying of porous media. *J. Phys. Condens. Matter* 19, 112101. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/11/112101>
- Shamey, R., Zhao, X., 2014. Dye transport in fluid systems, in: *Modelling, Simulation and Control of the Dyeing Process*. Elsevier, pp. 54–81. <https://doi.org/10.1533/9780857097583.54>
- Sharp, J.M., Simmons, C.T., 2005. The compleat Darcy: New lessons learned from the first English translation of les fontaines publiques de la Ville de Dijon. *Ground Water* 43, 457–460. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2005.0076.x>
- Shimizu, R.N., Demarquette, N.R., 2000. Evaluation of surface energy of solid polymers using different models 15.
- Shin, H., Santamarina, J.C., 2011. Desiccation cracks in saturated fine-grained soils: particle-level phenomena and effective-stress analysis. *Géotechnique* 61, 961–972. <https://doi.org/10.1680/geot.8.P.012>
- Siebold, A., Nardin, M., Schultz, J., Walliser, A., Oppliger, M., 2000. Effect of dynamic contact angle on capillary rise phenomena. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 161, 81–87. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00327-1](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00327-1)
- Silverstein, M.S., 2014. Emulsion-templated porous polymers: A retrospective perspective. *Polymer* 55, 304–320. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.08.068>
- Stuart, M.A.C., Huck, W.T.S., Genzer, J., Müller, M., Ober, C., Stamm, M., Sukhorukov, G.B., Szleifer, I., Tsukruk, V.V., Urban, M., Winnik, F., Zauscher, S., Luzinov, I., Minko, S., 2010. Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials. *Nat. Mater.* 9, 101–113. <https://doi.org/10.1038/nmat2614>
- Swanson, B.F., 1981. A Simple Correlation Between Permeabilities and Mercury Capillary Pressures. *J. Pet. Technol.* 33, 2498–2504. <https://doi.org/10.2118/8234-PA>
- Thiery, J., 2015. *Water Transfers in Sub-Micron Porous Media during Drying and Imbibition Transferts d’eau en milieux nano-poreux durant le séchage et l’imbibition (PhD Thesis)*.
- Thiery, J., Rodts, S., Weitz, D.A., Coussot, P., 2017. Drying regimes in homogeneous porous media from macro- to nanoscale. *Phys. Rev. Fluids* 2, 074201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.2.074201>
- Tokarev, I., Minko, S., 2010. Stimuli-Responsive Porous Hydrogels at Interfaces for Molecular Filtration, Separation, Controlled Release, and Gating in Capsules and Membranes. *Adv. Mater.* 22, 3446–3462. <https://doi.org/10.1002/adma.201000165>
- Villarreal-Gómez, L.J., Cornejo-Bravo, J.M., Vera-Graziano, R., Grande, D., 2016. Electrospinning as a powerful technique for biomedical applications: a critically selected survey. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 27, 157–176. <https://doi.org/10.1080/09205063.2015.1116885>
- Wagner, V., Bayer, P., Kübert, M., Blum, P., 2012. Numerical sensitivity study of thermal response tests. *Renew. Energy* 41, 245–253. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.11.001>
- Wang, H., Liang, J., Peng, Y., Zhou, H., Huang, Z., Zhang, Y., Hua, L., 2017. Coupled wetting meniscus model for the mechanism of spontaneous capillary action. *Appl. Math. Model.* 50, 200–218. <https://doi.org/10.1016/j.apm.2017.04.005>

- Wang, L., 2017. Capillary imbibition of water in discrete planar cracks. *Constr. Build. Mater.* 12.
- Wanphen, S., Nagano, K., 2009. Experimental study of the performance of porous materials to moderate the roof surface temperature by its evaporative cooling effect. *Build. Environ.* 44, 338–351. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2008.03.012>
- Washburn, E.W., 1921. The Dynamics of Capillary Flow. *Phys. Rev.* 17, 273–283. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.17.273>
- Wenzel, R.N., 1936. RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER. *Ind. Eng. Chem.* 28, 988–994. <https://doi.org/10.1021/ie50320a024>
- Xu, H., Zheng, X., Huang, Y., Wang, H., Du, Q., 2016. Interconnected Porous Polymers with Tunable Pore Throat Size Prepared via Pickering High Internal Phase Emulsions. *Langmuir* 32, 38–45. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03037>
- Xu, L., Davies, S., Schofield, A.B., Weitz, D.A., 2008. Dynamics of Drying in 3D Porous Media. *Phys. Rev. Lett.* 101, 094502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.094502>
- Yang, F., Murugan, R., Ramakrishna, S., Wang, X., Ma, Y.-X., Wang, S., 2004. Fabrication of nano-structured porous PLLA scaffold intended for nerve tissue engineering. *Biomaterials* 25, 1891–1900. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.08.062>
- Yiotis, A.G., Tsimpanogiannis, I.N., Stubos, A.K., Yortsos, Y.C., 2006. Pore-network study of the characteristic periods in the drying of porous materials. *J. Colloid Interface Sci.* 297, 738–748. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.11.043>
- Zhang, C., Li, Y., Bai, N., Tan, C., Cai, P., Li, Q., 2017. Fabrication of robust 3D superhydrophobic material by a simple and low-cost method for oil-water separation and oil absorption. *Mater. Sci. Eng. B* 224, 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.07.013>
- Zhang, J., Guan, X., Song, X., Hou, H., Yang, Z., Zhu, J., 2015. Preparation and properties of gypsum based energy storage materials with capric acid–palmitic acid/expanded perlite composite PCM. *Energy Build.* 92, 155–160. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2015.01.063>
- Zhou, M., Caré, S., Courtier-Murias, D., Faure, P., Rodts, S., Coussot, P., 2018. Magnetic resonance imaging evidences of the impact of water sorption on hardwood capillary imbibition dynamics. *Wood Sci. Technol.* 52, 929–955. <https://doi.org/10.1007/s00226-018-1017-y>

Chapitre 2

Méthodes d'analyse

Sommaire

2	- METHODES D'ANALYSE	51
2.1	- MESURE DE LA PERMEABILITE	51
2.2	- SUIVIS D'IMBIBITION	53
2.2.1	- Suivi gravimétrique.....	53
2.2.2	- Suivi par caméra.....	54
2.2.3	- Suivi par radiographie aux rayons X.....	55
2.3	- MESURE DE LA VISCOSITE.....	57
2.4	- ANALYSE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE	58
2.4.1	- Appareillage	59
2.4.2	- Principe de la RMN	59
2.4.3	- RMN appliquée aux milieux poreux.....	62
2.5	- BIBLIOGRAPHIE.....	64

2 – Méthodes d'analyse

2.1- Mesure de la perméabilité

L'un des paramètres majeurs pour comprendre et prévoir le mécanisme d'imbibition dans un matériau est la perméabilité de celui-ci. Pour la mesurer, il convient de revenir à sa première définition : son aptitude à se laisser traverser par un fluide sous l'effet d'un gradient de pression. Les mesures de perméabilité sont effectuées à l'aide d'un système développé au laboratoire. Les matériaux poreux qui seront présentés plus tard sont pour la plupart synthétisés sous une forme cylindrique. Pour cette caractérisation, des échantillons cylindriques de hauteur L variable et de diamètre de 12 ou 16 mm sont scellés à l'aide d'un film fin de Téflon à l'intérieur d'un socle en plexiglass. Ce socle est inséré dans un tube présenté ci-dessous, et convenablement scellé par des joints pour éviter toute fuite. Le tube de diamètre fixe L_{tube} est partiellement immergé dans un bain d'eau.

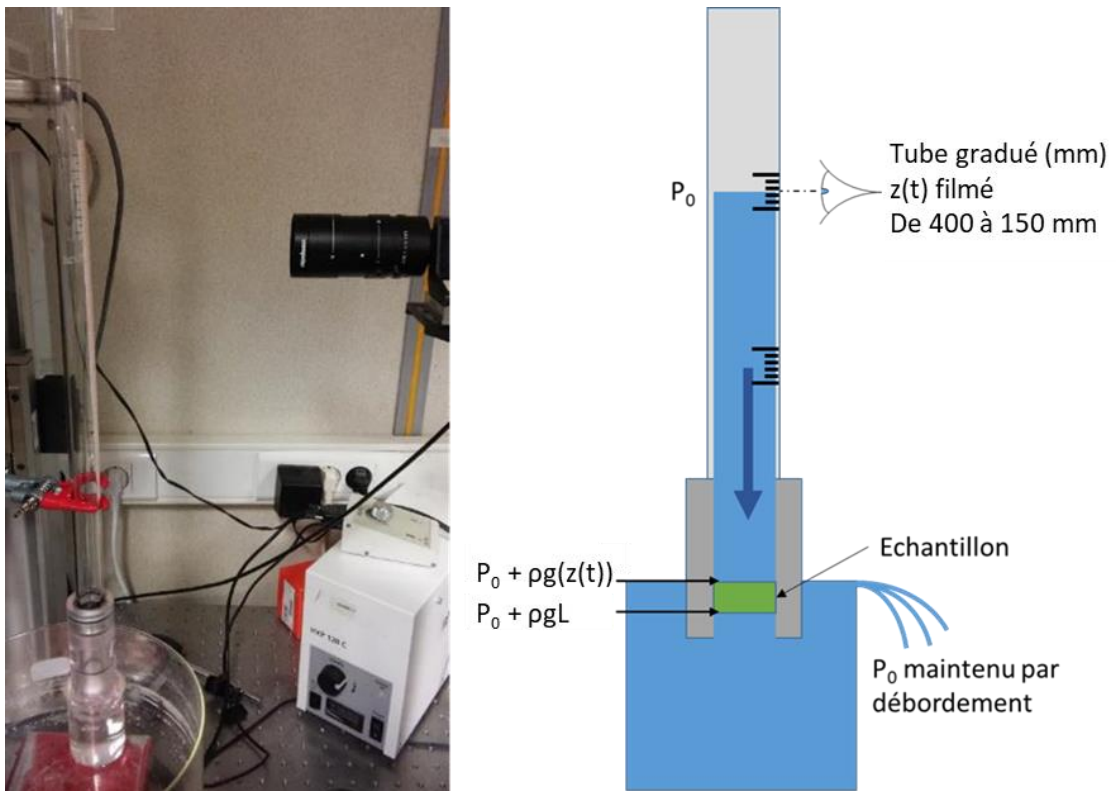


Figure 2-1 : Schéma et photo du montage de détermination de la perméabilité à l'eau.

Le niveau d'eau est maintenu à une position fixe par un débordement, afin d'être une référence d'altitude $z = 0$, à pression atmosphérique. Le bas de l'échantillon est maintenu à une hauteur $z_{sample} = -L$. L'échantillon est préalablement saturé en liquide, et le maintenir à une hauteur $z_{sample} < -L$ permet de confirmer sa saturation, car il sera traversé par de l'eau afin d'équilibrer les pressions, comme indiqué sur la Figure 2-1. Le différentiel de pression entre l'échantillon et le bain force l'eau à le traverser.

Chapitre 2 – Méthodes d'analyse

Une quantité d'eau est ensuite introduite dans le tube jusqu'à une hauteur z . Ainsi, comme vu sur le schéma précédent, cette configuration permet à l'eau situé dans le tube de traverser l'échantillon à un débit Q . La surface du tube étant fixe, la vitesse de la surface d'eau dans le tube est mesurée $v_D \equiv dz/dt = (Q/S)_{tube}$. La différence de pression entre les deux faces du matériau est donc $\Delta P = \rho g(z(t) - L)$ et la perméabilité peut être exprimé selon la loi de Darcy :

$$v_D = \frac{Q}{S} = \frac{k}{\mu S} * \frac{\Delta P}{L} \quad \text{Eq. 2-1}$$

D'où :

$$k = \frac{\mu L}{\rho g(z(t) - L)} (Q/S)_{sample} \quad \text{Eq. 2-2}$$

où ρ et μ sont respectivement la densité et la viscosité dynamique de l'eau. Le diamètre du tube n'étant pas toujours équivalent au diamètre de l'échantillon, une correction est apportée. Le débit est conservé : $Q_{sample} = Q_{tube}$ donc $(Q/S)_{sample} * S_{sample} = dz_{tube}/dt * S_{tube}$. La variation de la hauteur du niveau d'eau dans le tube est mesurée, donc $dz/dt = Q/S_{sample} * \frac{S_{sample}}{S_{tube}}$. Ce qui donne :

$$k = \frac{\mu L * S_{tube}}{\rho g(z(t) - L) * S_{sample}} \frac{dz}{dt} \quad \text{Eq. 2-3}$$

En posant $h(t) = (z(t) - L)$ avec $h(t)$ la hauteur graduée sur le tube, l'équation différentielle au premier ordre obtenue a donc pour solution :

$$h(t) = h_{(t=0)} * \exp(-t/\tau) \quad \text{avec } \tau = \frac{\mu L S_{tube}}{\rho g k S_{sample}} \quad \text{Eq. 2-4}$$

La position du niveau d'eau est suivie à l'aide d'une caméra. Ainsi, il est possible de trouver la perméabilité du matériau, en connaissant les autres paramètres du fluide et du montage. Le modèle s'accorde alors avec les expériences. De plus, pour des mesures réalisées sur de grandes variations de hauteur, et donc de temps, le modèle reste parfaitement adapté : la décroissance du front en exponentielle est parfaitement en accord avec la prévision par l'Eq. 2-4, comme présentée sur la Figure 2-2 avec trois matrices microporeuses présentant des chutes du niveau d'eau en décroissance exponentielle. Cela implique que la perméabilité du matériau ne change pas au cours du temps. Les valeurs de perméabilité sont alors déduites de cette décroissance, avec l'Eq. 2-4.

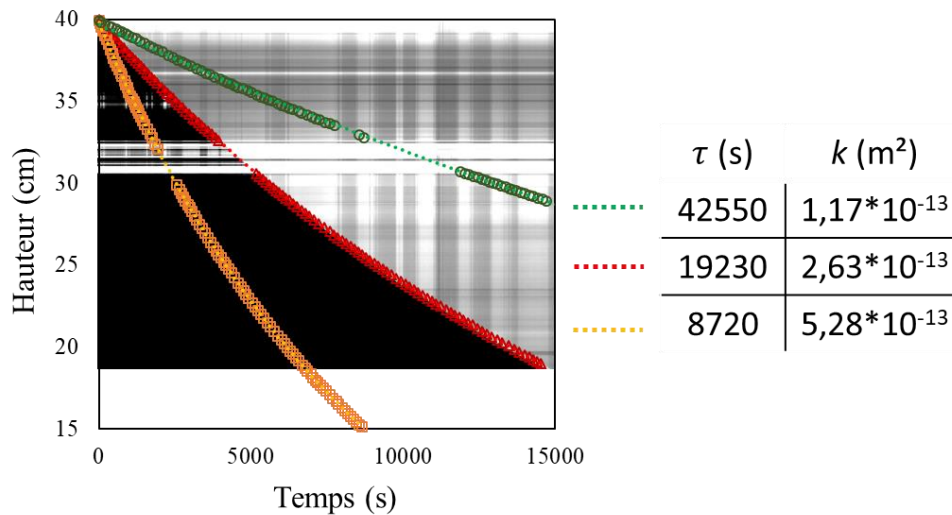


Figure 2-2 : Courbe de hauteur du niveau d’eau en fonction du temps dans le tube gradué du montage de perméabilité (Figure 2-1) en symboles vides. Les perméabilités sont mesurées pour trois échantillons sur une longue durée. En fond, analyse visio-spatiale par caméra de la baisse du front d’eau dans le tube pour l’échantillon rouge.

Il convient de noter qu’aux vitesses étudiées, les flux sont caractérisés pour de faibles nombres de Reynolds. Les flux sont donc soumis à des écoulements laminaires lents, du régime de Stokes, dans le domaine de validité de la loi de Darcy.

2.2 – Suivis d’imbibition

2.2.1 – Suivi gravimétrique

Lorsque l’échantillon poreux est mis en contact avec une surface de liquide mouillant (cf. Figure 2-3), le liquide monte par capillarité dans le réseau de pores. L’absorption de liquide dans le matériau poreux est tout d’abord mesurée à l’aide d’un système monté au laboratoire. Les échantillons sont suspendus sous une balance d’une précision de 0,1 mg. Cette méthode de suivi gravimétrique a déjà fait ses preuves (Li et al., 2010) par son efficacité et sa simplicité, par rapport à d’autres méthodes plus complexes de suivi du gain d’eau (Ravi et al., 2014). Un bain d’eau de large surface (afin d’éviter toute modification du niveau d’eau) vient en contact de la surface inférieure plane de l’échantillon et le gain de masse au sein de l’échantillon suspendu est enregistré en fonction du temps. Des hypothèses sont alors prises pour considérer que le gain de masse peut être traduit comme la hauteur d’un front d’eau : La montée du front sur la surface S est uniforme (le front est homogène, et horizontal) et la porosité ε de l’échantillon sous le front d’imbibition est totalement saturée. La masse d’eau mesurée correspond au volume d’eau remplissant la porosité du matériau sous le front. Ainsi le gain de masse est converti en hauteur du front du liquide de masse volumique ρ par l’équation suivante :

$$h(t) = \frac{m(t)}{\rho S \varepsilon} \quad \text{Eq. 2-5}$$

Chapitre 2 – Méthodes d'analyse

Les forces et mécanismes impliqués dans ce phénomène ont été décrits dans le chapitre précédent. Deux effets sont corrigés dans les mesures effectuées : le régime transitoire dû à l'inertie des fluides en mouvement, ainsi que la formation d'un ménisque sur les parois du matériau. Ces phénomènes apparaissent tout deux durant les premiers instants de l'imbibition. Difficile à séparer et étudier, ces effets seront négligés et compensés par une correction sur la masse de liquide absorbé au début de la mesure. Cette correction permet également de corriger le temps de synchronisation de la balance lors du changement brusque de la masse durant ces premiers instants. La correction est approximativement équivalente à la perte de masse observée lorsque le bain d'eau est abaissé et se décroche de l'échantillon, correspondant à l'état final du ménisque formé. Néanmoins, une incertitude subsiste durant la pesée, et surtout durant les premiers instants.

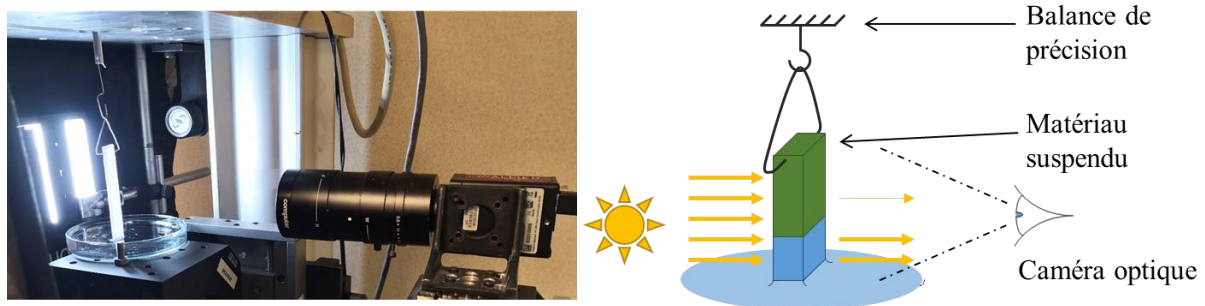


Figure 2-3 : Photo d'un échantillon suspendu sous une balance durant une imbibition spontanée, et schéma du montage de suivi parallèle de masse et de position du front.

2.2.2 – Suivi par caméra

Afin de confirmer la position du front obtenu par gravimétrie et de confirmer les hypothèses menant à cette hauteur par gravimétrie, la position et l'uniformité du front sont suivies lorsque cela est possible, en parallèle au suivi de masse. En pratique, lorsque les échantillons sont suffisamment poreux, une caméra est utilisée pour suivre la progression du front à la surface de l'échantillon, comme présenté en Figure 2-3.

La transmission de la lumière d'une source placée derrière ce dernier à travers l'échantillon permet de suivre le procédé d'imbibition : les zones imbibées apparaissent plus claires, comme observé ci-dessous en Figure 2-4, car la lumière est moins diffractée lorsqu'elle traverse un échantillon davantage saturé en liquide. Les enregistrements visuels et gravimétriques étant simultanés, ces résultats sont ainsi comparés pour une même mesure. Cette méthode permet également, comme observé ci-dessus, de se concentrer sur quelques pores pour obtenir une image plus résolue de la forme du front.

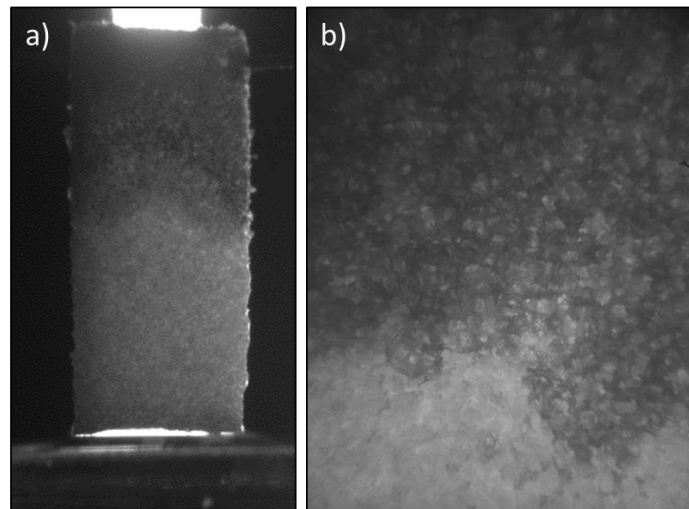


Figure 2-4 : Cliché d'un front d'imbibition observé sur un échantillon biporeux. (a) vision globale et (b) agrandissement sur quelques pores.

2.2.3 – Suivi par radiographie aux rayons X

L'information obtenue par le suivi par caméra n'est précise qu'en surface, et peut perdre en fiabilité ou en précision pour des échantillons plus épais ou moins poreux que ceux présentés ci-dessus. Dans ce cas, des rayons plus énergétiques et plus fins sont utilisés, rendant l'échantillon presque totalement transparent : les rayons X. Une succession de radiographies rapides, de 0,1 s, permet de suivre efficacement la montée du front à travers toute l'épaisseur d'un échantillon. Cette observation fait apparaître des manques d'homogénéité du front d'imbibition au cœur d'un matériau, autrement impossibles à observer à travers un échantillon opaque à la lumière visible.

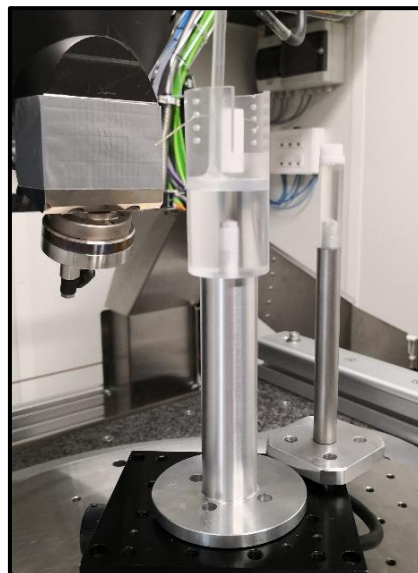


Figure 2-5 : Echantillon en face de l'émetteur de rayons X, fixé sur un support doté d'un réservoir d'eau et d'un tube pour remplir ce réservoir.

L'appareil utilisé pour les clichés radiographiques est un micro-tomographe à haute résolution par absorption de rayons X. Le coefficient d'atténuation massique

Chapitre 2 – Méthodes d'analyse

dépend de l'énergie des photons, et permet un contraste élevé entre plusieurs millimètres d'eau et un polymère très poreux dont l'épaisseur totale de matière est faible. Les rayons X sont, à la puissance utilisée, de plus en plus absorbés par une épaisseur d'eau croissante dans l'échantillon. La modification du niveau de gris indique donc la quantité d'eau totale à travers l'échantillon. Le montage est présenté Figure 2-5. Un tube lié à un pousse-seringue contrôlé à distance permet de monter le niveau d'eau présent sous l'échantillon afin de démarrer l'imbibition durant l'émission continue de rayons X. La puissance du faisceau est contrôlée afin de rendre l'échantillon poreux presque transparent et que quelques millimètres d'eau d'épaisseur suffisent pour absorber le rayonnement. La tension est de 60 kV, et le courant de 400 μA (équivalent au courant de calibration) dont des exemples sont présentés Figure 2-6 (a – b). Plus l'épaisseur d'eau traversée augmente, plus le niveau de gris augmente, donc les images sont ensuite comparées à celle en fin d'imbibition pour obtenir par différence de niveau de gris le taux de saturation (Figure 2-6 – c).

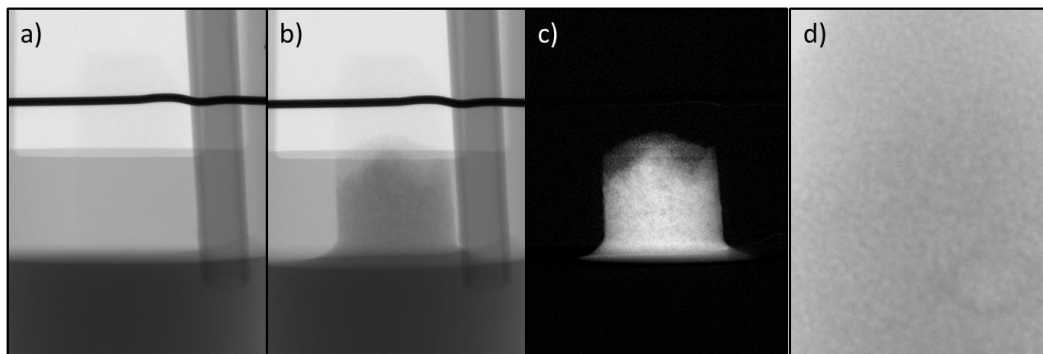


Figure 2-6 : Radiographie d'une imbibition dans un échantillon biporeux : (a) 0 s, (b) 5 s et (c) négatif de (b) qui montre bien deux fronts d'imbibition, avec 2 niveaux d'absorption. Enfin (d) : l'eau (sombre) contourne des pores sphériques.

Cet appareil est également utilisé pour obtenir des reconstructions de la structure interne 3D des échantillons secs afin d'améliorer leur caractérisation (Thiery, 2013). L'analyse structurale est également effectuée par une technique non-destructive et permettant d'obtenir une reconstruction d'images « en coupe », donc une visualisation volumique du matériau au cœur de l'échantillon : la tomographie à haute résolution par absorption de rayons X, aussi appelée micro-Computed Tomography ($\mu\text{-CT}$). Cette méthode permet d'obtenir une résolution volumique de quelques centaines de nanomètres sur des petites échelles (quelques mm^3), ou de quelques microns pour des volumes plus importants (quelques cm^3). Il est donc difficile de détecter précisément la structure de la matrice microporeuse, mais cette méthode est adaptée aux pores larges insérés dans celle-ci. Elle fonctionne sur l'analyse multidirectionnelle de l'atténuation d'un faisceau de rayons X par la matière qu'il traverse. Les données sont alors collectées à travers l'échantillon suivant des orientations multiples, et les hétérogénéités de la structure ainsi que de la matière sont reconstruites en 3 dimensions à l'aide de plusieurs transformées mathématiques (Radon, Fourier). Il est alors possible d'obtenir des tranches de la structure interne d'un échantillon, dont le niveau de gris de chaque pixel informe sur la densité de matière présente (lorsque celle-ci est chimiquement homogène).

L'utilisation d'un logiciel de traitement d'image permet alors de reconstruire un modèle 3D de l'échantillon. Les traitements seront plus souvent effectués sur des tranches planes comme la Figure 2-7.

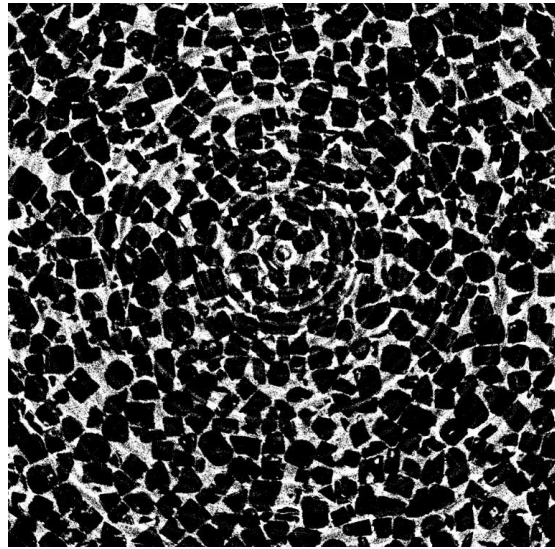


Figure 2-7 : Reconstruction d'une tranche d'un échantillon biporeux avec des pores cubiques dispersés de 250-400 µm. Le noir représente les grands pores cubiques, le blanc la matrice microporeuse.

2.3- Mesure de la viscosité

Dans le but de normaliser les mécanismes d'imbibition quelque soit la nature du fluide utilisé, certaines mesures ont été effectuées à l'aide de différentes huiles présentant des viscosités diverses. La viscosité des différentes huiles a été vérifiée à l'aide d'une expérience simple effectuée dans un Rhéomètre Malvern Kinexus Pro+. Les fluides newtoniens possèdent une relation de proportionnalité entre le taux de cisaillement et la contrainte de cisaillement à température contrôlée, dépendante de la viscosité seule, décrite par l'Eq. 2-6. La viscosité des différents fluides est ainsi déterminée pour la température de la salle de manipulation climatisée où toutes les imbibitions sont effectuées. A l'aide d'une géométrie Couette de diamètre externe de 39 mm et interne de 37 mm, présentée Figure 2-8, les viscosités sont mesurées à des taux de cisaillement de 10 et 100 s⁻¹ et les valeurs de viscosité sont similaire à 0,1%.

$$\tau = \mu \frac{dv}{dy} \quad (X) \quad \text{Eq. 2-6}$$



Figure 2-8 : Géométrie Couette pour déterminer la viscosité des huiles.

Les viscosités ainsi mesurées sont regroupées dans le Tableau 2-1 ci-dessous :

Tableau 2-1 : Mesure de viscosité de différents fluides

Fluide	Eau	Dodécane	Huile de Silicone	Huile de Silicone	Huile de Silicone
Viscosité (mPa.s ⁻¹)	1	1,33	35	110	385

2.4– Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire

La RMN, découverte en 1946, est une propriété que possède les noyaux atomiques dont le spin nucléaire est non nul, tel que les protons ¹H, lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique. Cette méthode est adaptée à l'étude des milieux poreux saturés en fluide, les protons de l'eau agissent comme une sonde sur l'environnement physico-chimique proche, dépendant de la porosité, du paramagnétisme ou des échanges rapides. Il est ainsi possible, par une méthode non destructive et non invasive, de suivre à l'échelle microscopique l'évolution de l'humidité, ou d'autres fluides contenant une grande quantité d'hydrogène, au sein des matériaux poreux. Les différentes populations de liquide réparties dans les différents niveaux de porosité du matériau sont déterminées et de quantifiées par RMN. La relaxation RMN est ainsi utilisée pour suivre les dynamiques de transport de fluide au sein de matériaux à structure complexe, tel que l'hydratation (Faure and Rodts, 2008; Schreiner et al., 1985; Valori et al., 2013), la consommation d'eau et le séchage (Bohris et al., 1998; Van Landeghem et al., 2013) de pâtes de ciment, ou la détermination des tailles de pores (Halperin et al., 1994) et des populations de liquide (McDonald et al., 2007). D'autres matériaux comme les mortiers et bétons (Nael-Redolfi, 2016), et surtout le bois (Labbé et al., 2006), matériau d'avenir présentant une structure biporeuse, sont beaucoup étudiés en RMN récemment pour détecter les mécanismes d'hydratation et de séchage (Bonnet et al., 2017; Xu et al., 2017; Zhou et al., 2018).

Chapitre 2 – Méthodes d'analyse

Après avoir subi une perturbation par absorption d'un rayonnement électromagnétique radiofréquence, leur moment magnétique subit un phénomène de précession (mise à profit dans la spectroscopie RMN) et de relaxation (utilisé ici). Chacun d'entre eux agit comme un dipôle dont la relaxation peut être suivie, et dépend de l'environnement chimique local autour de l'élément. L'hydrogène ^1H est en effet un excellent élément à suivre par cette méthode, car possédant le rapport gyromagnétique γ le plus élevé ($\gamma_{1\text{H}} = 267 * 10^6 \text{ rad. s}^{-1} . \text{T}^{-1}$) et une importante abondance isotopique de spin non nul. Son spin de $\frac{1}{2}$ améliore encore le signal obtenu.

La relaxation étudiée en RMN est différente de la spectroscopie RMN, communément utilisée dans la chimie organique pour comprendre la structure des molécules : Les fréquences de résonance des atomes sont modifiées par un champ magnétique local induit par la présence et la circulation des électrons variant la géométrie locale des orbitales moléculaires. Ces effets à échelle atomiques ne sont pas pris en compte lors de l'étude de la relaxation.

2.4.1 - Appareillage

Pour mesurer la relaxation des matériaux, Le laboratoire dispose de spectromètres BRUKER MINISPEC MQ20 ND-Series fonctionnant à 0,5 Tesla, soit une fréquence de résonance de l'hydrogène de 19,6 MHz (Figure 2-9).

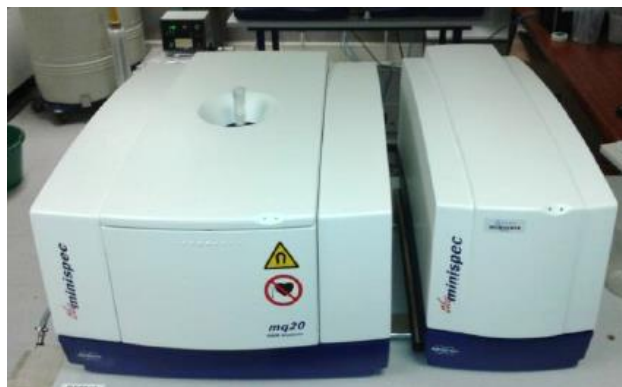


Figure 2-9 : Spectromètre BRUKER MINISPEC MQ20 du laboratoire Navier.

Pour cette étude, les échantillons testés sont placés dans des inserts en verre de 16 mm de diamètre interne et de hauteur 40 mm, qui sont eux-mêmes placés dans un tube de 18 mm de diamètre interne et de hauteur 180 mm. La température de l'échantillon dans le Minispec est contrôlée par un bain thermostaté afin de maintenir une température de 22°C. Le séchage est raccourci par un flux d'air sec à faible débit, injecté dans le tube en verre.

2.4.2 - Principe de la RMN

Lorsqu'un proton, ou d'autres éléments non étudiés ici, est soumis à un champ magnétique externe, son moment magnétique $\vec{\mu}$ ne prend plus n'importe quelle orientation mais, dans une représentation simplifiée, tourne sur lui-même autour de la direction du champ en décrivant un cône de révolution, à la manière d'une toupie, dans la

Chapitre 2 – Méthodes d'analyse

direction du champ externe \vec{B}_0 . Chaque proton possède un moment magnétique qui ne pourra prendre que 2 valeurs, et qui va s'orienter parallèlement au champ externe ou dans le sens opposé, selon son spin de $\pm \frac{1}{2}$ selon l'effet Zeeman (Preston, 1898). L'agitation thermique permet d'obtenir une population légèrement plus importante dans le sens parallèle selon une distribution de Boltzmann, et donne une aimantation moyenne M_0 longitudinale aux protons. Ces protons tournent à une fréquence appelée fréquence de Larmor et définie par

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad \text{Eq. 2-7}$$

avec γ rapport gyromagnétique qui ne dépend que de l'élément choisi. Une impulsion sous la forme d'un champ \vec{B}_1 est appliquée perpendiculairement à l'axe Oz du champ \vec{B}_0 , et tourne également à la fréquence de Larmor, pour basculer le moment magnétique des protons (Figure 2-10). Le temps de l'impulsion de \vec{B}_1 permet de contrôler l'orientation des dipôles avant de laisser la précession-relaxation s'effectuer. Les moments magnétiques vont alors se réorienter selon \vec{B}_0 dans leur état d'équilibre thermodynamique, et leur composante dans le plan xOy est mesurée. En se plaçant dans le référentiel tournant à la fréquence de Larmor, la bascule s'effectue dans le plan transverse comme indiqué ci-dessous en Figure 2-10.

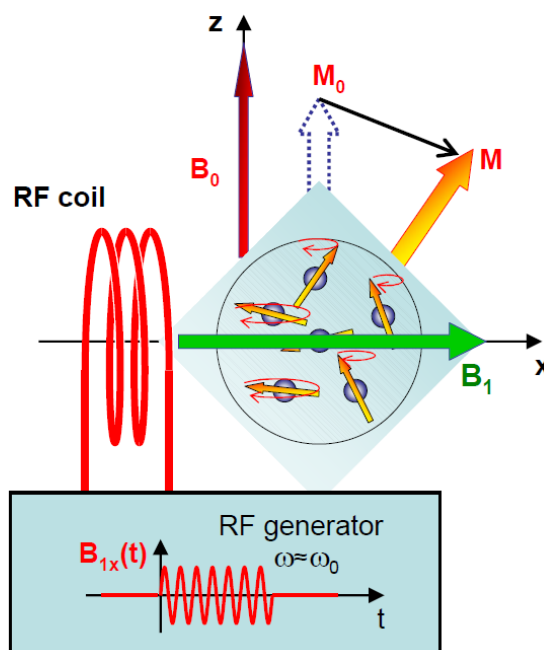


Figure 2-10 : Impact d'une impulsion \vec{B}_1 sur l'orientation des spins des protons, et mesure par la bobine de Radiofréquence RF dans le plan xOy .

La relaxation est un processus exponentiel, consistant à mesurer les temps de retour à l'équilibre de l'aimantation. Les amplitudes des composantes de l'aimantation en fonction du temps peuvent être décrites par deux processus distincts :

- **La relaxation longitudinale** (spin-réseau) caractérisée par le temps T_1 , correspond à la récupération de la composante \vec{M}_z du moment magnétique

Chapitre 2 – Méthodes d'analyse

globale selon l'axe Oz . Par la séquence Inversion-Récupération, l'impulsion \vec{B}_1 bascule \vec{M} à 180° , et ainsi :

$$M_z(t) = M_0 - 2M_0 e^{-t/T_1}. \quad \text{Eq. 2-8}$$

- **La relaxation transversale** (spin-spin) caractérisée par le temps de relaxation T_2 , correspond à la décroissance de l'aimantation transversale \vec{M}_{xy} dans le plan xOy . Avec la séquence CPMG, l'impulsion \vec{B}_1 bascule \vec{M} à 90° , et ainsi :

$$M_{xy}(t) = M_0 e^{-t/T_2}. \quad \text{Eq. 2-9}$$

A noter que le temps de relaxation transverse T_2 est toujours plus court que T_1 (Figure 2-11).

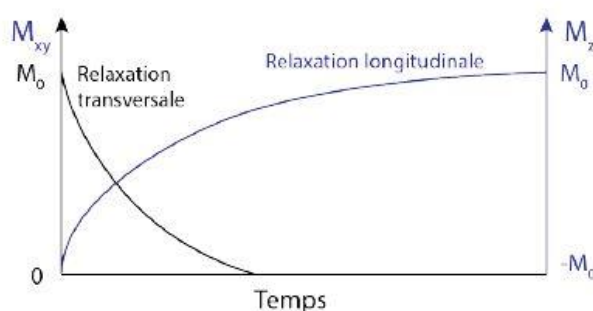


Figure 2-11 : Evolution des amplitudes des composantes de l'aimantation M_{xy} et M_z .

Les deux séquences évoquées précédemment sont présentées ici :

- **Séquence Inversion Récupération (IR)**

La relaxation longitudinale du moment \vec{M}_z est située sur l'axe Oz , et seules les composantes dans le plan xOy sont récupérables. Cette séquence consiste donc à d'abord inverser l'aimantation de 180° , pour débiter la relaxation. Ensuite, le moment \vec{M}_z est basculé de 90° pour pouvoir être mesuré dans le plan xOy à un instant fixe. Cette mesure est répétée pour plusieurs temps d'acquisition pour tracer l'aimantation \vec{M}_z au cours du temps, et ainsi extraire le temps de relaxation T_1 par l'équation Eq. 2-8.

- **Séquence CPMG**

La séquence CPMG, développée par Carr et Purcel (1954), et améliorée par Meiboom et Gill (1958), améliore la méthode Spin-Echo : Après un basculement de 90° , la relaxation transverse est mesurée dans le plan de mesure, mais à cause des inhomogénéités du champ et celles d'origines moléculaires, un déphasage des différents moments $\vec{\mu}_{xy}$ conduit rapidement à un moment global nul. Le temps T_2^* mesuré ainsi est faible. Pour compenser ce déphasage, une impulsion à 180° à un temps $\tau/2$ retourne le signal. Au temps τ , un écho du signal en phase peut être mesuré. L'amplitude de cet écho est affaiblie par la relaxation transverse. La séquence CPMG met à profit ce phénomène d'échos de spin. A l'aide d'une série régulière d'impulsions à 180° , de nombreux échos aux

Chapitre 2 – Méthodes d'analyse

temps successifs τ_i sont mesurés, comme vu sur le schéma suivant, ainsi la mesure de la relaxation et le temps T_2 sont obtenus durant une seule relaxation :

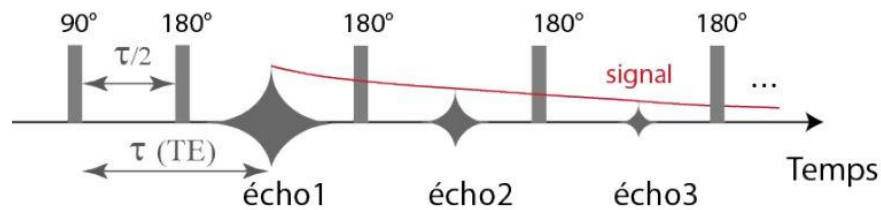


Figure 2-12 : Schéma de la séquence CPMG.

2.4.3 – RMN appliquée aux milieux poreux

Le principal intérêt de cette méthode est de pouvoir séparer les différentes populations de liquide, correspondant à des tailles et formes de pores différentes, comme décrit dans les travaux de Brownstein et Tarr (Brownstein and Tarr, 1977; Scrivener, 2017). Leur théorie appelée « Fast Exchange Theory » considère deux catégories d'eau dans un pore, et donc deux régimes de relaxation possible :

- L'eau de surface, une fine couche à proximité de la paroi du pore
- L'eau en masse, dite « bulk », au cœur des pores, équivalent à l'eau seule

L'eau bulk présente des temps de relaxation plus lents que l'eau en surface, dont la relaxation est amplifiée par l'interaction du spin du proton avec les spins des électrons non appariés de la surface paramagnétique du pore, comme présenté en Figure 2-13. Le régime de relaxation majoritaire dépend du paramètre $\frac{\rho * r}{D}$ où ρ caractérise la relaxation au niveau de la surface du pore ($m.s^{-1}$), D est le coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$) et r le rayon de pore (m).

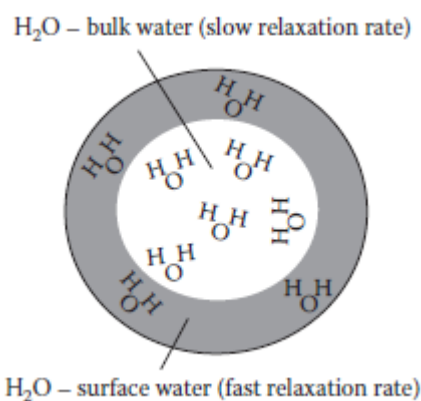


Figure 2-13 : Représentation des deux populations d'eau dans un pore.

Si la diffusion est rapide entre la paroi et le cœur, donc $\frac{\rho * r}{D} \ll 1$, les molécules ont pu explorer tout le pore, et le temps de relaxation moyen est influé par le paramagnétisme

Chapitre 2 – Méthodes d'analyse

en surface. Dans des petits pores, de rapport Surface de contact avec l'eau sur Volume d'eau ($S/V \propto 1/r$), les temps de relaxations sont alors (Seck, 2015) :

$$\frac{1}{T_{1,2}} = \rho_{1,2} \frac{S}{V} + \frac{1}{T_{1,2 \text{ bulk}}} \quad \text{Eq. 2-10}$$

Dans un autre cas, lorsque la dimension des pores est trop importante par rapport au temps caractéristique de diffusion (r^2/D), donc $\frac{\rho^*r}{D} \gg 1$, l'aimantation n'est plus homogène dans le pore. Une différenciation apparaît alors entre les protons du bulk et ceux proches de la surface :

$$\frac{1}{T_{1,2 \text{ mesuré}}} = \frac{1}{T_{1,2 \text{ bulk}}} + \frac{2\alpha D}{r^2} \quad \text{Eq. 2-11}$$

Deux modèles connus sont donc présentés pour des dimensions de pores modèles très différentes : pour les pores sphériques fins, le temps de relaxation dépendra en général de la taille en $1/r$, et pour les pores sphériques larges, la vitesse de diffusion de l'eau limitera la dépendance en taille par approximation à une fonction de $1/r^2$.

2.5– Bibliographie

- Bohris, A.J., Goerke, U., McDonald, P.J., Mulheron, M., Newling, B., Le Page, B., 1998. A broad line NMR and MRI study of water and water transport in portland cement pastes. *Magn. Reson. Imaging* 16, 455–461. [https://doi.org/10.1016/s0730-725x\(98\)00072-1](https://doi.org/10.1016/s0730-725x(98)00072-1)
- Bonnet, M., Courtier-Murias, D., Faure, P., Rodts, S., Care, S., 2017. NMR determination of sorption isotherms in earlywood and latewood of Douglas fir. Identification of bound water components related to their local environment. *Holzforschung* 71. <https://doi.org/10.1515/hf-2016-0152>
- Brownstein, K.R., Tarr, C.E., 1977. Spin-lattice relaxation in a system governed by diffusion. *J. Magn. Reson.* 1969 26, 17–24. [https://doi.org/10.1016/0022-2364\(77\)90230-X](https://doi.org/10.1016/0022-2364(77)90230-X)
- Faure, P.F., Rodts, S., 2008. Proton NMR relaxation as a probe for setting cement pastes. *Magn. Reson. Imaging* 26, 1183–1196. <https://doi.org/10.1016/j.mri.2008.01.026>
- Halperin, W.P., Jehng, J.-Y., Song, Y.-Q., 1994. Application of spin-spin relaxation to measurement of surface area and pore size distributions in a hydrating cement paste. *Magn. Reson. Imaging* 12, 169–173. [https://doi.org/10.1016/0730-725x\(94\)91509-1](https://doi.org/10.1016/0730-725x(94)91509-1)
- Labbé, N., De Jéso, B., Lartigue, J.-C., Daudé, G., Pétraud, M., Ratier, M., 2006. Time-domain ¹H NMR characterization of the liquid phase in greenwood. *Holzforschung* 60. <https://doi.org/10.1515/hf.2006.043>
- Li, J., Zou, Y., Cheng, L., 2010. Experimental study on capillary pumping performance of porous wicks for loop heat pipe. *Exp. Therm. Fluid Sci.* 34, 1403–1408. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2010.06.016>
- McDonald, P.J., Mitchell, J., Mulheron, M., Monteilhet, L., Korb, J.-P., 2007. Two-dimensional correlation relaxation studies of cement pastes. *Magn. Reson. Imaging* 25, 470–473. <https://doi.org/10.1016/j.mri.2006.11.013>
- Nael-Redolfi, J., 2016. Absorption d'eau des granulats poreux : mesure et conséquences sur la formulation des mortiers et des bétons 138.
- Preston, T., 1898. Radiation phenomena in a strong magnetic field. *Sci. Trans. R. Dublin Soc.* 2nd Ser. 6, 285–342.
- Ravi, S., Horner, D., Moghaddam, S., 2014. A novel method for characterization of liquid transport through micro-wicking arrays. *Microfluid. Nanofluidics* 17, 349–357. <https://doi.org/10.1007/s10404-013-1301-y>
- Schreiner, L.J., MACTAVISH, J.C., MILJKOVIC, L., PINTAR, M.M., BLINC, R., LAHAJNAR, G., LASIC, D., REEVES, L.W., 1985. NMR Line Shape-Spin-Lattice Relaxation Correlation Study of Portland Cement Hydration. *J. Am. Ceram. Soc.* 68, 10–16. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb15243.x>
- Scrivener, K.L., 2017. Practical guide to microstructural analysis of cementitious materials. CRC Press, Place of publication not identified.
- Seck, M.D., 2015. Compréhension des mécanismes de séchage dans les matériaux de construction: cas du plâtre (PhD Thesis). Université Paris-Est.
- Thiery, C., 2013. Tomographie à rayons X 35.
- Valori, A., McDonald, P.J., Scrivener, K.L., 2013. The morphology of C–S–H: Lessons from ¹H nuclear magnetic resonance relaxometry. *Cem. Concr. Res.* 49, 65–81. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.03.011>
- Van Landeghem, M., d'Espinose de Lacaillerie, J.-B., Blümich, B., Korb, J.-P., Bresson, B., 2013. The roles of hydration and evaporation during the drying of a cement paste

Chapitre 2 – Méthodes d'analyse

- by localized NMR. *Cem. Concr. Res.* 48, 86–96.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.01.012>
- Xu, K., Lu, J., Gao, Y., Wu, Y., Li, X., 2017. Determination of moisture content and moisture content profiles in wood during drying by low-field nuclear magnetic resonance. *Dry. Technol.* 35, 1909–1918. <https://doi.org/10.1080/07373937.2017.1291519>
- Zhou, M., Caré, S., Courtier-Murias, D., Faure, P., Rodts, S., Coussot, P., 2018. Magnetic resonance imaging evidences of the impact of water sorption on hardwood capillary imbibition dynamics. *Wood Sci. Technol.* 52, 929–955. <https://doi.org/10.1007/s00226-018-1017-y>

Chapitre 3

Matrice microporeuse de référence

Sommaire

3	- MATRICE MICROPOREUSE DE REFERENCE	67
3.1	- SYNTHESE DE LA MATRICE POLYMERE MICROPOREUSE	67
3.1.1	- Introduction.....	67
3.1.2	- Matériel et procédé de synthèse.....	68
3.2	- CARACTERISATION	69
3.2.1	- Microscopie Electronique à Balayage	69
3.2.2	- Porosimétrie par Intrusion de Mercure	70
3.2.3	- Densité	71
3.2.4	- Angle de contact.....	72
3.3	- MESURES DE PERMEABILITE ET D'IMBIBITION	72
3.3.1	- Perméabilité	73
3.3.2	- Imbibition – Suivi du front.....	75
3.3.2.1	- Suivi par Radiographie.....	75
3.3.2.2	- Suivi par gravimétrie et vidéo.....	76
3.3.2.3	- Répétabilité de l'imbibition à l'eau	78
3.3.2.4	- Imbibition à l'aide de différents fluides	81
3.4	- CONCLUSION.....	83
3.5	- BIBLIOGRAPHIE.....	84

3 – Matrice microporeuse de référence

3.1– Synthèse de la matrice polymère microporeuse

3.1.1 – Introduction

Les matériaux synthétisés lors de ce travail de recherche possèdent deux niveaux distincts de porosité, et la conception de chacun de ces niveaux de porosité est contrôlée indépendamment lors de la synthèse. Ces matériaux sont composés de pores larges enchevêtrés dans une matrice homogène elle-même poreuse. Cette synthèse amène à une diversité considérable de structures possibles pour chaque niveau de porosité. Dans cette étude, la porosité la plus fine a été fixée rapidement à des taille et structure définies, afin d'investiguer les propriétés hygrométriques des matériaux biporeux correspondants lors de la modification des pores les plus larges (empilement, connectivité, forme). Il est donc nécessaire de connaître les propriétés de cette matrice monoporeuse polymère seule.

La nomenclature de l'UICPA (Union internationale pour la chimie pure et appliquée), instance de référence en chimie et biochimie, définit le terme macropores comme l'ensemble des pores plus larges que 50 nm, les mésopores comme ayant des tailles comprises entre 2 nm et 50 nm, et finalement les micropores comme ayant des tailles inférieures à 2 nm. Ces termes ne seront pas utilisés dans ce travail de recherche. Nous opterons pour les termes « micropores » ou « matrice microporeuse » qui correspondront à un réseau dont la taille des pores est micrométrique (entre 1 et 10 μm). De même, le terme « macropores » désignera dans ce travail un réseau de pores plus larges, c'est-à-dire avec des tailles supérieures à 10 μm .

Le procédé de synthèse utilisé pour obtenir une matrice poreuse dont la distribution en taille de pores est contrôlée est présenté ici. Les co-monomères sont dilués dans un solvant adéquat appelé solvant porogène, dans lequel ils sont miscibles. Lors de la polymérisation, un phénomène de synérèse (ou séparation de phase) entraîne une expulsion du solvant hors du réseau polymère solide ainsi formé. Ces zones dans lesquelles sont expulsées le solvant porogène génèreront par la suite les pores suite à l'élimination du solvant. Le solide poreux obtenu *via* ce mécanisme de synérèse possède une morphologie assez caractéristique de monolithe présentant des globules de polymère interconnectés entre eux pour former un réseau. Plusieurs paramètres du réseau poreux dans ces solides poreux peuvent être contrôlés : la taille moyenne des pores, la distribution de cette taille de pores ainsi que la porosité totale du matériau. La préparation de monolithes poreux à base de poly(méthacrylate de 2-hydroxyéthyle) *via* l'utilisation de différents solvants tels que le méthanol, l'éthanol ou le THF est bien décrite dans la littérature (Yu et al., 2002). Néanmoins, une étude plus profonde (Ly, 2015) a démontré récemment le rôle crucial de plusieurs paramètres expérimentaux lors de la synthèse de ces monolithes de manière à contrôler finement la structure des réseaux poreux de PHEMA que nous utilisons, comme expliqué dans le premier chapitre. La taille des pores est définie d'abord par une combinaison du choix du solvant porogène (polarité) et de son rapport volumique dans la solution avant polymérisation (Le

Chapitre 3 – Matrice microporeuse

Droumaguet et al., 2014; Ly, 2015). La structure de l'agent réticulant, proche structurellement du monomère choisi, et surtout sa proportion molaire dans le mélange, modifient également la structure poreuse du matériau. Le choix de la méthode de polymérisation radicalaire, induite par amorçage thermique ou photochimique (Bernabé Zafon et al., 2009) est en grande partie responsable de l'élargissement de la distribution en taille des pores obtenus. La polymérisation photo-amorcée se traduit par une bonne homogénéité de l'échantillon qui présente alors une distribution plus étroite de la porosité. Elle est donc préférée à la polymérisation thermique, qui est plus lente et nécessite des températures (70 °C environ) proches de la température d'ébullition du solvant choisi ($T_{eb(i-PrOH)} = 82$ °C) comme expliqué à la fin de chapitre 1. D'autres paramètres tels que le choix de l'amorceur radicalaire (espèce chimique se dégradant sous certaines conditions afin de permettre l'amorçage de la polymérisation radicalaire) et la température choisie pour la polymérisation (Okay, 2000; Peters et al., 1999) modifieraient également la structure finale du matériau, mais ces paramètres n'ont pas été étudiés ici et ont donc été fixés pour améliorer la répétabilité de la synthèse.

3.1.2 – Matériel et procédé de synthèse

Les solutions de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (HEMA, 97%), de diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA, 98%), de 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone (DMPA) et de propan-2-ol (*i*-PrOH, for analysis-ACS-Reag.Ph.Eur, Carlo Erba) ont été utilisés sans purification préalable pour la synthèse des polymères poreux correspondants.

La solution de polymérisation consiste en un mélange d'HEMA et d'EGDMA dans un rapport molaire 70/30 et de DMPA (2 % massique par rapport à la masse totale des co-monomères). Ce mélange est homogénéisé par agitation orbitale à l'obscurité dans le solvant porogène choisi : *i*-PrOH, selon un rapport massique comonomères /solvant : 20/80. La solution est ensuite placée dans des réceptacles transparents cylindriques à usage unique : des seringues de diamètre choisi, souvent 1,25 cm (SOFT-JECT Luer, 5mL) qui sont déposées à la verticale dans un four UV Spectrolinker XL-1500 (Spectronics, Westbury, NY, USA) doté de six lampes (6×15 W) et présenté en Figure 3-1, émettant de la lumière monochromatique à une longueur d'onde $\lambda = 365$ nm afin d'amorcer la copolymérisation radicalaire photo-amorcée. Le solvant est ensuite évaporé et un monolithe polymère est obtenu.

La durée totale d'irradiation a été réduite à deux heures par rapport à la littérature. Après polymérisation et élimination du solvant, les matériaux obtenus sont homogènes (vérifié par la caractérisation de différentes zones). De plus, cela diminue l'évaporation potentielle de solvant pouvant résulter de l'échauffement à l'intérieur du four UV.



Figure 3-1 : Four Spectrolinker XL-1500 UV, équipé de 6 lampes de 15 W émettant à $\lambda = 365\text{nm}$.

Les matériaux se présentent sous la forme de longs cylindres dans le but d'observer une hauteur d'imbibition de plusieurs centimètres. Cependant, des cylindres plus longs ou très fins mais très larges sont complexes à former par cette méthode. En effet, durant la phase d'évaporation du solvant porogène, une contraction légère peut avoir lieu. Celle-ci est d'autant plus forte et non uniforme lorsque les matériaux cylindriques présentent un volume important, qui finissent alors par présenter des courbures ou des fractures. Cet effet est mineur pour les cylindres de moins de 2 cm de diamètre. Après des tests de répétabilité qui seront présentés plus tard, le choix de l'extraction du solvant porogène s'est porté sur une évaporation sous vide à 15 Pa durant une nuit à température ambiante. Une analyse gravimétrique confirme l'extraction totale du solvant porogène. Enfin, les échantillons sont stockés dans une enceinte climatique ventilée sous contrôle thermique fixé à 20°C, et hygrométrie fixé à 40% d'humidité relative.

3.2– Caractérisation

3.2.1 – Microscopie Electronique à Balayage

Les échantillons ont été observés par Microscopie Electronique à Balayage (MEB), réalisée sur un microscope MERLIN de Zeiss, équipé de détecteurs In Lens et SE2, utilisant une tension d'accélération de 5 ou 10 kV, avec une ouverture de diaphragme de 30 μm . Les coupes minces de monolithe obtenu, réalisées à l'aide d'une lame de rasoir, sont recouvertes d'une fine couche de 4 nm d'épaisseur d'un alliage de platine/palladium grâce à un pulvérisateur cathodique Cressington 208 HR. L'homogénéité du matériau est visuellement observée de façon qualitative. Ce niveau de porosité, obtenu par séparation de phase avec le solvant, montre une structure caractéristique constitué d'empilements de globules de polymère denses et connectées formant un réseau tridimensionnel poreux fortement ouvert. Il est difficile de déterminer sur ces clichés une taille de pore caractéristique de par la tortuosité et les connexions très nombreuses du réseau poreux. Le matériau étant formé à partir d'un ratio volumique important de solvant porogène, il est très majoritairement constitué de pores enchevêtrés de formes complexes.

Chapitre 3 – Matrice microporeuse

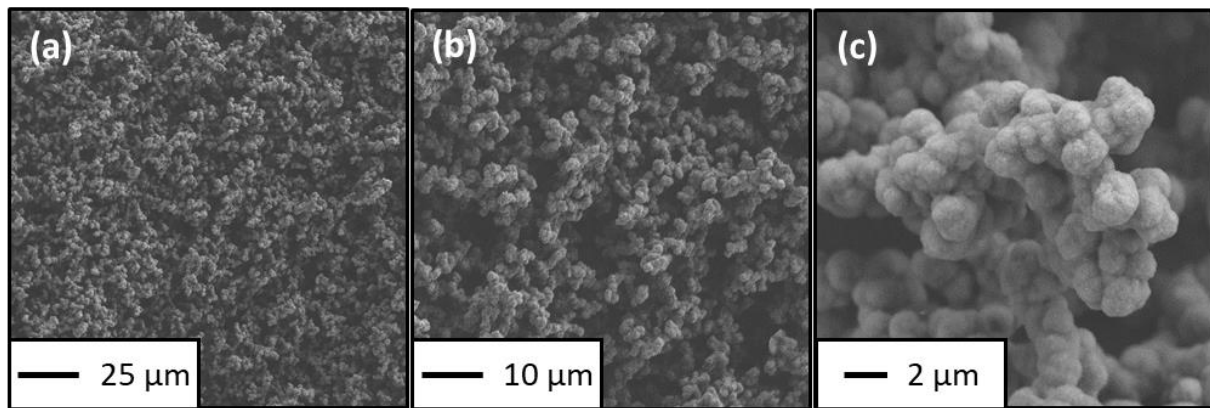


Figure 3-2 : Clichés MEB de la structure microporeuse homogène de la matrice de PHEMA obtenue par séparation de phase en présence d'*i*-PrOH.

3.2.2 – Porosimétrie par Intrusion de Mercure

Le taux de porosité, la taille des pores et la distribution poreuse des matériaux sont déterminés par Porosimétrie par Intrusion de Mercure (PIM) sur un appareil AutoPore IV 9500 de Micromeritics. La détermination des caractéristiques poreuses des matériaux est basée sur l'équation de Washburn qui corrèle la pression appliquée ΔP_i (de 0,003 à 206,8 MPa) au rayon du pore R (soit 350 μm à 6 nm) dans lequel le mercure pénètre (voir Eq. 3-1). Les matériaux poreux massifs synthétisés dans les conditions présentées précédemment (cf. 3.1.1) possèdent une porosité fine autour de 2-4 μm connectée à travers tout le matériau, comme présenté sur la Figure 3-3.

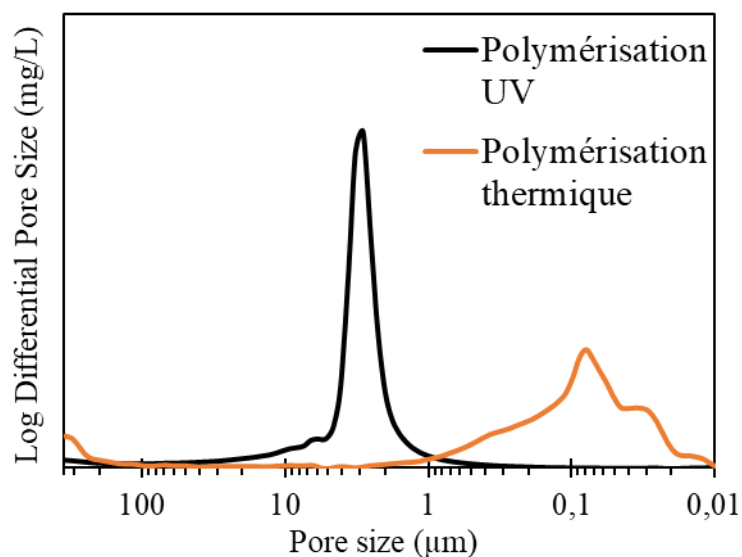


Figure 3-3 : Profils poreux obtenus par PIM de la matrice microporeuse de PHEMA obtenues via deux méthodes distinctes d'amorçage de la polymérisation : à l'aide d'amorceurs thermiques (orange) ou photochimiques (noir).

Il s'agit du diamètre permettant au mercure liquide de saturer l'intégralité du matériau et sera donc considéré comme rayon caractéristique du réseau poreux pour la suite. En effet,

Chapitre 3 – Matrice microporeuse

le moteur de l'imbibition est la pression capillaire, déterminée dans des tubes pour un liquide i par l'Eq. 3-1 avec un rayon R du tube.

$$\Delta P_i = \frac{2\gamma_i \cos(\theta_i)}{R} \quad \text{Eq. 3-1}$$

La géométrie de cette structure monoporeuse est différente d'un tube, donc la validité de ces formules doit être expliquée. Le mécanisme permettant d'obtenir une taille d'ouverture de pores par porosimétrie par intrusion de mercure est une pression capillaire imposée sur le mercure dont l'angle de contact avec le matériau est de $\cos(\theta_{Hg}) = -1$, lui permettant d'accéder à des pores de rayon équivalent R . La géométrie est identique pour la pénétration du mercure ou pour l'imbibition spontanée par les liquides, comme proposé sur le schéma de la Figure 3-4. Il est donc acceptable de considérer le rayon obtenu avec cette méthode comme identique à celui de la pression capillaire durant l'imbibition. L'utilisation du rayon obtenu par PIM est validée dans le modèle de Lucas-Washburn.

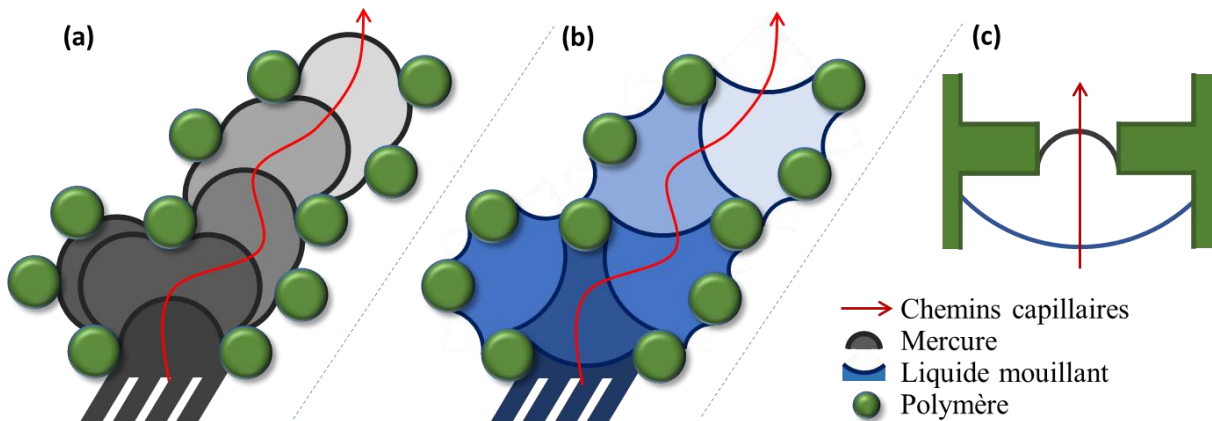


Figure 3-4 : Schéma proposé pour valider le rayon de courbure en porosimétrie au mercure comme équivalent à celui utilisé en imbibition. Matrice microporeuse pénétrée par le mercure (a) ou un liquide mouillant (b) : la structure est équivalente pour l'imbibition capillaire par le mercure ou les liquides mouillants. Matrice à structure complexe (c) : les deux pressions capillaires ne sont pas équivalentes pour progresser dans le matériau.

3.2.3 – Densité

Il est possible de déduire le taux de porosité global \emptyset du matériau par mesure de sa densité, la densité du polymère dense étant connue pour notre composition (d'HEMA et d'EGDMA dans un rapport molaire 70/30), et est de $1,15 \text{ g/cm}^3$:

$$\emptyset = \frac{d_{\text{poreux}}}{d_{\text{dense}}} \quad \text{Eq. 3-2}$$

Pour cela, des échantillons de volume cylindrique sont synthétisés dans des seringues, avec une hauteur et une surface connue, ce qui nous donne une densité autour de $[0,230 - 0,245] \text{ g/cm}^3$, d'où une porosité autour de 79 à 80 %. Pour la synthèse de cette matrice, un rapport massique de 80/20 en alcool/monomères a été choisi, impliquant un

Chapitre 3 – Matrice microporeuse

rapport volumique autour de 83/17 car la densité de l'alcool ($0,786 \text{ g/cm}^{-3}$) est faible par rapport aux monomères ($1,07 \text{ g/cm}^{-3}$). En supposant une légère évaporation de l'*i*-PrOH dans le four UV, la porosité de 80% obtenue après extraction du solvant reste cohérente.

3.2.4 – Angle de contact

Afin de déterminer l'angle de contact de différents fluides sur le polymère composant les matériaux poreux, des films minces non poreux sont synthétisés. Pour s'approcher d'une surface plane, avec un minimum de rugosité qui modifierait l'angle de contact (Cassie and Baxter, 1944), la solution est polymérisée entre deux plaques de verres. Même si une légère contraction du matériau est observée en fin de polymérisation, un film mince plan en contact avec une plaque de verre a été utilisée pour les mesures d'angle de contact. L'état de surface est estimé par des clichés MEB présentés sur la Figure 3-5. Ces mesures sont réalisées à l'aide d'un tensiomètre Teclis. Une caméra CCD est utilisée pour recueillir des images de l'interface liquide/air durant l'étalement. Une seringue dépose des gouttes sur la surface du polymère solide, ou bien les force à s'étaler. La Figure 3-5 ci-dessous montre que le polymère choisi possède un angle de contact de 45° lors du dépôt de la goutte d'eau. Lorsqu'une goutte d'huile de silicone ou de dodécane est déposée sur l'échantillon, elle s'étale pour couvrir une très grande surface. On considère donc l'angle de contact des huiles (silicone ou alcanes) sur cette matrice polymère comme étant proche de 0° .

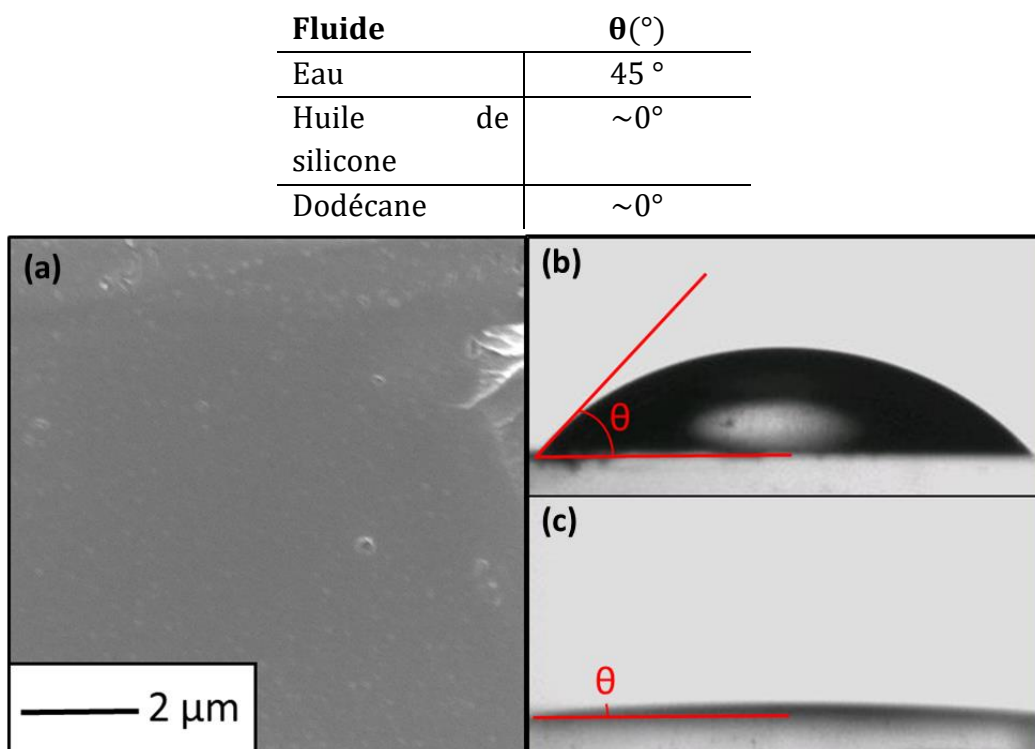


Figure 3-5 : (a) Cliché MEB de la surface d'un film non poreux de polymère (HEMA/EGDMA 70/30 mol) et dépôt sur le film dense d'une goutte d'eau (b) ou d'huile de silicone (c) observé par caméra CCD.

3.3– Mesures de perméabilité et d'imbibition

3.3.1 – Perméabilité

Le temps d'écoulement d'une colonne d'eau au travers de différents matériaux microporeux préalablement saturés en eau a été mesuré par la méthode présentée dans le chapitre 2. Afin de vérifier si la perméabilité d'un échantillon restait bien constante tout au long d'une mesure, une confirmation de la décroissance exponentielle de la hauteur du niveau d'eau a été effectuée sur de longues distances. La Figure 3-6 ci-dessous présente des enregistrements du niveau d'eau diminuant de 40 cm à 15 cm en plusieurs heures dans un tube.

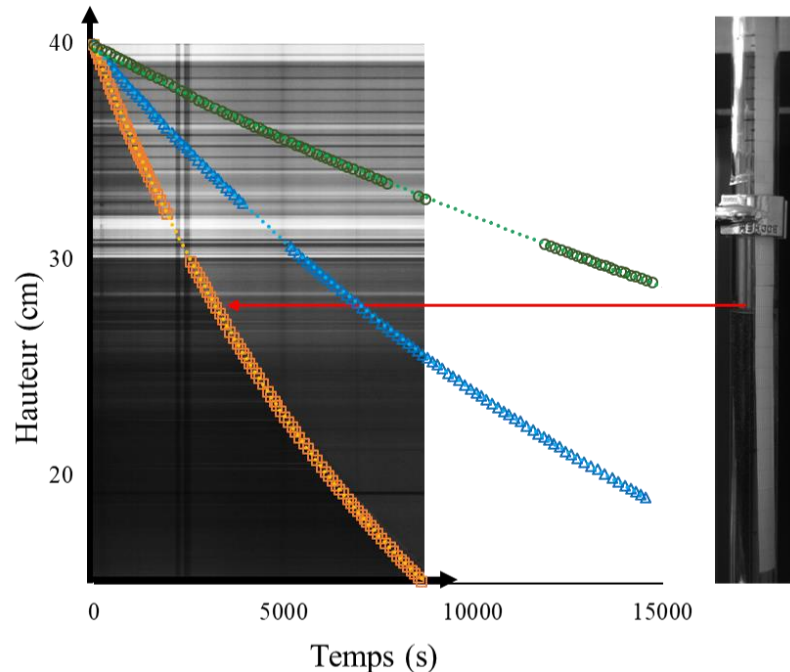


Figure 3-6 : (gauche) Suivi de la chute du niveau d'eau au cours du temps de trois échantillons et représentation visio-spatiale de l'échantillon orange. (droite) Chute d'eau dans le tube entre 40 et 15 cm suivi par caméra.

Pour rappel de l'équation 2-4 :

$$H(t) = H_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \left(\tau = \frac{\mu L S_{tube}}{\rho g k S_{sample}} \right) \quad \text{Eq. 3-3}$$

Sur une chute d'hauteur d'eau de 40 à 15cm, l'Eq. 3-3 est bien respectée pour chaque échantillon : une chute exponentielle du débit est observée. Leur perméabilité est donc constante au cours de l'expérience. L'écoulement est effectué plusieurs fois dans un même échantillon et la valeur de perméabilité reste la même. Chaque échantillon garde une perméabilité relativement constante une fois saturé et quelques résultats sont présentés sur le

Tableau 3-1 :

Chapitre 3 – Matrice microporeuse

Tableau 3-1 : Perméabilités obtenues sur une chute de hauteur d'eau de 40 à 15 cm

τ (s)	k (m ²)
42 500	1,17*10 ⁻¹³
19 200	2,63*10 ⁻¹³
8 720	5,28*10 ⁻¹³

Des valeurs précises de perméabilité sont obtenues pour chaque échantillon, et ces valeurs obtenues sont répétables lors d'écoulements successifs au travers d'un même échantillon. Pourtant, malgré des structures significativement proches selon les mesures de porosimétrie et les valeurs de densité obtenues, des différences notables peuvent être observées lors de la mesure de perméabilité entre plusieurs échantillons à priori similaires. La figure ci-dessous montre un panel de perméabilité pour des échantillons monoporeux synthétisés sous les mêmes conditions. Ils présentent une dispersité importante de résultats, avec un coefficient de variation CV (défini comme le rapport entre l'écart-type et la moyenne) atteignant plus de 37%, sans prendre en compte la valeur la plus haute, considérée comme aberrante (sinon $CV = 65\%$). Une étude statistique pour trouver un intervalle de confiance sur les résultats (Student, 1908) sur un risque d'erreur de 3% nous donne les bornes de l'intervalle de confiance, indiqué sur le graphique en Figure 3-7.

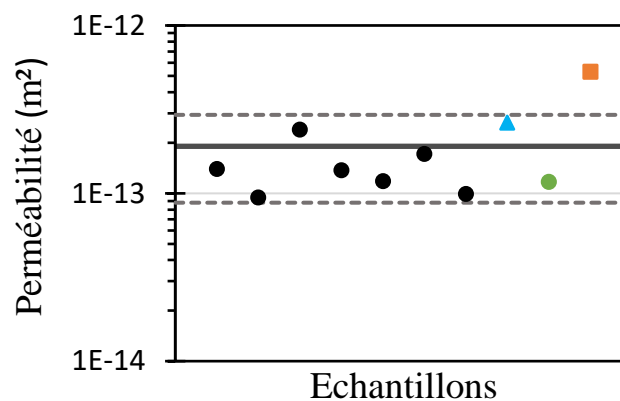


Figure 3-7 : Perméabilité de plusieurs matrices microporeuses. Trait plein : valeur moyenne. Trait pointillé : intervalle de confiance. Trois exemples colorés sont étudiés sur une hauteur de 40 à 15 cm.

Ces échantillons microporeux présentent une perméabilité autour de $1,9 \pm 1,0 * 10^{-13} \text{ m}^2$ (ceci est un intervalle de confiance, pas un écart-type). Cette dispersité sera étudiée du point de vue des mécanismes d'imbibition, mais n'a pas pu être expliquée par la caractérisation structurale du matériau dans son état sec.

Chapitre 3 – Matrice microporeuse

Cet intervalle est ensuite comparé aux valeurs prédites par le modèle de Kozeny-Carman. Ce modèle prend en compte la chute de pression d'un fluide pour traverser un milieu poreux, et une perméabilité du milieu est alors obtenue, sous la forme :

$$k = \frac{\psi_s^2 D_p^2}{180} \frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)^2} \quad \text{Eq. 3-4}$$

avec ε la porosité de l'empilement, ψ_s la sphéricité des particules et D_p la dimension des particules. Ce modèle empirique est basé sur l'écoulement d'un écoulement laminaire, au sein d'empilements granulaires compacts dont la porosité est généralement inférieure à 40% du volume total, mais les mêmes mécanismes de dissipation de charges sont mis en jeu ici, décrits par la loi de Poiseuille. En considérant des particules de polymère sphériques, de dimension moyenne de 1,7 μm comme observé au MEB précédemment, la perméabilité prédite est de $2 * 10^{-13} \text{ m}^2$, tout à fait cohérent avec l'intervalle de valeurs mesurées.

3.3.2 – Imbibition – Suivi du front

3.3.2.1 – Suivi par Radiographie

L'imbibition est suivie visuellement dans un premier temps. Les massifs microporeux sont épais et peu poreux (80 %). Le front ne peut être suivi sur des cylindres de plus d'un centimètre par transparence à l'aide d'une lampe à lumière visible. Les rayons X du tomographe sont utilisés pour suivre la montée capillaire du front par radiographie comme présenté dans le chapitre précédent.

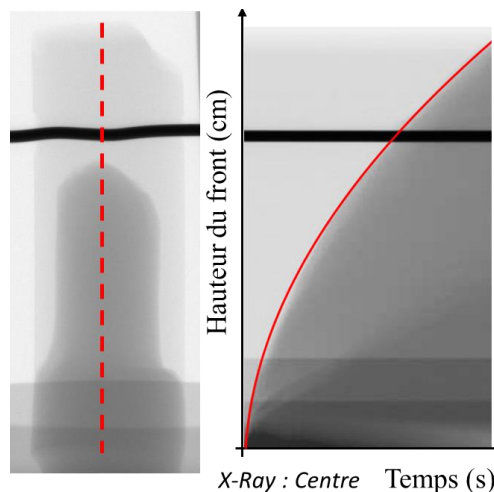


Figure 3-8 : (Gauche) Cliché de radiographie de la montée de l'eau dans l'échantillon. (Droite) Analyse spatio-temporelle de la montée du front en utilisant une suite continue de clichés, au milieu de l'échantillon le long des pointillés rouges. La courbe rouge par-dessus représente $h(t) \propto \sqrt{t}$.

La Figure 3-8 montre un cliché de radiographie calibré afin de n'observer que le front d'eau, plus sombre, à travers le matériau presque transparent. Le front semble uniforme au cœur du matériau, pénétrant sous la forme d'un unique large doigt d'eau. La succession de clichés permet d'obtenir un film de 10 images par seconde présentant ainsi l'évolution

Chapitre 3 – Matrice microporeuse

du front au cours du temps. Une courbe modèle $h(t) \propto \sqrt{t}$ est superposée en rouge sur cette image et montre que le front d'imbibition suit cette tendance. La tige métallique supportant l'échantillon est quant à elle totalement opaque, et observé par une bande noire.

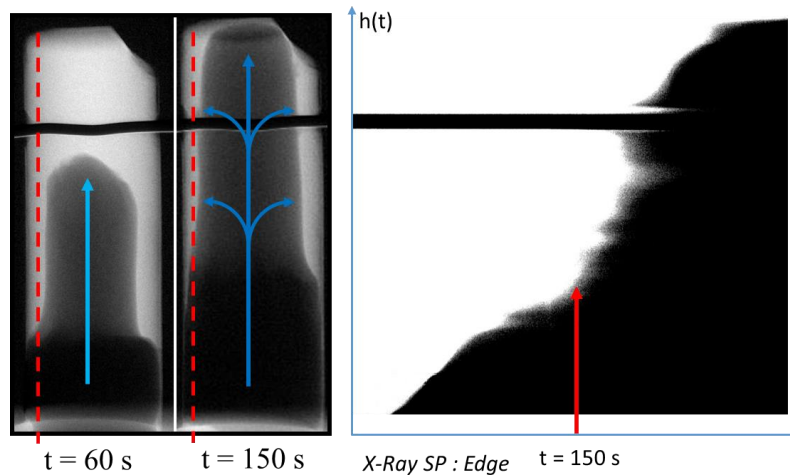


Figure 3-9 : (Gauche) Radiographie du front à plusieurs instants : bords de l'échantillon imbibés une fois la limite supérieure atteinte par capillarité. (Droite) Suivi visio-spatial du front d'imbibition au bord de l'échantillon, le long des pointillés rouges.

Les images sont ensuite traitées et comparées à l'échantillon totalement saturé. Cela fait apparaître en clair les zones sèches qui seront ensuite saturées, et le niveau de gris augmente avec la saturation par rapport à l'état final. La Figure 3-9 montre ainsi que les bordures du cylindre restent sèches au début de l'imbibition, et ne sont saturées que dans un second temps, une fois le front ayant atteint la limite supérieure. Une analyse visio-spatiale du bord de l'échantillon montre l'apparition de l'eau tardivement et sur toute la hauteur. Cette hétérogénéité radiale apparaît probablement lors du séchage sous vide, avec une contraction de la paroi extérieure. Ce volume est pour la suite considéré comme faible et la saturation est considérée comme totale sous le front, comme présenté ensuite.

3.3.2.2 – Suivi par gravimétrie et vidéo

L'imbibition est ensuite suivie pour les matrices microporeuses par la combinaison « gravimétrie et vidéo », présentée en chapitre 2. Le suivi visuel par caméra ne permet pas d'observer un front progressant dans l'échantillon. Celui-ci n'est pas transparent à la lumière visible, et comme vu précédemment la surface n'est imbibée que dans un second temps. Néanmoins, l'augmentation du volume de l'échantillon est suivie en observant les bords du massif simultanément au suivi de masse. Pour rappel, la saturation du matériau est définie comme la quantité d'eau absorbée par celui-ci par rapport à la quantité d'eau maximale qu'il peut contenir dans son volume poreux : $Sat(t) = \frac{m(t)}{m_{finale}}$. La saturation est supposée totale sous le front d'imbibition, par hypothèse d'un front uniforme et d'une

Chapitre 3 – Matrice microporeuse

porosité ouverte totalement accessible afin de pouvoir la déterminer par l'Eq. 3-6. La hauteur du front est ainsi déduite de la mesure de gain de masse.

$$Sat(t) = \frac{m(t)}{m_{finale}} = \frac{h(t) * \emptyset \rho S}{h_{\text{échantillon}} * \emptyset \rho S} \quad \text{Eq. 3-5}$$

donc

$$h(t) = \frac{Vol}{S} = \frac{m(t)}{\emptyset \rho S} \quad \text{et} \quad Sat(t) = \frac{m(t)}{h_{\text{échantillon}} * \emptyset \rho S} \quad \text{Eq. 3-6}$$

L'augmentation de volume de l'échantillon est déterminée en la supposant uniforme dans toutes les directions, à partir du diamètre, qui est mesuré en continu dans le plan face à la caméra. Celle-ci est présentée en Figure 3-10 avec le suivi de la saturation d'un échantillon de 3cm de haut. Lorsque le volume poreux (calculé à partir du volume de l'échantillon sec) est rempli d'eau, le rythme d'imbibition ralentit considérablement, indiquant que le front de liquide a atteint la limite supérieure du matériau. A ce moment, l'échantillon continue lentement à accumuler du liquide, et le volume total du matériau commence à significativement augmenter, avec le gain d'eau dans l'échantillon.

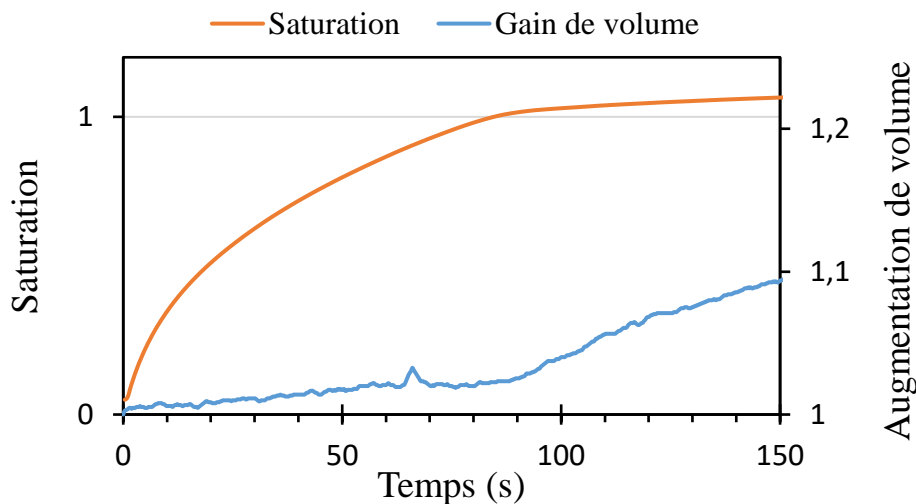


Figure 3-10 : Courbe de Saturation (en orange) et d'augmentation du volume moyen de l'échantillon au cours du temps (en bleu).

Les matériaux après synthèse ont un diamètre équivalent à la seringue, mais celui-ci diminue lors de l'extraction du solvant porogène par évaporation sous vide, en général d'environ 3 à 5% pour un diamètre de 1,22 cm. L'augmentation de volume observée en fin d'imbibition est en corrélation avec l'observation en radiographie d'une imbibition radiale des bords de l'échantillon, légèrement plus contractés durant leur synthèse.

En général, en étudiant des matériaux poreux déformables (éponges, fibres...), ce gonflement doit être considéré avec attention lorsqu'il se produit en parallèle à l'imbibition. Il faut alors prendre en compte le changement de surface accessible par le liquide et également apporter une légère modification de la porosité si le gonflement est important (Zhou et al., 2018). Dans notre cas, l'augmentation de volume ne débutant que dans un second temps, une fois le front ayant atteint la limite supérieure du matériau, la

Chapitre 3 – Matrice microporeuse

surface du front capillaire sera considérée comme constante durant l'imbibition et égale à la surface du cylindre sec pour la suite dans l'Eq. 3-6. De plus, la matière polymère n'absorbe pas d'eau.

Par ailleurs, la contraction de la structure polymère lors de l'extraction du solvant porogène est relativement constante, entre 10 et 15% du volume total, et ces écarts ne sont pas suffisants pour expliquer la dispersité mesurée en perméabilité.

3.3.2.3 – Répétabilité de l'imbibition à l'eau

Lors de l'imbibition spontanée des matrices microporeuses, la représentation en échelle log-log ($\log(\text{hauteur})$ en fonction du $\log(\text{temps})$) montre après quelques secondes des droites de pente $\frac{1}{2}$. Le comportement en $h(t) \propto \sqrt{t}$ est dominant après quelques secondes. Ce comportement laisse à penser que le modèle de Lucas-Washburn détaillé dans le 1^{er} chapitre (cf. 1.2.2.2 : seules les forces visqueuses s'opposent à la capillarité) pourrait convenir pour modéliser l'imbibition dans ce matériau.

L'imbibition à l'eau des matrices poreuses dont la perméabilité a été mesurée dévoile une dispersité de la vitesse de montée du front, mais elle n'a pas pu être corrélée avec la variation de perméabilité. En effet, les échantillons présentant la perméabilité la plus importante à l'eau ne présentent pas une imbibition plus rapide par suivi gravimétrique comme présenté en Figure 3-11 pour différents échantillons. Les trois matériaux mesurés sur de longues chutes de hauteur en perméabilité sont représentés par les 3 même symboles colorés. De plus, une fois la hauteur de ces échantillons atteinte, vers 3 cm, un plateau apparaît. Ce plateau n'est pas totalement plat car la plupart de ces échantillons présentent toujours un léger gonflement.

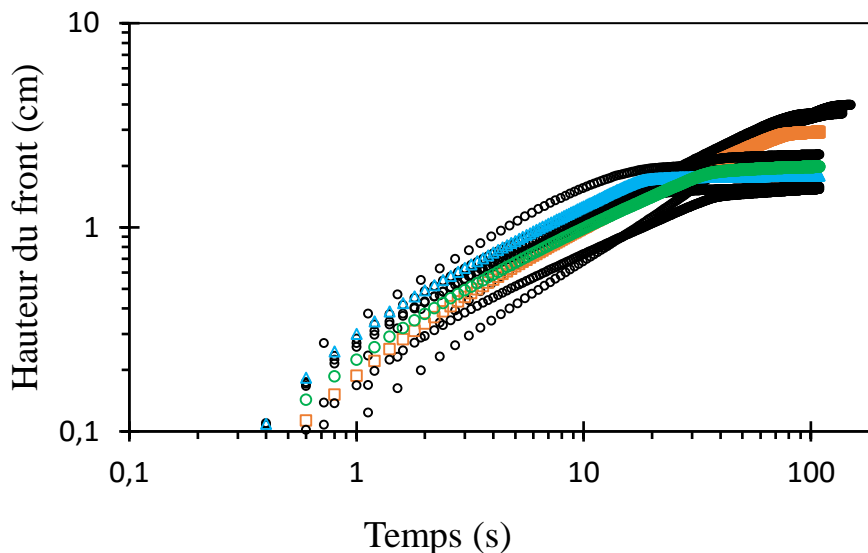


Figure 3-11 : Suivi de l'imbibition par gravimétrie pour différents échantillons dont la perméabilité a été précédemment mesurée (Orange : $k = 5,6$; Bleu $k = 2,7$ et vert $k = 1,1 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$).

Chapitre 3 – Matrice microporeuse

La stabilité des propriétés d'imbibition de cette matrice poreuse est critique pour pouvoir étudier l'influence de l'ajout d'un second niveau de porosité. D'autres paramètres ont alors été étudiés pour essayer de déterminer la source de ces variations :

- **Influence de l'humidité relative du stockage**

Les monomères utilisés sont dotés de nombreux atomes d'oxygène et de protons labiles. Parmi les différents paramètres étudiés, le taux d'humidité de l'air est suspecté d'influencer les propriétés de surface du polymère, dont une modification de l'angle de contact modifierait la vitesse d'imbibition. Plusieurs matrices ont été synthétisées simultanément, séchées de la même manière sous un vide de 15 Pa durant une nuit à température ambiante, puis stockées trois jours dans des enceintes avec un taux d'humidité contrôlé. Ces enceintes sont des dessiccateurs comportant un volume important d'une solution saturée en sel alcalin (cf. Figure 3-12) spécifique au taux d'humidité recherché (Greenspan, 1977) comme présenté au Tableau 3-2, ou bien l'enceinte climatique à humidité relative contrôlée fixée à 40 % ou 55 % d'humidité relative à 25°C.

Tableau 3-2 : Humidité relative de l'atmosphère contrôlée par une solution saturée en sel ionique

Sel	LiCl	NaCl	KCl	K ₂ SO ₄
% Humidité (20°C)	13	76	85	97

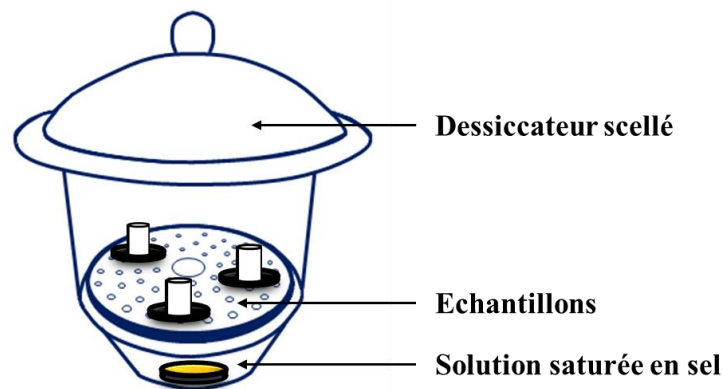


Figure 3-12: Schéma d'une enceinte à taux d'humidité contrôlé et taux d'humidité relatif à chaque solution saturée en sel.

Pour tous ces matériaux, l'imbibition spontanée par l'eau est suivie dans ces échantillons dans l'instant après sortie de leur enceinte. L'imbibition de ces différentes matrices est présentée sur la Figure 3-13, et l'ensemble des courbes suit le comportement en $h(t) \propto \sqrt{t}$, représenté par une pente $\frac{1}{2}$ en échelle log-log, après quelques secondes. Les premières secondes représentent le temps pour la balance d'équilibrer le brusque saut de masse apporté par le ménisque capillaire au contact de la surface d'eau, et d'autres effets expliqués dans le Chapitre 2. Les différentes mesures sont bien représentées par une courbe modèle en $h(t) = \lambda\sqrt{t}$ avec un coefficient de $\lambda = 3,6 \pm 0,9 * 10^{-3}m^2$:

Chapitre 3 – Matrice microporeuse

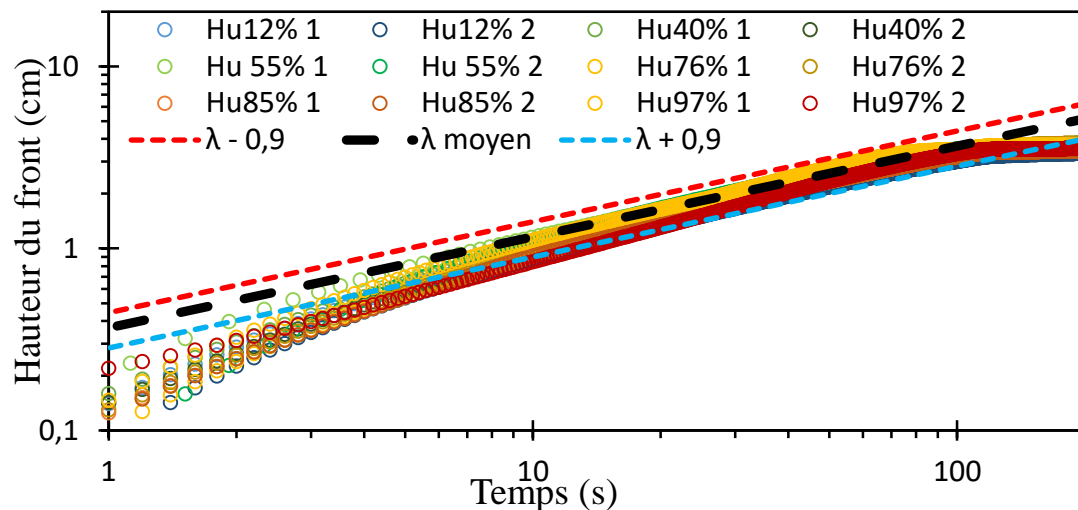


Figure 3-13 : Courbes d'imbibition des matrices microporeuses maintenues à différents taux d'humidité relative, et modèle de Lucas-Washburn (avec $R = 4 \mu\text{m}$ et $k = 1,9 * 10^{-13} \text{m}^2$).

En répétant les mesures, la dispersion des résultats semble aléatoire en fonction du taux d'humidité durant le stockage. Aucune tendance ne se dégage de ces essais, donc aucun lien n'a pu être déterminé entre le taux d'humidité durant le stockage et la vitesse d'imbibition, mais la dispersion est relativement plus faible que précédemment : en suivant un protocole de synthèse identique pour chaque composé, les écarts restent faibles. En appliquant l'Eq. 3-7 issue du modèle de Washburn-Lucas adapté à des matériaux poreux de forme « pores tubulaires » rappelé ci-dessous, une courbe moyenne suit correctement le comportement d'imbibition observé une fois stabilisé (au bout de quelques secondes).

$$h(t) = \sqrt{\frac{4k \cos \theta \sigma}{\varepsilon R \mu} * \sqrt{t}} \quad \text{Eq. 3-7}$$

Avec un rayon de pores de $R = 4 \mu\text{m}$, avec le coefficient λ mesuré avec sa variation, une perméabilité apparente de $k = 1,5 \pm 0,6 * 10^{-13} \text{m}^2$ est déterminée pour ces matériaux. Cette gamme de perméabilité est proche de l'écart expérimental mesuré pour différents échantillons. Ce modèle de Lucas & Washburn est adapté à l'imbibition de cette matrice par l'eau.

• Influence d'autres paramètres

Ensuite, pour certains de ces taux d'humidités, d'autres étapes de conservation des échantillons ont été étudiées, afin de déterminer leur influence stabilité sur l'imbibition. Le but étant de déterminer s'il est possible de diminuer les écarts de vitesse d'imbibition, ainsi que de vérifier si une étape du cycle de vie des matériaux se révèle être critique sur les propriétés d'imbibition des matériaux. Les autres paramètres étudiés sont donc :

- La durée de stockage à ce taux d'humidité, de quelques heures à plusieurs semaines.
- Le temps sous vide pour extraire le solvant porogène en fin de synthèse, à 15 Pa, allant de quelques heures (l'alcool est volatile) à plusieurs jours.

- Le temps de stockage dans l'enceinte à atmosphère contrôlée, à 40% d'humidité, avant toute modification, de quelques heures à plusieurs semaines.

Ces conditions sont vérifiées pour différentes humidités relatives de 13, 40, 76, 85 et 97%. Comme le montre la Figure 3-14, aucun impact clair n'a été observé malgré les différences importantes des traitements à différentes conditions d'humidité. Néanmoins, des conditions brutales comme un séchage trop court ou un stockage très long ont pu changer le rythme d'imbibition sur les premiers instants : une grande partie des courbes d'imbibitions ont besoin de plus de temps pour s'imbiber au rythme attendu, avec un équilibrage du ménisque allant sur environ 20 secondes, plus lent que précédemment. Mais le rythme se maintient au final selon les mêmes conditions de vitesses que précédemment jusqu'au plateau de 3cm correspondant à la limite supérieure des matériaux.

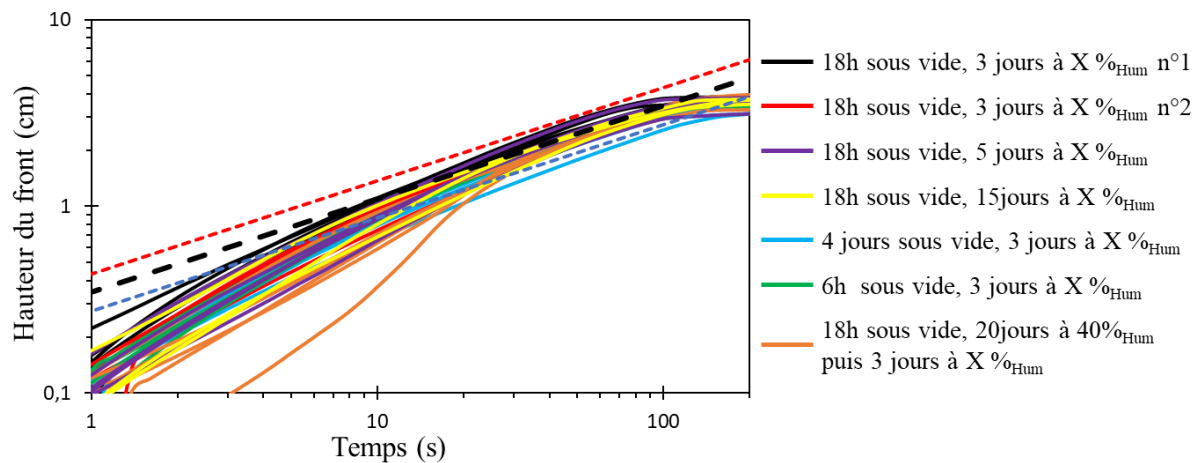


Figure 3-14 : Courbes d'imbibition des matrices microporeuses après impact de différents paramètres de préparation ou de stockage, avec la même courbe modèle prédite par Lucas-Washburn avec $R = 4 \mu\text{m}$ et $k = 1,5 \pm 0,6 * 10^{-13} \text{ m}^2$.

Sur les différentes étapes précédant l'imbibition, ni le taux d'humidité, ni le temps de stockage ne semblent avoir d'influence sur le comportement en imbibition de la matrice mono-poreuse polymère qui est utilisée. Si aucun paramètre influent n'a été trouvé pour réduire la dispersité de la vitesse d'imbibition, le procédé de synthèse a été uniformisé autant que possible sur les différents paramètres connus pour essayer de centrer le comportement de la matrice autour d'une moyenne fiable. Même en gardant cette synthèse aussi fixe que possible, la perméabilité fluctue comme présenté précédemment Figure 3-7.

3.3.2.4 – Imbibition à l'aide de différents fluides

L'imbibition naturelle spontanée d'autres liquides est ensuite étudiée au sein de la matrice poreuse. Nous remarquons alors que les écarts de vitesses d'imbibitions sont plus marqués avec l'eau. En effet lors de l'imbibition du matériau avec différentes huiles, le gonflement de la matrice poreuse n'a pas été observé, donc l'hypothèse d'une saturation totale malgré l'hétérogénéité en surface est davantage valide. Ainsi, La hauteur du front

Chapitre 3 – Matrice microporeuse

est mesurée dans des matrices microporeuses par différents fluides par gravimétrie. L'échelle de temps est ici normalisée par les paramètres du fluides à 20 °C : $t * \sigma / \mu$ avec la tension de surface σ et la viscosité μ des différents fluides, afin de comparer les profils d'ascension capillaire entre ces différents fluides. La Figure 3-15 regroupe l'imbibition de différentes huiles de silicone dont la viscosité a été vérifiée dans le Chapitre 2, et une imbibition avec l'eau proche du modèle de Lucas-Washburn vu précédemment. Selon cette échelle de temps, le comportement en imbibition est parfaitement équivalent pour les différents fluides. Une courbe maitresse se dégage alors, de forme $h(t) \propto \sqrt{t * \sigma / \mu}$ et de pente $\sqrt{2} * 10^{-7}$ en unités S.I., équivalente à celle de la Figure 3-13 pour une échelle de temps non-adimensionnée avec les paramètres de l'eau.

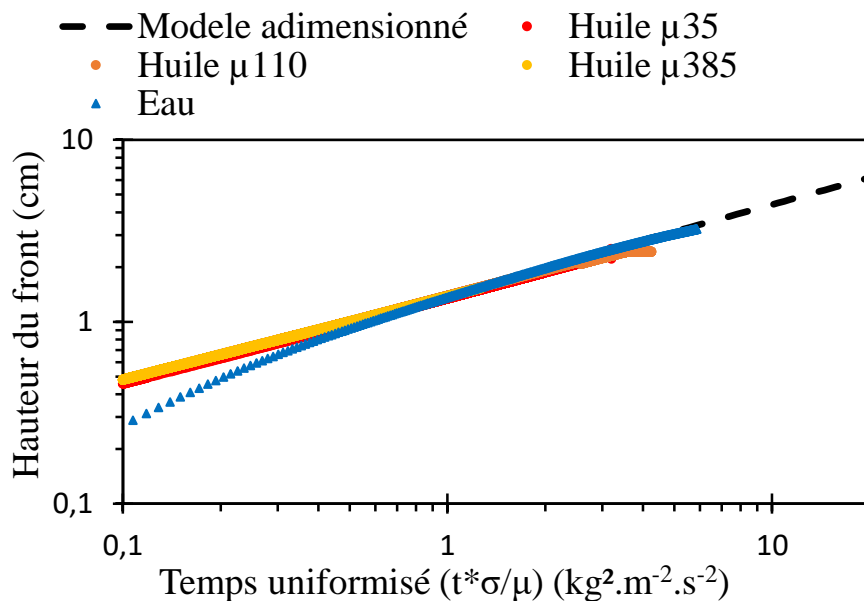


Figure 3-15 : Mesures d'imbibition spontanée des matrices microporeuses par l'eau ou différentes huiles de silicone, adimensionnées par les paramètres des fluides, et comparées à l'imbibition prévue par le modèle de Lucas-Washburn.

Selon l'équation de Washburn adaptée aux milieux poreux, présentée en Eq. 3-7, la hauteur du fluide ne dépend que d'un ensemble de paramètres du matériau poreux, et de $\sqrt{\sigma t / \mu}$, en adaptant le rayon de courbure avec l'angle de contact du fluide. Ces matériaux présentent donc la même structure qu'avec l'eau. Le rayon de courbure obtenu par la caractérisation n'est pas confirmé par une mesure de la hauteur de Jurin, prédite à 2,7 mètres pour l'eau et environ 1mètre pour les huiles, mais les gammes de perméabilité déterminées sont parfaitement cohérentes avec le même modèle de Lucas-Washburn.

Le seul écart notable entre le modèle de Lucas & Washburn et les données expérimentales est observé sur les premières secondes de l'imbibition, modifiées par l'inertie (Quéré, 1997) du fluide et l'équilibrage du ménisque. Ceci est surtout vrai pour l'eau, car l'huile s'imbibant plus lentement, l'inertie est faible et le ménisque s'équilibre plus vite avec un angle de contact faible.

3.4– Conclusion

La matrice microporeuse, matériau monoporeux de référence, a été caractérisée selon plusieurs analyses, et assez d'informations structurelles ont été recueillies pour pouvoir prédire le comportement par différents fluides durant une imbibition spontanée sur une faible hauteur. L'équation de Lucas-Washburn est un modèle efficace pour prédire l'imbibition dans ces matrices microporeuses homogènes, proposant une perméabilité apparente cohérente avec la gamme de perméabilité mesurée, du même ordre que celle proposée par Kozeny-Carman.

La large gamme de perméabilité mesurée est probablement la cause des écarts de vitesse observés lors de l'imbibition par l'eau, mais son origine n'a pas pu être reliée à la synthèse de la matrice microporeuse, dont différents paramètres ont été étudiés sans en dégager de tendances. Enfin, une augmentation du volume du matériau microporeux est également observée. Cependant, ce phénomène est négligé car il n'apparaît qu'une fois l'imbibition terminée dans la direction principale d'ascension, et est expliqué par des parois plus compactes et donc de résistance hydraulique plus importante, après le séchage des matrices en fin de synthèse. Ces zones contractées lors du séchage gonflent alors lors de l'humidification, pour revenir à leur organisation initiale en fin de polymérisation.

3.5- Bibliographie

- Bernabé Zafon, V., Canto-Mirapeix, A., Simo Alfonso, E.F., Rami-Ramos, G., Herrero-Martinez, J.M., 2009. Comparison of thermal- and photo-polymerization of lauryl methacrylate monolithic columns for CEC. *ELECTROPHORESIS* 30, 1929–1936. <https://doi.org/10.1002/elps.200800553>
- Cassie, A.B.D., Baxter, S., 1944. Wettability of porous surfaces. *Trans. Faraday Soc.* 40, 546. <https://doi.org/10.1039/tf9444000546>
- Greenspan, L., 1977. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. Phys. Chem.* 81A, 89. <https://doi.org/10.6028/jres.081A.011>
- Le Droumaguet, B., Lacombe, R., Ly, H.-B., Guerrouache, M., Carbonnier, B., Grande, D., 2014. Engineering functional doubly porous PHEMA-based materials. *Polymer* 55, 373–379. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.08.067>
- Ly, H.B., 2015. Matériaux polymères fonctionnalisés à double porosité : conception et modélisation. Paris-Est.
- Okay, O., 2000. Macroporous copolymer networks. *Prog. Polym. Sci.* 25, 711–779. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(00\)00015-0](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(00)00015-0)
- Peters, E.C., Svec, F., Fréchet, J.M.J., Viklund, C., Irgum, K., 1999. Control of Porous Properties and Surface Chemistry in “Molded” Porous Polymer Monoliths Prepared by Polymerization in the Presence of TEMPO. *Macromolecules* 32, 6377–6379. <https://doi.org/10.1021/ma990538t>
- Quéré, D., 1997. Inertial capillarity. *Europhys. Lett. EPL* 39, 533–538. <https://doi.org/10.1209/epl/i1997-00389-2>
- Student, 1908. “Student’s” Collected Papers. *Biometrika* 6, 1–25.
- Yu, C., Xu, M., Svec, F., Fréchet, J.M.J., 2002. Preparation of monolithic polymers with controlled porous properties for microfluidic chip applications using photoinitiated free-radical polymerization: Monolithic Polymers. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 40, 755–769. <https://doi.org/10.1002/pola.10155>
- Zhou, M., Caré, S., Courtier-Murias, D., Faure, P., Rodts, S., Coussot, P., 2018. Magnetic resonance imaging evidences of the impact of water sorption on hardwood capillary imbibition dynamics. *Wood Sci. Technol.* 52, 929–955. <https://doi.org/10.1007/s00226-018-1017-y>

Chapitre 4

Matériaux biporeux : Pores larges dispersés

Sommaire

4	- MATERIAUX BIPOREUX : PORES LARGES DISPERSÉS	87
4.1	- SYNTHÈSE, AJOUT DE PARTICULES POROGENES	87
4.1.1	- Obtenir un 2 nd niveau de porosité	87
4.1.1	- Addition de particules porogènes dispersées	87
4.1.2	- Addition de particules porogènes empilées	90
4.1.3	- Extraction des agents porogènes	90
4.2	- CARACTERISATION	92
4.2.1	- Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	93
4.2.2	- Porosimétrie par intrusion de mercure (PIM)	97
4.2.3	- Micro-Tomographie 3D par absorption de rayons X	98
4.3	- MATRICE MICROPOREUSE AVEC INCLUSION DE PARTICULES SOLIDES	100
4.3.1	- Perméabilité	100
4.3.2	- Imbibition – Suivi par gravimétrie	103
4.4	- MATRICE MICROPOREUSE AVEC INCLUSION DE PORES LARGES DISPERSÉS OU EMPILES	104
4.4.1	- Perméabilité	104
4.4.2	- Imbibition spontanée	106
4.4.2.1	- Suivi visuel du front	106
4.4.2.2	- Suivi par gravimétrie	107
4.4.2.3	- Estimation de la saturation partielle sur la hauteur au cours du temps	110
4.4.2.4	- Estimation de la saturation partielle pour chaque niveau de porosité	113
4.5	- CONCLUSION	116
4.6	- BIBLIOGRAPHIE	117

4 – Matériaux biporeux : Pores larges dispersés

4.1– Synthèse, ajout de particules porogènes.

4.1.1 – Obtenir un 2nd niveau de porosité

Pour obtenir le second niveau de porosité contrôlé au sein de la matrice poreuse étudiée précédemment, des particules appelées agents porogènes, ou juste porogènes dans la suite de ce manuscrit, servent d’empreinte au plus grand niveau de porosité. Ces particules sont ajoutées au sein de la solution de monomères et solvant porogène. Les particules utilisées sont choisies afin d’être inertes chimiquement par rapport aux monomères et au solvant porogène. Après polymérisation, la matrice polymère formée est poreuse, permettant à un solvant, choisi quant à lui pour solubiliser ces particules, de pénétrer au sein de la matrice afin d’atteindre les particules puis de les dissoudre. Après extraction de ce solvant, des pores de forme et de taille équivalentes aux particules porogènes choisies sont ainsi obtenus au sein d’une matrice elle-même poreuse. Les matériaux obtenus possèdent deux niveaux distincts de porosité, contrôlés par l’approche du « double porogène » (Le Droumaguet et al., 2014; H. B. Ly et al., 2015).

Les agents porogènes solides utilisés ici sont de deux types. Des particules cubiques de NaCl, tamisées entre 250 μm & 400 μm , et des sphères de polystyrène linéaire d’un diamètre de 140 $\mu\text{m} \pm 10 \mu\text{m}$.

4.1.2 – Addition de particules porogènes dispersées

Les particules porogènes citées précédemment sont ajoutées en quantité variable dans le moule transparent, ici une seringue, avant l’ajout de la solution de polymérisation. La masse des particules ajoutées dans la seringue est mesurée. En connaissant la densité des porogènes et le volume total du matériau, le volume occupé par les particules est alors déduit, et représente une proportion volumique \varnothing_{LP} du matériau. Le reste du volume est constitué par la matrice poreuse à 80%_{vol} présentée dans le chapitre 3. Une représentation schématique du pourcentage volumique occupé par chaque élément est présenté en Figure 4-1.

Chapitre 4 – Pores larges dispersés

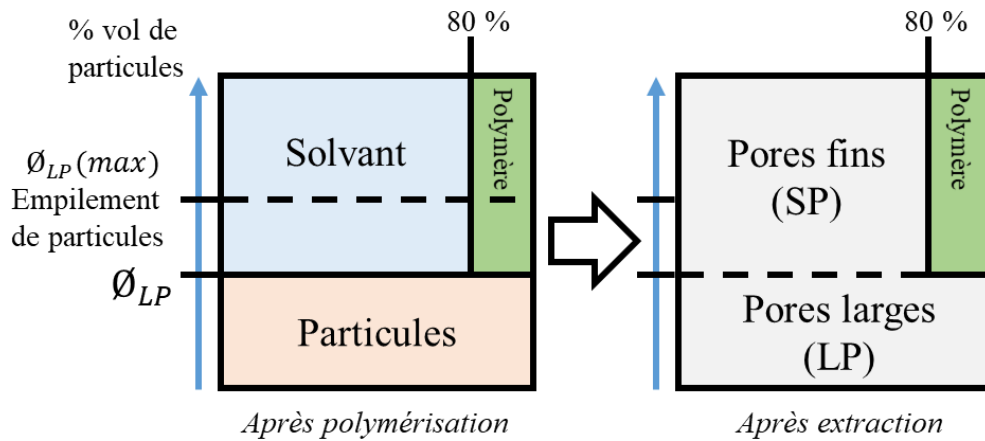


Figure 4-1 : Séparation schématique des différents constituants de l'échantillon en pourcentage volumique occupé. Les particules porogènes occupent un volume \emptyset_{LP} , et la matrice polymère autour est poreuse à 80% après polymérisation (à gauche). Après extraction des deux espèces porogènes (à droite), la porosité totale augmente (en gris) comme somme des pores larges (LP) et fins (SP).

Le taux de grand pores \emptyset_{LP} obtenu après lavage des agents porogènes est accessible *via* la masse m_{part} de particules de densité d_{part} introduites dans le volume Vol_{tot} de la solution avant polymérisation, présenté par l'Eq. 4-1. Après extraction des agents porogènes, la porosité totale \emptyset du matériau est alors obtenue en mesurant la masse m_{poly} du matériau polymère lavé de volume Vol_{tot} (dont la densité de la matrice dense est $d_{poly} = 1,15 \text{ g. cm}^{-3}$), par Eq. 4-2. Cette porosité totale est également obtenue par l'Eq. 4-3, en considérant la porosité apportée par chaque niveau de pores séparément (\emptyset_{LP} et \emptyset_{SP}), comme présentée sur la Figure 4-1.

$$\emptyset_{LP} = \frac{(m_{part}/d_{part})}{Vol_{tot}} \quad \text{Eq. 4-1}$$

Et après extraction des différents porogènes :

$$\emptyset = 1 - \frac{(m_{poly}/d_{poly})}{Vol_{tot}} \quad \text{Eq. 4-2}$$

Et

$$\emptyset = \emptyset_{LP} + (1 - \emptyset_{LP}) * \emptyset_{SP} \quad \text{Eq. 4-3}$$

Les moules utilisés pour synthétiser les échantillons sont cylindriques. Mesurer la hauteur de l'empilement des particules au sein du moule devrait permettre d'accéder au volume de ces particules. Pourtant calculer la masse des particules insérées apporte une meilleure précision que l'observation de la hauteur de cet empilement. En effet l'empilement peut varier en densité s'il s'organise, par agitation ou pression par exemple. Un empilement aléatoire de billes de tailles identique est proche de 62%, et peut augmenter jusqu'à 74% lors d'un empilement parfait tétraédrique. Pour les cubes de NaCl, un empilement parfaitement aléatoire correspond également à environ 65% du volume

Chapitre 4 – Pores larges dispersés

total, alors qu'un empilement organisé des cubes de différentes tailles peut monter, sous pression élevée, à près de 85% du volume total.

Pour obtenir une dispersion homogène des différentes particules au sein de la matrice polymère, la dispersion contenant à la fois le milieu de polymérisation et les particules porogènes est agitée en continu (Figure 4-2) avant et durant la polymérisation, afin de compenser la sédimentation des particules au sein de la solution. Les particules sédimentent de façon homogène dans la seringue placée horizontalement. La seringue est donc fixée à un moteur par une extrémité, puis placée sous rotation horizontale continue selon le schéma présent sur la Figure 4-2.

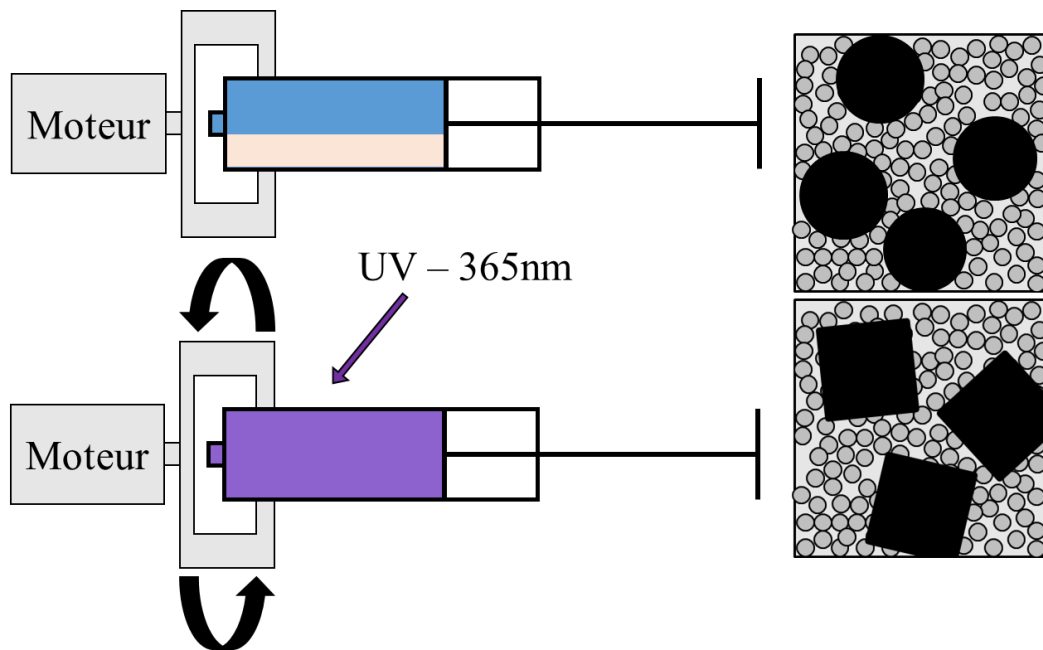


Figure 4-2 : Représentation schématique du système d'agitation dans le four UV (gauche) pour obtenir une dispersion homogène de particules, NaCl cubique ou Polystyrène sphérique, au sein de la matrice polymère (représenté à droite).

Au début de la polymérisation, la solution comprenant 80% en volume de solvant porogène (*i*-PrOH), et le reste du mélange de co-monomères, possède une viscosité très faible (de $2.3 \text{ mPa}\cdot\text{s}^{-1}$), proche de celle l'alcool. La vitesse de sédimentation dépend donc de la différence de densité entre la solution et les particules porogènes. La densité de la solution est de $0,86 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. La densité des billes de polystyrène de $1,05 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ est proche celle de la solution. La sédimentation s'effectue en quelques secondes et une vitesse d'agitation de 100 tours/min suffit à maintenir les billes dispersées dans le milieu. Le NaCl solide est bien plus dense, de l'ordre de $2,14 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Une vitesse de rotation bien plus importante, de l'ordre de 200 tours/min est nécessaire pour garder une dispersion qui semble homogène. La qualité de la dispersion sera étudiée ensuite, par tomographie 3D (cf. 4.2.3). La polymérisation débutant très rapidement, en quelques minutes la viscosité de la solution augmente considérablement, améliorant la répartition homogène des particules. Cette méthode permet donc la préparation de matériaux biporeux présentant

Chapitre 4 – Pores larges dispersés

une grande gamme de concentrations en grands pores, de 0 % en pores larges à un empilement presque compact d'environ 70 % en pores larges.

4.1.3 – Addition de particules porogènes empilées

Dans le cas d'un volume de particules inférieur à celui d'un empilement, la méthode précédente est choisie. Lorsque la concentration en particules atteint sa saturation, l'agitation n'est plus nécessaire. Les particules sont déposées dans le réceptacle transparent, avant injection de la solution. Toute présence d'air emprisonné entre les particules est ensuite extraite et les particules sont laissées à sédimenter dans la solution. Le contact entre les particules est supposé comme séparé par une fine couche de solution. La polymérisation est ensuite enclenchée d'une manière identique à celle utilisée pour préparer les monolithes mono-poreux présentés dans le chapitre 3. Pour le diamètre de moule cylindrique choisi de 1,25 cm, la polymérisation est homogène et totale, même au cœur des échantillons même lorsque la concentration en agents porogènes est élevée, que ce soit des particules de NaCl transparentes aux UV ou des billes de polystyrène peu absorbantes pour une longueur de 365 nm utilisée pour amorcer la polymérisation radicalaire du réseau polymère.

4.1.4 – Extraction des agents porogènes

La lixiviation des deux types de particules est effectuée à l'aide de solvants compatibles avec les particules ainsi que l'alcool présent dans le matériau. En effet, le matériau est plongé dans le solvant sans effectuer d'étape de séchage de l'alcool, afin d'éviter les ruptures mécaniques potentiellement engendrés par une succession de retraits. Pour dissoudre les particules de NaCl, l'échantillon est plongé dans de l'eau distillée et placé sous agitation durant trois jours. L'eau distillée est changée deux fois par jour afin de ne pas être contaminée par des traces de sel résiduel recristallisant lors de l'évaporation du solvant. L'alcool diffuse également rapidement dans l'eau, améliorant ainsi la pénétration de l'eau dans le matériau polymère pour atteindre le sel en son cœur. Une fois le lavage effectué, l'échantillon est placé durant la nuit sous vide de 15 Pa afin d'en extraire le solvant. L'extraction totale des particules est confirmée par gravimétrie. Pour dissoudre les billes de polystyrène, un autre solvant est choisi. Celui-ci doit solubiliser les chaînes de polystyrène et permettre leur extraction à travers la matrice polymère, plus lente que pour la dispersion d'ions dans le cas des sels. Parmi les solvants les plus efficaces, le dichlorométhane est sélectionné, d'abord pour sa forte capacité à dissoudre rapidement les particules de polystyrène, mais surtout pour sa faible température d'évaporation. Une extraction au Soxhlet (Figure 4-3) des billes de polystyrène est réalisée car beaucoup moins coûteuse en solvant qu'une extraction classique, et donc plus respectueuse de l'environnement, permettant au solvant d'être continuellement recyclé dans un protocole de lavage isolé et autonome. Avec un cycle de lavage toutes les 5 minutes, 1000 cycles sont atteints en moins de 4 jours. Les échantillons sont ensuite récupérés puis plongés quelques heures dans de l'éthanol afin de substituer une grande partie du dichlorométhane présent dans la porosité des matériaux, avant un

Chapitre 4 – Pores larges dispersés

séchage sous la rampe à vide. En effet, des observations avec plusieurs solvants ont en effet montré que l'extraction du dichlorométhane ou du THF contractait fortement les échantillons (comme présenté ensuite sur les clichés MEB de la Figure 4-10). Cette contraction peut amener à leur fracture, que l'extraction soit réalisée sous vide ou même sous pression atmosphérique.

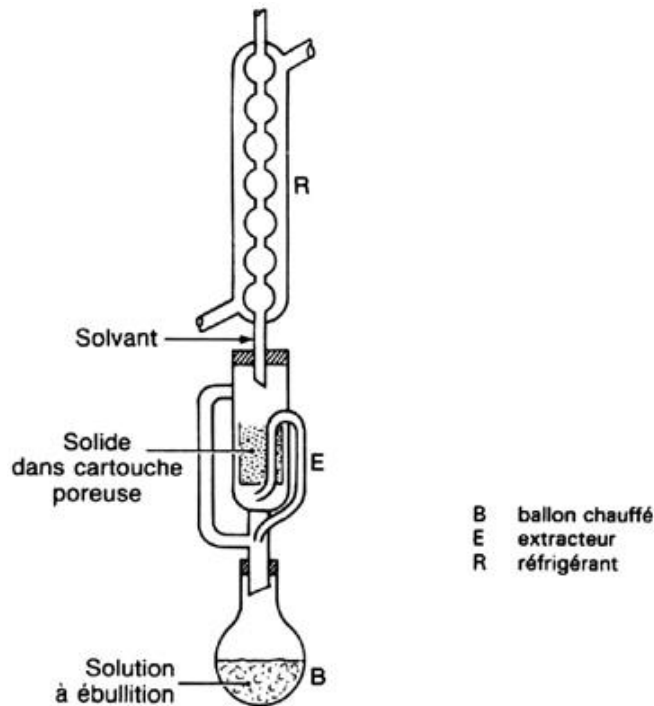


Figure 4-3 : Schéma d'un montage d'extraction dit Soxhlet

Les échantillons biporeux sont ainsi obtenus, constitués de pores larges dispersés ou empilés dans un réseau de plus petits pores. La vérification de l'extraction complète des billes de polystyrène est effectuée par gravimétrie, et également par spectroscopie infrarouge. Le polystyrène se distingue des monomères constituant le réseau polymère par son cycle aromatique et son élimination quasi-totale peut ainsi être facilement vérifiée par spectroscopie ATR-IRTF. Il est très important d'éliminer le polystyrène totalement car il est très hydrophobe et réduirait la pénétration de l'eau au sein des matériaux de façon imprévisible, en recouvrant certains parois.

Le spectre ATR-IRFT en Figure 4-4 montre la disparition du polystyrène lors du lavage. Le spectre du polystyrène pur se retrouve dans le spectre de l'échantillon avant lavage, avec un pic à 700 cm^{-1} correspondant à la déformation de la liaison C-H aromatique monosubstitué ($\delta_{\text{Csp}^2\text{-H}}$), qui disparaît dans le matériau après extraction des billes de polystyrène, ou les deux bandes d'élongation des liaisons aromatiques $\nu_{\text{C=C}}$ à de 1490 et 1602 cm^{-1} . Une analyse SEM sur des échantillons dont le lavage n'est pas total est proposée sur la Figure 4-8.

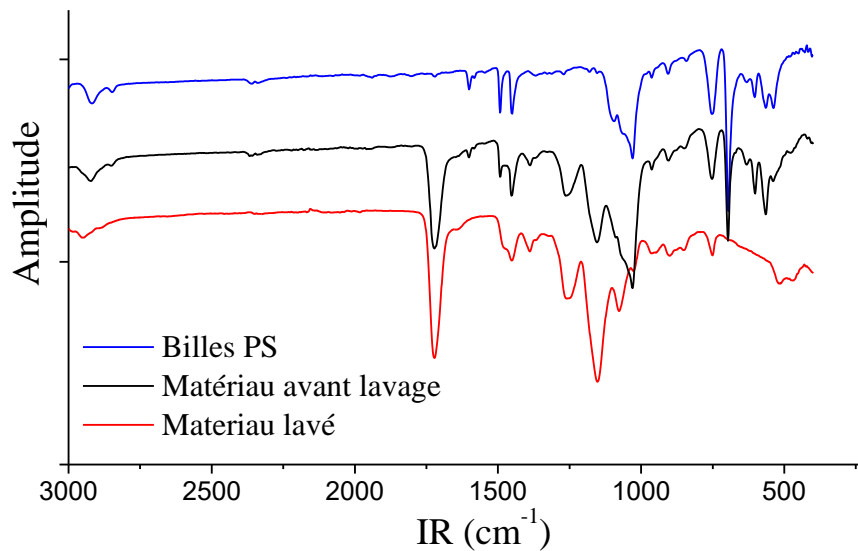


Figure 4-4 : Spectre infrarouge de billes de PS, et d'un matériau avant et après le cycle de lavage.

Sans particules, l'échantillon est composé d'environ 80 % en volume d'un réseau de petits pores (Figure 4-1). L'ajout de pores larges modifie cette répartition, les deux populations de pores se répartissant dans l'échantillon, comme schématisé sur la Figure 4-5 et la Figure 4-1. L'augmentation de la densité de particules dispersées atteint son maximum lorsque les particules sont en contact. Cet empilement aléatoire mène à une structure finale d'environ 70 % de volume occupé par les grands pores (LP), cubiques ou sphériques, pour alors 25 % de volume du réseau de petits pores (SP), soit une répartition du volume poreux de 71 % en LP pour 29 % en SP.

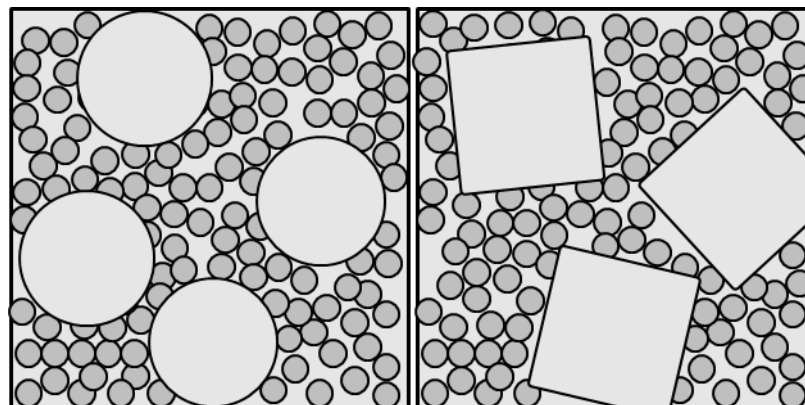


Figure 4-5 : Schéma des matériaux biporeux possédant des pores sphériques de 140 µm (gauche) ou cubiques de 250-400 µm (droite) dispersés dans la matrice polymère poreuse.

4.2– Caractérisation

Ces structures poreuses obtenues sont caractérisées par différentes méthodes apportant des informations complémentaires. Les clichés MEB apportent une vision générale de la structure interne, et les tailles d'ouvertures permettant d'accéder aux différentes populations de pores sont apportées par la PIM, comme précédemment vu

Chapitre 4 – Pores larges dispersés

dans le chapitre 3. De plus, ces échantillons ont une structure complexe dont une représentation interne globale est souhaitée. Une méthode non invasive est alors utilisée pour visualiser précisément la structure interne des matériaux : la tomographie 3D par rayons X. La résolution de cette méthode est de l'ordre du μm , équivalent à la taille des sphères de polymère constituant le réseau tridimensionnel de la matrice. Cette méthode est donc adaptée à l'étude de la taille, la forme et la dispersion des grands pores en particulier.

4.2.1 – Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les Figure 4-6 et Figure 4-7 montrent des échantillons biporeux préparés à partir de grains de NaCl cubiques. Les particules porogènes, insérées dans le mélange réactionnel à différentes proportions volumiques juste avant l'étape de polymérisation sont ensuite extraites de la matrice polymère.

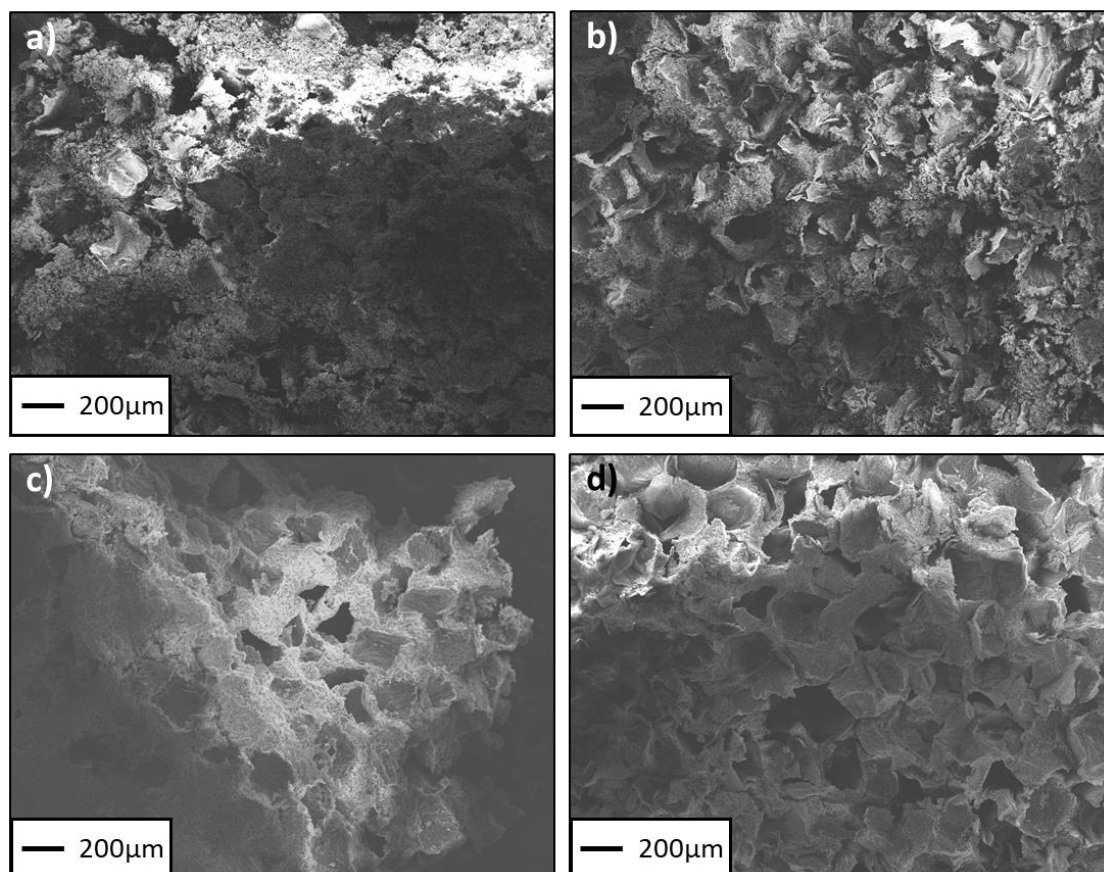


Figure 4-6 : Clichés MEB des matériaux poreux de PHEMA obtenus à partir de particules de NaCl présentes dans différents pourcentages dans le milieu initial de polymérisation : 30% en volume de pores cubiques (a) ; 45 % (b) ; 55% (c) ; 70% (d).

Les clichés précédents de la Figure 4-6 présentent des pores cubiques, empreintes des grains de NaCl tamisés entre 250 et 400 μm , dispersés dans une matrice microporeuse homogène équivalente à celle présentée dans le Chapitre 3. La découpe de l'échantillon montre une surface grossièrement homogène en terme de densité de pores larges. Les grains de NaCl ont été parfaitement éliminés. Un agrandissement des pores cubiques lors

Chapitre 4 – Pores larges dispersés

d'un empilement aléatoire de grain (~70% vol. en pores larges) ne montre pas de connexions régulières entre les différents pores cubiques. Chaque pore large est donc toujours considéré comme isolé, même si très proche d'autres pores cubiques. Cette paroi entourant les grands pores cubiques est alors examinée sur la Figure 4-7, et sera discutée après examen des pores larges sphériques.

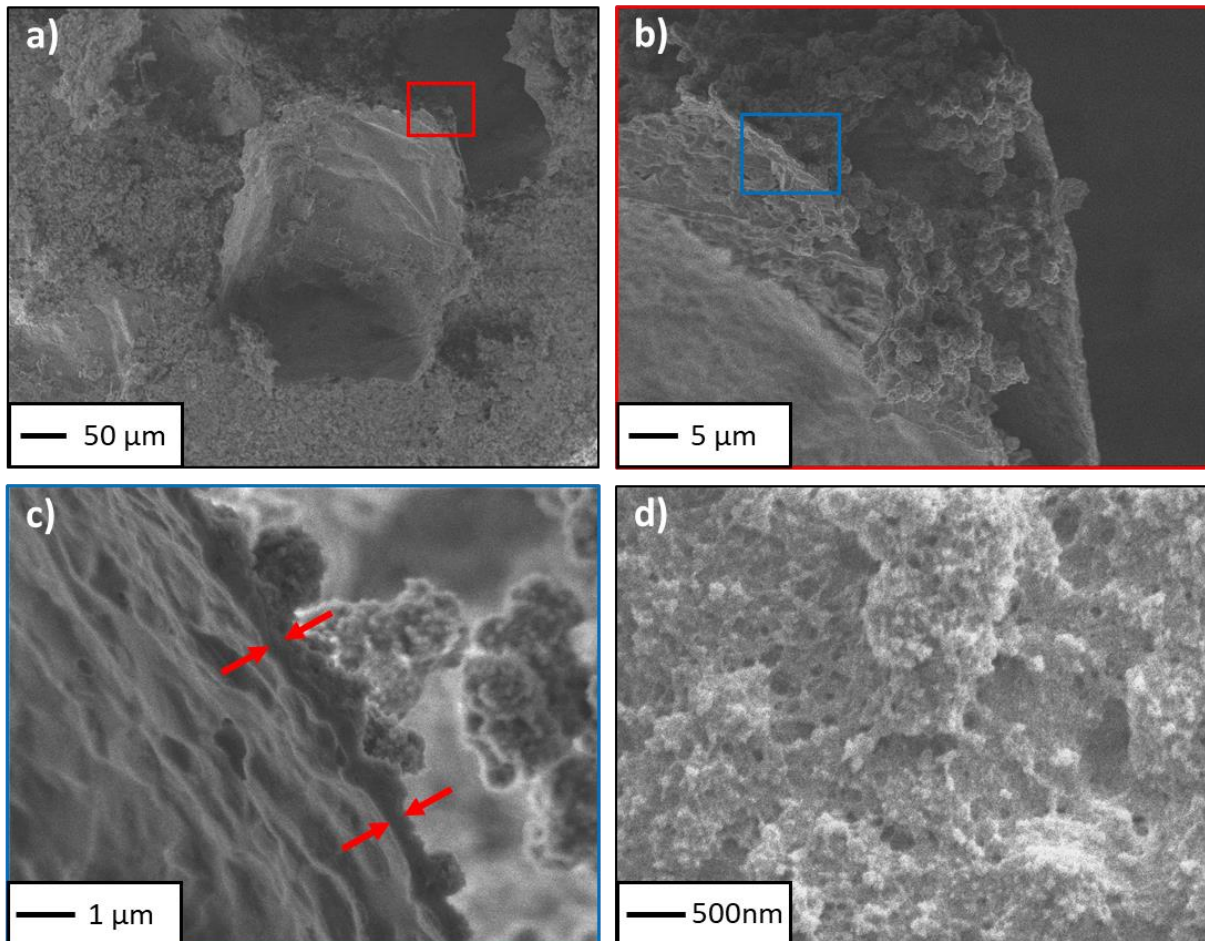


Figure 4-7 : Clichés MEB de matériaux biporeux avec des pores cubiques dispersés à 30% vol. dans la matrice microporeuse : (a) Un pore cubique, (b) (cadre rouge sur a) et (c) (cadre bleu sur b) : Agrandissement sur la paroi fine autour des pores cubiques. Son épaisseur est estimée sur c) à 100-200 nm. (d) Surface haute résolution de la paroi (côté matrice microporeuse).

Avec les pores sphériques présentés sur la Figure 4-8, l'échantillon (a) possède 13% vol. de pores sphériques et montre un rapprochement de certains pores apparaissant lors de la découpe de l'échantillon. Des études ultérieures en tomographie apporteront une meilleure analyse de la répartition des pores dans le matériau. Des coques épaisses semblent séparer les grands pores isolés du réseau de pores fins micrométriques. Ces coques apparaissent sur tous les échantillons, même après extraction totale des billes des réseaux polymères. Elles sont semblables aux coques cubiques prenant la forme des grains de sel sur la Figure 4-7. La composition de ces coques est donc la même dans les deux types de matériau, et identique à la matrice poreuse. Il s'agit de coques composés de poly[HEMA-co-EGDMA].

Chapitre 4 – Pores larges dispersés

L'origine de ces coques est encore mal comprise. Lors de la séparation de phase du polymère et du solvant lors de la polymérisation, une fine couche de polymère se concentre probablement à la surface des différents porogènes solides, dont la surface posséderait une moins bonne affinité avec l'alcool.

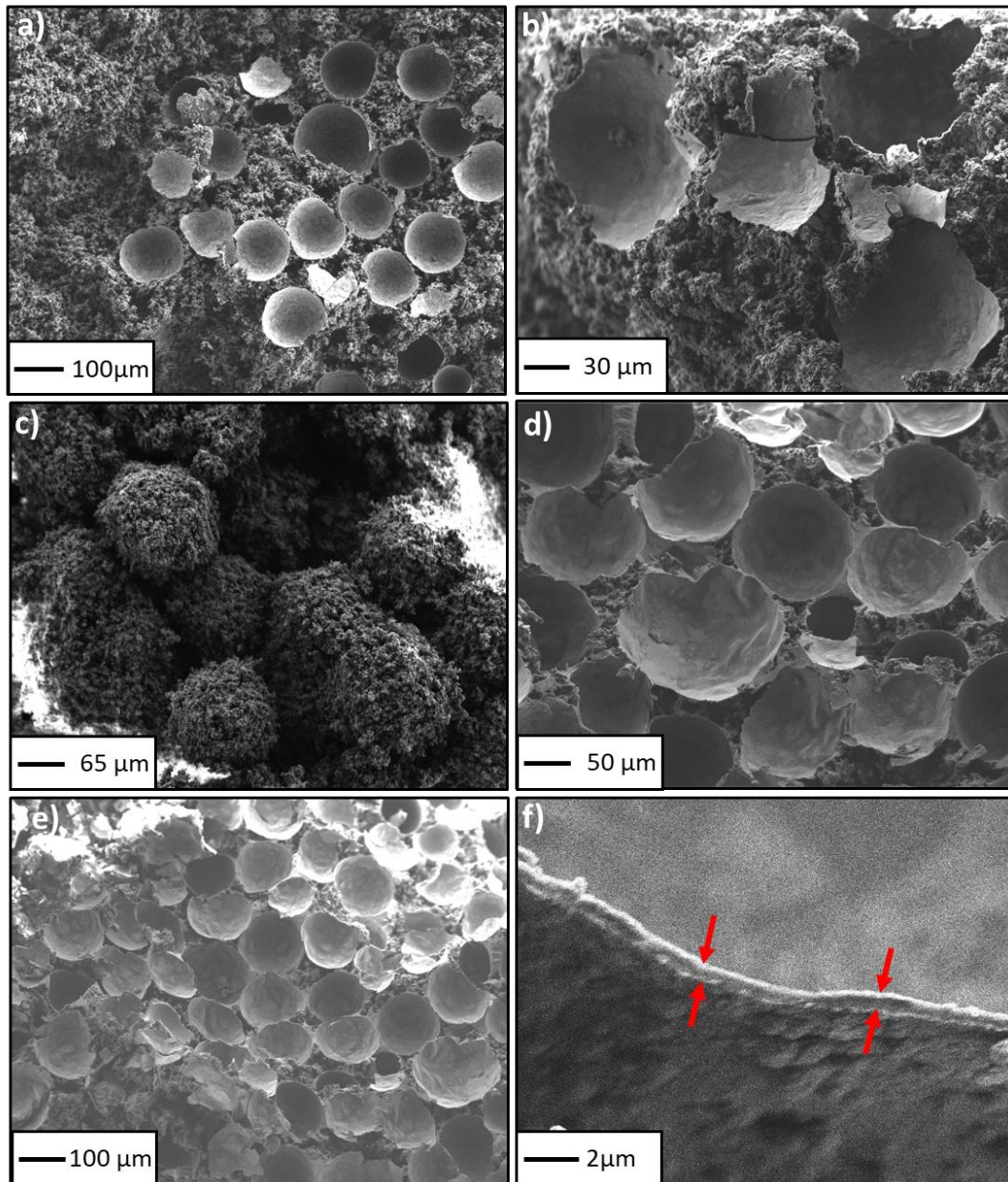


Figure 4-8 : Clichés MEB des matériaux biporeux de PHEMA obtenus à partir de billes de polystyrène porogènes : 13 % vol. de billes (a) ; 26 % vol. de billes (b) ; 40 % vol. de billes non extraites (c) ; 52 % vol. de billes (e) & (f). L'épaisseur d'une coque est inférieure à 200nm (f).

L'épaisseur de ces coques a été mesurée autour de nombreux pores grâce aux clichés MEB. Elles sont uniformes et d'environ 100 nm d'épaisseur (image f) sur la Figure 4-8 et c) Figure 4-7) et ont une épaisseur uniforme dans les différents matériaux. Leur densité et leur perméabilité ne seront pas investiguées au cours des prochaines études. Les solvants utilisés pour dissoudre les différentes particules pénètrent au plus profond

Chapitre 4 – Pores larges dispersés

de l'échantillon et lavent l'intégralité des pores dispersés. Ils passent donc au travers de ces coques, emportant les longues chaînes de polystyrène ou les ions du sel. Cette preuve de leur perméabilité et la faible épaisseur de ces couches nous suffisent pour les considérer comme assez fines et perméables et ne pas nuire au flux de liquide au passage d'un niveau de pore à l'autre. La matrice poreuse dans laquelle les particules sont insérées est semblable quelle que soit la quantité de particules dispersées, et sa structure est identique à la matrice microporeuse sans particules. La quantité de polymère utilisée pour créer ces parois ne semble donc pas modifier la structure globale pour ces taux de particules insérées. La PIM confirmera cette hypothèse.

Les figures suivantes apportent une explication visuelle des défauts que peuvent subir les échantillons si le protocole de lavage des billes de polystyrène n'est pas respecté. Les échantillons présentés sur la Figure 4-9 n'ont pas respecté la durée minimale de 4 jours de lavage présentée précédemment, et leur état sec montre une présence importante de polystyrène mélangé à la structure, malgré une perte de masse de polystyrène importante dans l'ensemble de l'échantillon. L'échantillon (a) montre des sphères vidées de façon partielle depuis leur centre. Pourtant le solvant dissout les billes par leur surface. Le polystyrène dilué dans le solvant s'est donc solidifié de nouveau, lors de l'extraction sous vide du dichlorométhane, autour des parois englobant les grands pores, et dans la matrice (b), car il n'avait pas été suffisamment extrait.

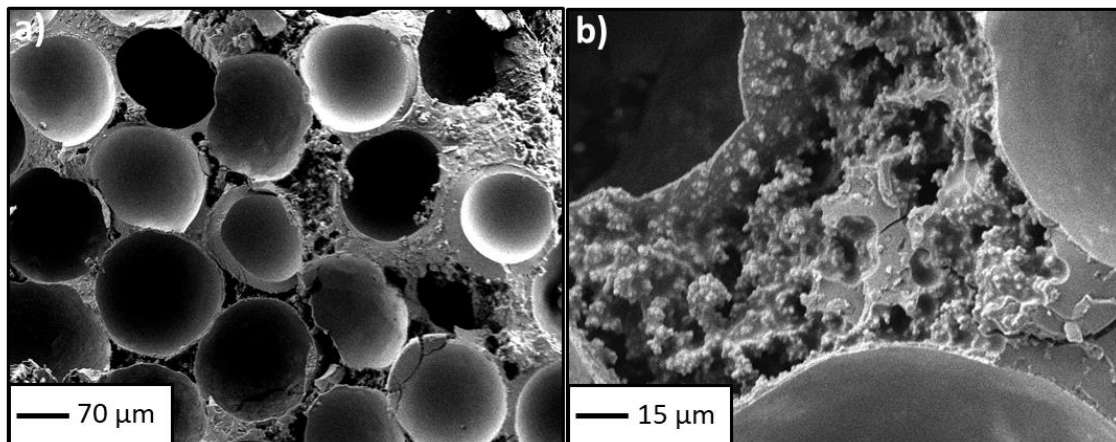


Figure 4-9 : Clichés MEB pour un échantillon de PHEMA biporeux préparé à partir de 65% vol. de billes de polystyrène dont l'extraction au dichlorométhane est incomplète. Coques de polystyrène encore épaisses dans certains pores (a), et polystyrène densifié au cœur de la matrice microporeuse pendant l'évaporation du solvant (b).

Une fois l'extraction achevée, le dichlorométhane a extrait tout le polystyrène lors de son drainage régulier par action du siphon. L'échantillon est donc saturé en dichlorométhane, très volatile de par sa faible température d'évaporation. Lors de l'extraction sous vide, le dichlorométhane doit être substitué dilué par un solvant moins volatile, en laissant préalablement les échantillons saturés de ce solvant tremper dans une solution d'éthanol. Dans le cas contraire, l'évaporation déforme fortement les échantillons, majoritairement au niveau de la structure des grands pores, dont les parois poreuses se contractent, comme présenté sur la Figure 4-10.

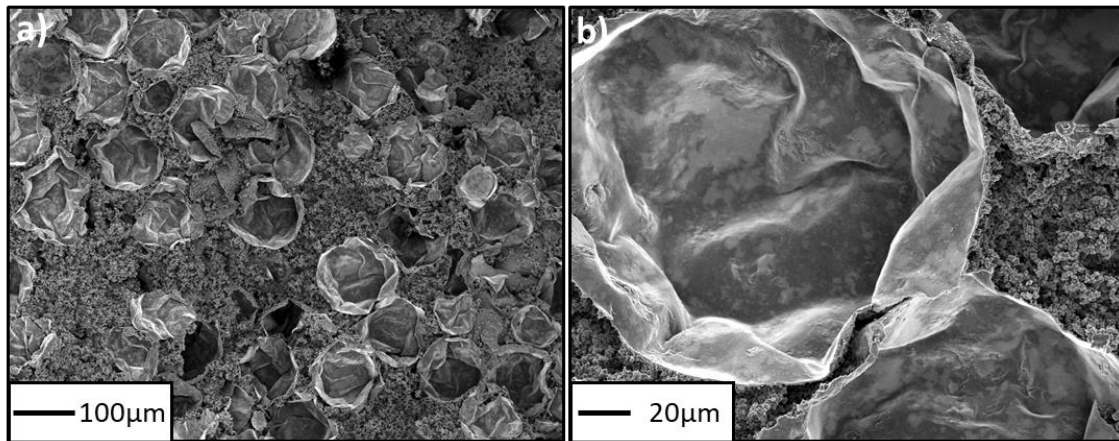


Figure 4-10 : Clichés MEB d'un échantillon de PHEMA biporeux préparé à partir de 40% vol. de billes de polystyrène, rempli de dichlorométhane avant le séchage, amenant à une forte contraction des pores. Les coques sont déformées par la contraction.

4.2.2 – Porosimétrie par intrusion de mercure (PIM)

Des mesures de PIM sont effectuées sur la plupart des échantillons biporeux, après extraction des deux agents porogènes. Les pores les plus grands sont dispersés dans le matériau, comme indiqué sur la Figure 4-5, ou empilés et donc en contact. Les pores étant dispersés et non connectés, le chemin permettant au mercure de les remplir passe principalement par la matrice constituée de petits pores. Un remplissage de tout le matériau, excepté les quelques grands pores en surface, est attendu vers 5 μm , lorsque la pression est suffisante pour pousser le mercure dans la matrice et ainsi remplir les pores larges isolés. Les courbes mesurées, et présentées ci-dessous (Figure 4-11), ne correspondent pas au résultat attendu. Tout d'abord, la présence d'un pic étendu pour des tailles de pores élevées indiquerait que les grands pores se soient remplis de mercure avant que la matrice ne soit saturée. L'amplitude de ce pic est déterminée par la mesure du volume cumulé de mercure injecté en fonction de la pression, et détermine qu'une haute proportion du volume poreux des pores larges est ainsi mesurée. Cette méthode ne semble donc pas adaptée pour caractériser ces échantillons aux grands pores dispersés. Les parois entourant les grands pores pourraient être partiellement fracturées lors de la mise sous vide de l'échantillon avant introduction du mercure. De même, la différence de pression entre l'intérieur de l'échantillon sous vide, car très poreux, et le mercure sous pression présent tout autour pourrait déformer le matériau. Cette compression du matériau par le mercure est analysée par l'appareil de la même manière qu'une pénétration de mercure dans des pores à cette pression, pouvant expliquer la présence de ce large pic à des tailles supérieures que celle obtenue pour la matrice microporeuse. Enfin, le faible volume des échantillons utilisés (entre 0,30 et 0,60 mL pour des échantillons très poreux), issus de quelques morceaux, amène une proportion élevée des pores larges en surface des échantillons, donc directement accessible par le mercure. Le phénomène de grands pores contractés ou remplis avant la matrice est en effet moins visible pour les matériaux issus de billes de PS, plus petits donc moins présent en surface. Pour ces différentes raisons, cette méthode est invalidée pour ces matériaux biporeux et

Chapitre 4 – Pores larges dispersés

une nouvelle méthode de caractérisation est choisie, car non invasive : La tomographie 3D par rayons X.

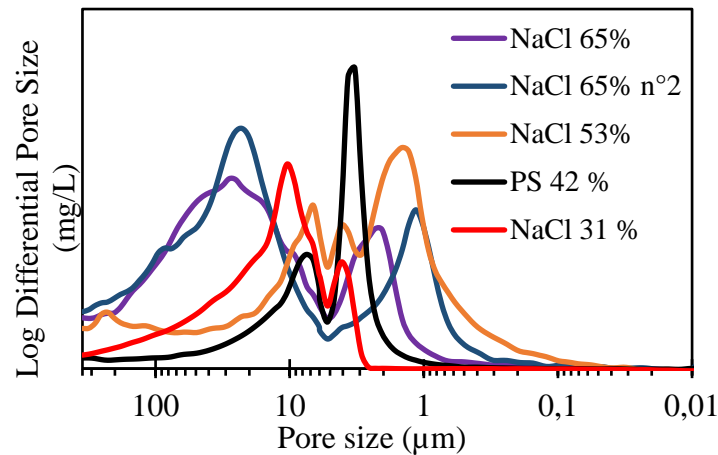


Figure 4-11 : Profils poreux de matériaux biporeux de PHEMA obtenus par PIM. Le pourcentage indique le ratio volumique du porogène utilisé avant son extraction (particules de NaCl de 250-400 μm & billes de polystyrène de 140 μm).

4.2.3 – Micro-Tomographie 3D par absorption de rayons X

Cette méthode de détermination de la structure tridimensionnelle a été brièvement décrite dans le Chapitre 2. L'échantillon est alors placé sur un support tournant, entre un écran et la source de rayons X, dont la tension et le courant permettent de contrôler la puissance des rayons. La proximité de la source permet également d'augmenter la résolution, au dépit du volume total mesuré. Des coupes transversales de la structure interne de l'échantillon sont présentées en Figure 4-12 pour des matériaux biporeux possédant des pores larges dispersés, sphériques ou cubiques, à différents rapports volumiques.

Pour les empilements de pores cubiques ou sphériques, une homogénéité de la porosité a été observée sur toute la hauteur des échantillons. Pour les dispersions de pores, obtenues par agitation continue des particules durant la polymérisation, cette homogénéité supposée a été également contrôlée par cette méthode. Tout d'abord, l'ensemble des coupes transversales est compilé par un logiciel de traitement (ImageJ), et des tranches verticales sur 360° du centre vers le bord de l'échantillon permettent d'obtenir de nombreuses coupes des matériaux dans une direction orthogonale à ces coupes circulaires. La densité de pores (noir, vide) est comparée à la densité de matière microporeuse (blanche) afin de déterminer la fraction volumique de *LP*. Les résultats sont moyennés sur l'ensemble des tranches obtenues du centre vers le bord de l'échantillon cylindrique sur 360°.

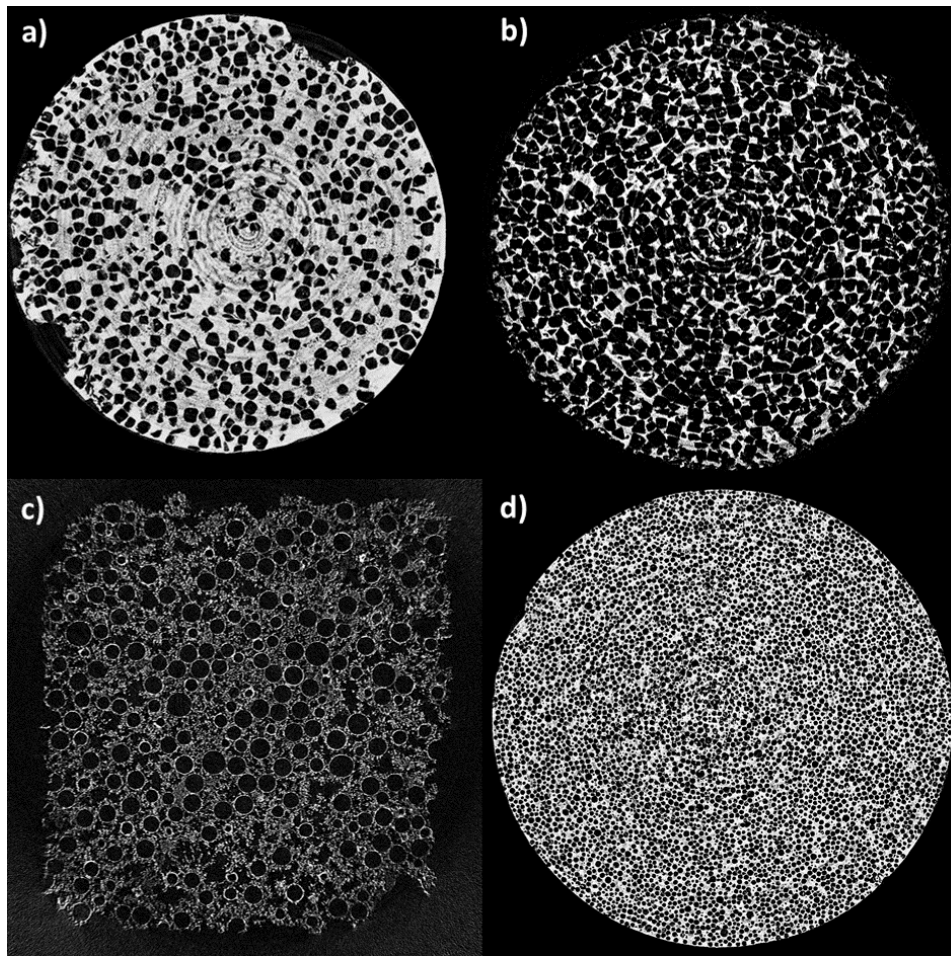


Figure 4-12 : Coupes transversales d'échantillons biporeux de PHEMA obtenus par tomographie 3D (μ -CT) obtenus à partir de a) 42 % vol. et b) 70 % vol. en particules de sel, ou c) 45 % vol. et d) 68 % vol. en billes de polystyrène.

Pour les échantillons biporeux présentant des pores sphériques, la Figure 4-13 montre pour un matériau possédant 48% vol. de pores larges que la dispersion des pores larges est très homogène entre le centre du cylindre et le bord (la courbe orange), avec un taux de pores larges très proche de la valeur moyenne. Cette vérification a également été effectuée dans le sens de la hauteur du cylindre (la courbe bleue, sur 6 mm cm de hauteur), afin de vérifier l'homogénéité de la dispersion dans ce sens également, qui reste très bonne. La densité des billes de PS étant proche de celle du milieu de polymérisation, ces particules ne subissent pas une forte sédimentation durant l'agitation.

Dans le cas des pores cubiques, une inhomogénéité légère a été détectée pour les quelques échantillons étudiés ainsi. Dans le cas d'une dispersion de 42% vol. en pores cubiques, présenté en Figure 4-13, le taux de pores larges est proche d'une moyenne de 38% vol. vers le centre du cylindre, mais est de plus en plus concentré sur les bords, atteignant 50% du volume. L'écart n'étant pas trop important, même pour des échantillons disposant de peu de pores cubiques. L'existence de cet effet a été pris en compte pour la suite de l'étude, mais la structure poreuse sera supposée homogène le long de la surface d'imbibition. Cet effet est certainement dû à la vitesse d'agitation durant la polymérisation, qui n'a pas été parfaitement calibrée. Les particules de NaCl ont une

Chapitre 4 – Pores larges dispersés

densité plus de deux fois supérieure au mélange réactionnel, bien plus élevée que pour les billes de polystyrène, Une vitesse de rotation de la solution trop élevée induirait une légère centrifugation, amenant certaines particules vers le bord avant que la matrice ne se fige. Si celle-ci est trop faible, les particules de densité élevée pourraient légèrement sédimenter durant les rotations

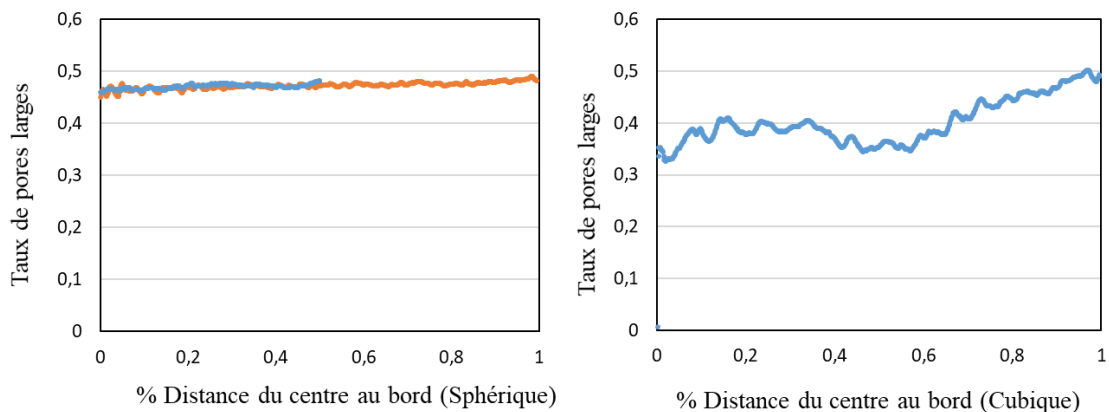


Figure 4-13 : Evolution du taux de pores larges de matériaux biporeux de PHEMA préparés à partir de 48% vol. de billes de polystyrène (gauche) et de 42% vol. de grains de NaCl (droite), en fonction de la distance par rapport au centre de l'échantillon. Etude réalisée par tomographie 3D

4.3– Matrice microporeuse avec inclusion de particules solides

4.3.1 – Perméabilité

Après la polymérisation de la matrice poreuse autour des particules dispersées en solution, certains échantillons n'ont pas été lavés, mais directement séchés. Les particules sont donc encore présentes dans la matrice poreuse et seul le solvant porogène est extrait ainsi. La matrice polymère poreuse obtenue présente alors une dispersion homogène de particules solides denses dans sa structure. Lors de l'extraction du solvant porogène, une diminution de la contraction est observée par rapport à la synthèse de la matrice de micropores seule. En effet, assez naturellement, plus la quantité de particules au sein de la matrice est importante, plus la contraction diminue lors du séchage, car elle est due à la contraction de la matrice. De 6 à 15 %_{vol} de contraction pour la matrice microporeuse seule (2 à 5% dans chaque direction), la contraction ne dépasse pas 3%_{vol} pour un matériau synthétisé autour d'un empilement de billes d'environ 70 %_{vol}. Lorsque le taux de particules est important, le matériau devient néanmoins plus fragile, et se brise plus facilement. Avec les sphères de polystyrène notamment, l'élasticité de la matrice est fortement réduite, et les inclusions solides sphériques induisent un broyage de la structure poreuse sous certaines contraintes, là où les pores larges participent à l'élasticité du matériau.

L'impact de l'ajout d'une densité variable de particules est étudié, sur les mécanismes d'imbibition et sur la perméabilité. Cette étude est majoritairement effectuée

avec les matériaux possédant des billes de polystyrène incluses dans la structure, car les grains de sel sont en partie dissous par les transferts d'eau, qui en seraient alors modifiés.

- **Perméabilité attendue**

La structure poreuse dans ces matériaux est équivalente à la matrice poreuse seule, avec la même taille de pores dans la structure microporeuse observée en Figure 4-14. Seul la porosité totale diminue avec l'ajout d'inclusions solides.

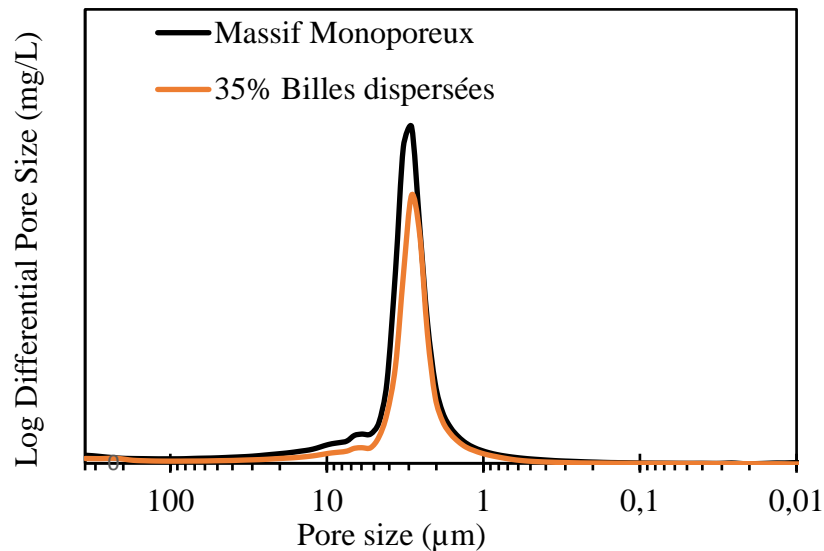


Figure 4-14 : Courbes de Porosimétrie par intrusion de mercure de matériaux microporeux, avec et sans particules sphériques dispersées (PS, 140 µm)

La dispersion de particules, ici des billes de 140 µm occupant une fraction volumique ϕ_{LP} , devrait vraisemblablement diminuer la perméabilité :

Dans un premier temps, la présence des particules diminue la porosité accessible par unité de surface. Occupant de façon homogène un ratio volumique ϕ_{LP} , la porosité accessible diminue d'un facteur $(1 - \phi_{LP})$, diminuant la surface accessible au fluide.

Ensuite, ces particules déforment les lignes de courant au travers du matériau. Cette augmentation, symbolisé par la tortuosité, dépend également du taux de particules dispersées dans la matrice poreuse. Au maximum, pour un empilement compact tel que $\phi_{LP} = \phi_{LP(max)} = 70\%$, la ligne de courant qui arrive face à une particule sphérique doit contourner la partie supérieure de la bille de rayon R et parcourir une longueur approximativement de $\frac{\pi}{2} * R$ pour contourner toute la bille. Le nombre de billes à contourner sur la longueur totale dépend de la fraction en particules ϕ_{LP} , tel que pour un ratio volumique de ϕ_{LP} en particules sur une hauteur L , la longueur de la ligne de courant est au maximum $L_{eff} = (1 - \phi_{LP})L + \phi_{LP} * \frac{\pi}{2}L$. Donc la tortuosité $\tau = L_{eff}/L < 1 + \phi_{LP} * (\frac{\pi}{2} - 1)$. L'impact de la tortuosité est bien plus faible que la baisse de la porosité totale. En effet la tortuosité n'est pas tellement modifiée par ce type de dispersion homogène de particules sphériques, contournées par l'écoulement sans augmenter

Chapitre 4 – Pores larges dispersés

considérablement la longueur du courant. En utilisant d'autres formes de particules, comme des feuillets parallèles de silice, la perméabilité d'échantillons poreux est considérablement modifiée dans des directions préférentielles, orthogonales aux feuillets (Zid et al., 2019) en augmentant ainsi la longueur moyenne des chemins d'écoulement.

Ainsi, la perméabilité k_p attendue d'un matériau contenant ces particules sphériques devrait diminuer par rapport à la perméabilité k_{SP} de la matrice poreuse sans particules, telle que :

$$k_p \sim k_{SP} * \frac{1 - \phi_{LP}}{1 + \phi_{LP}(\frac{\pi}{2} - 1)} \quad \text{Eq. 4-4}$$

La perméabilité devrait donc baisser jusqu'à un minimum, pour un matériau présentant empilement compact de particules, de $k_p \sim k_{SP} * 0,25$, comme présentée sur la Figure 4-15 par un trait pointillé.

- **Perméabilité mesurée**

La perméabilité a été mesurée pour plusieurs taux de dispersions de particules occupant de 0% à jusqu'à 65%_{vol} de l'échantillon, et ces résultats sont présentés en Figure 4-15. Précisons qu'ici, ces résultats n'ont pas été répétés pour chaque taux de dispersion comme pour la matrice microporeuse seule.

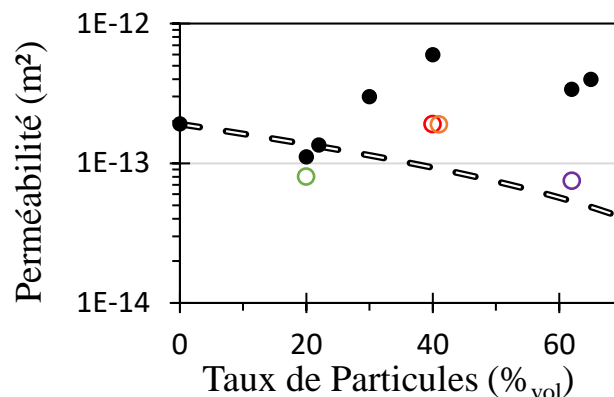


Figure 4-15 : Perméabilité des matrices microporeuses possédant une dispersion graduelle homogène de particules sphériques de polystyrène de 140 μm , et en pointillés les valeurs attendues. Les points vides colorés correspondent aux valeurs observées en imbibition, selon le modèle de Lucas-Washburn.

Il apparaît néanmoins que la présence des billes n'apporte pas de modification de la perméabilité dans le sens attendu. La perméabilité, avec une valeur moyenne de $3,1 (\pm 1,5) * 10^{-13} \text{ m}^2$, est même légèrement plus importante que celle de la matrice microporeuse à $1,9 (\pm 1) * 10^{-13} \text{ m}^2$.

Une première hypothèse pour expliquer cette augmentation de la perméabilité serait la diminution considérable de la contraction du matériau durant le séchage lorsque le taux de particules augmente, pouvant alors augmenter la perméabilité. Pourtant, l'hypothèse d'une ouverture des pores n'est pas non plus observée par porosimétrie à

intrusion de mercure, qui montre un diamètre des ouvertures équivalent avec 30%_{vol} de sphères de polystyrène dispersées ou sans particules (cf. Figure 4-14).

4.3.2 – Imbibition – Suivi par gravimétrie

L'imbibition de différentes matrices poreuses possédant des taux contrôlés de sphères de polystyrène en leur sein est effectué avec de l'eau. Ces différents échantillons ont des hauteurs comprises entre 1 et 2 cm. Les particules étant contournées par l'eau lors de l'imbibition, le volume accessible par l'eau est corrigé par une modification de la porosité totale du matériau. Le volume total du matériau est composé d'un ratio volumique variable ϕ_{LP} de billes, dans une matrice poreuse à porosité $\phi_{SP} = 80\%_{vol}$. La porosité ϕ est déterminée par l'Eq. 4-5 :

$$\phi = \phi_{SP} * (1 - \phi_{LP}) \quad \text{Eq. 4-5}$$

Cette surface accessible par l'eau ($S_a = S * \phi$) est utilisée pour déterminer la hauteur du front depuis la mesure de pesée, qui prend donc en compte les particules dispersées. Cette modification sur la surface est faite uniquement pour déterminer une hauteur de front par gravimétrie, mais n'est pas utilisée pour déterminer la perméabilité apparente des échantillons par l'équation de Lucas-Washburn.

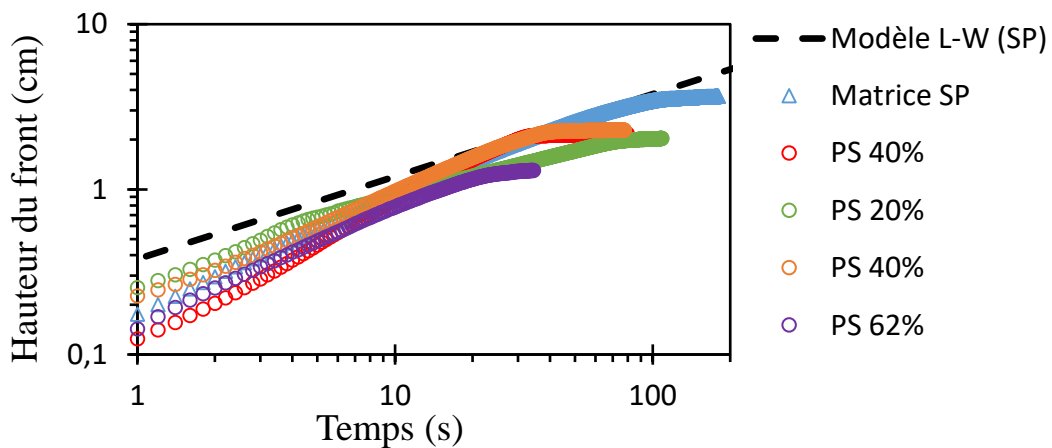


Figure 4-16 : Mesures d'imbibition spontanée par l'eau de matrices microporeuses avec des particules sphériques de polystyrène (140 µm) dispersées, dont le taux volumique est indiqué en légende. L'imbibition de la matrice microporeuse est gardée comme référence.

Ainsi, la Figure 4-16 ci-dessus montre que les imbibitions des matériaux comportant différents taux de particules sont proches de l'imbibition de la matrice microporeuse seule. La fraction volumique de ces particules fines n'apporte pas une grande modification sur l'écoulement d'eau afin de contourner les billes de polystyrène de 140 µm. Les différentes ascensions capillaires sont prédites par l'équation de Lucas-Washburn, avec le même rayon capillaire qu'au chapitre 3 de $R^* = R/\cos(\theta) = 4,3 \mu\text{m}$, jusqu'à atteindre un plateau lorsque le front atteint la limite supérieure du matériau. Les perméabilités prédites par ces imbibitions sont présentées sur la Figure 4-15 par les points colorés (en considérant la baisse de surface accessible comme diminution de la perméabilité, comme

Chapitre 4 – Pores larges dispersés

présenté en 4.3.1). La perméabilité observée en imbibition est légèrement plus faible que celle mesurée, et proche de celle attendue.

L'écart entre la perméabilité mesurée et la perméabilité apparente déduite de l'imbibition est important, mais n'a pas pu être expliqué ici. Cet écart sera aussi étudié avec des dispersions de pores larges à la place des particules solides.

4.4– Matrice microporeuse avec inclusion de pores larges dispersés ou empilés

4.4.1 – Perméabilité

Après le lavage des différents agents porogènes effectués, le matériau obtenu peut être qualifié de biporeux. Le transfert de l'eau est étudié dans ces matériaux biporeux dont les pores larges sont dispersés ou empilés dans la matrice de petits pores. La mesure de perméabilité est effectuée sur des matériaux après imbibition. Les mesures sont effectuées sur plusieurs taux de pores dispersés, cubiques de 250-400 μm ou sphériques de 140 μm .

- **Perméabilité attendue**

Tout comme avec les inclusions solides, la dispersion de pores larges devrait modifier la perméabilité. Dans l'hypothèse où le flux passe d'une porosité à l'autre sans changer la direction des lignes de courant, alors le matériau peut être considéré comme des strates de matériau microporeux et de larges pores LP . Dans le cas d'un empilement de strates avec k_i la perméabilité du milieu i sur sa hauteur h_i , le débit surfacique Q/S est constant durant le passage au travers de chaque couche, et la chute de pression entre les bords du matériau est égale à la somme des chutes de pressions dans chaque strate : $\Delta P = \sum_i \Delta p_i$. En utilisant la loi de Darcy, $\Delta P = \frac{Q\mu L}{Sk_{eq}} = \sum_i \frac{Q\mu h_i}{Sk_i}$. La perméabilité du matériau de longueur $L = \sum_i h_i$ est alors k_{eq} :

$$\frac{1}{k_{eq}} = \frac{\sum_i (h_i/k_i)}{\sum_i h_i} \quad \text{Eq. 4-6}$$

Dans notre cas, la résistance hydraulique potentielle du film fin qui sépare les deux niveaux de pores est négligée, car sa hauteur est très faible (~ 100 nm). La proportion de LP traversée sur la distance totale est égale au ratio ϕ_{LP} , alors une estimation de la perméabilité du matériau biporeux, basée sur ces approximations, serait:

$$\frac{1}{k_{eq}} = \frac{1 - \phi_{LP}}{k_{SP}} + \frac{\phi_{LP}}{k_{LP}} \quad \text{Eq. 4-7}$$

Sans matrice dans les pores larges donc sans pertes de charges, $k_{LP} \gg k_{SP}$, ce qui donnerait une perméabilité du matériau biporeux $k_{eq} \approx k_{SP}/(1 - \phi_{LP})$. La perméabilité devrait donc augmenter jusqu'à $3*k_{SP}$ environ pour un empilement de 70%_{vol} de pores larges.

- **Perméabilité mesurée**

La perméabilité des échantillons a été mesurée après qu'ils aient été saturés en eau : les échantillons ont été placés dans un réservoir d'eau dans une enceinte sous vide afin de tirer l'air emprisonné dans la matrice et le remplacer par de l'eau. Les résultats de la mesure de perméabilité sont présentés sur la Figure 4-17 ci-dessous pour les deux types de matériaux biporeux (pores larges *LP* cubiques ou sphériques) avec plusieurs taux de pores larges dispersés :

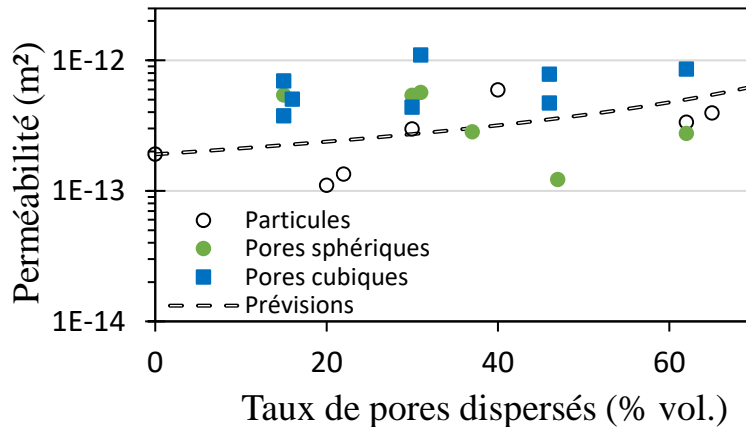


Figure 4-17 : Perméabilités mesurées pour les échantillons biporeux à différent taux de pores larges dispersés, ou empilés, et de forme cubiques ou sphériques.

L'augmentation du taux de grands pores dispersés ne fait pas apparaître de tendances claires dans l'évolution de la perméabilité. Les valeurs de perméabilité, détaillées dans le Tableau 4-1, sont en moyenne plus élevées pour les échantillons biporeux que pour la matrice microporeuse, d'un facteur 2 à 3 en moyenne. Elles sont également proches de la perméabilité moyenne obtenue avec des inclusions solides. Le taux de particules ou de pores et la taille de ces grands pores semble former dans le matériau une matrice un peu plus ouverte. Les écarts de perméabilité obtenus entre plusieurs matériaux de même structure restent importants, d'environ 30 à 50 %, et les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 4-1.

Tableau 4-1 : Perméabilités moyennes des différentes structures poreuses

Structure	Matrice	Particules	Pores sphériques	Pores cubiques
Perméabilité (m ²)	1,9 * 10 ⁻¹³	3,4 * 10 ⁻¹³	4,0 * 10 ⁻¹³	6,5 * 10 ⁻¹³
Intervalle de confiance	1,0 * 10 ⁻¹³	1,6 * 10 ⁻¹³	1,7 * 10 ⁻¹³	2,5 * 10 ⁻¹³

L'augmentation attendue de la perméabilité avec l'inclusion de pores larges est atteinte dans le cas des pores cubiques, et est légèrement inférieure avec les pores sphériques, en moyenne, mais dès l'ajout d'un faible taux de *LP*, et aucune croissance de la perméabilité ne semble se dégager. Il est au final difficile d'expliquer ces variations avec une gamme aussi large de mesures de perméabilité pour chaque structure. Si le flux de

Chapitre 4 – Pores larges dispersés

liquide semble profiter dans ce cas des pores larges pour traverser le matériau, il n'est toujours pas possible d'expliquer la perméabilité des matériaux avec inclusion.

4.4.2 – Imbibition spontanée

4.4.2.1 – Suivi visuel du front

Les différents matériaux biporeux sont, avec un diamètre de 1,2 cm environ, toujours opaques à la lumière visible quel que soit le taux de pores larges dispersés. Afin d'observer la forme et la vitesse du front de liquide au sein de ces structures, la radiographie par rayons X est à nouveau utilisée, effectuée avec une vitesse d'enregistrement de 10 images par seconde et avec la même puissance de rayonnement qu'avec la matrice monoporeuse *SP*. Le front d'imbibition de l'eau au sein de matériaux présentant différents taux de dispersité de *LP* cubiques (250-400 μm) ou sphériques (140 μm) est ainsi suivi comme présenté en Figure 4-18 (a – d), puis les images sont traitées pour obtenir une analyse visio-spatiale de la position du front en moyenne dans l'échantillon au cours du temps, comme un exemple présenté en Figure 4-18 (e).

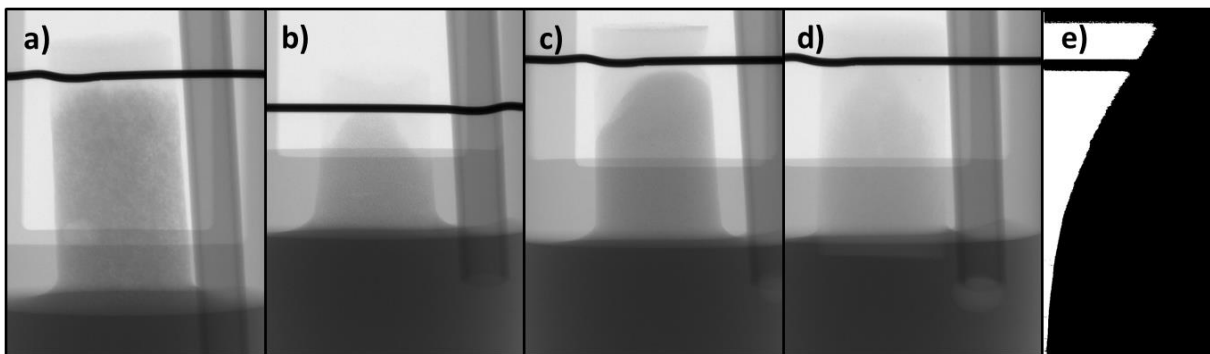


Figure 4-18 : Clichés de radiographie de plusieurs échantillons biporeux dispersés : a) NaCl 12%, b) NaCl 70%, c) PS 20%, d) PS 65% et e) analyse spatio-visuelle d'un film d'imbibition (NaCl 12%)

Le front dans ces différents échantillons est globalement homogène. Un large front d'eau monte dans la structure, ne révélant pas de fractures ou de zones privilégiées. Remarquons d'abord que contrairement au matériau microporeux du chapitre 3, le matériau ne gonfle pas, et les bords de l'échantillon s'imbibent presque aussi vite que le cœur du matériau. La contraction du matériau a été mesurée comme bien plus faible avec l'ajout de pores larges, de 3% environ au lieu de 8-15% pour la matrice *SP* seule, et les parois ne sont pas contractées par le séchage dans le cas du matériau biporeux.

Les courbes de suivi de hauteur du front au cours du temps par radiographie sont présentées ensuite en Figure 4-19. Il apparaît alors que les fronts d'imbibition dans ces différentes structures ont tous le même profil de vitesse. Ces profils sont comparés à une courbe modèle en $h(t) = \lambda\sqrt{t}$, avec $\lambda = 3,5 * 10^{-3} \text{ m.s}^{-1/2}$. Visuellement, le front d'imbibition suit à nouveau le comportement proposé par le modèle d'imbibition de Washburn, avec pour un rayon de pores de 3 μm et une perméabilité apparente autour de $1,5 (\pm 0,5) * 10^{-13} \text{ m}^2$ pour ces différents échantillons. Cette perméabilité est identique à celle déduite de

l'imbibition de la matrice microporeuse seule. Visuellement, la présence de pores larges ne modifie pas la vitesse du front ni la perméabilité apparente du matériau, malgré le fait qu'ils semblent modifier cette perméabilité lors de sa détermination expérimentale.

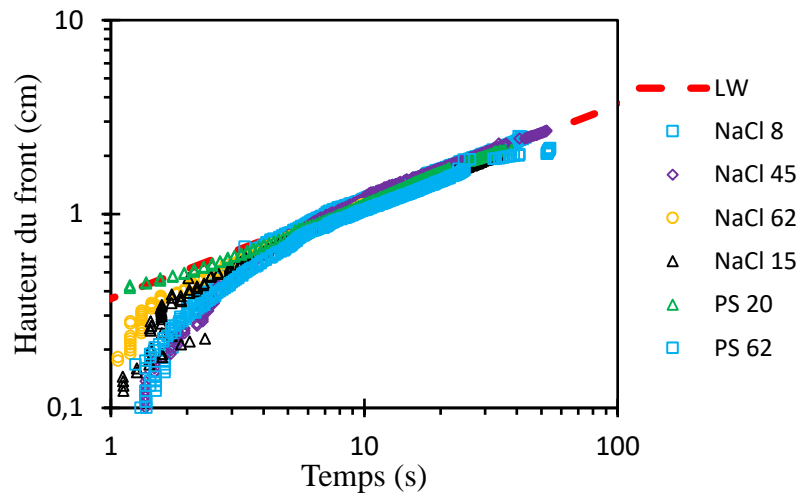


Figure 4-19 : Courbes de progression du front d'imbibition au cours du temps pour des différentes matrices biporeuses, en suivi radiographique, avec la matrice microporeuse comme référence.

4.4.2.2 – Suivi par gravimétrie

Aucun impact de la présence de pores larges dispersés n'a été révélé avec le suivi visuel du front, quel que soit le ratio volumique de ceux-ci. Cependant, l'étude de l'imbibition à l'eau par gravimétrie montre des résultats très différents. Cette méthode n'a pas été mise en corrélation avec un suivi par caméra car les échantillons sont toujours opaques à la lumière visible. Pour rappel, le liquide forme un front uniforme et est supposé remplir toute la porosité accessible sous ce front d'imbibition, tel que pour un matériau cylindrique de surface S présentant une porosité totale ϕ (obtenue via la densité), le suivi de gain de masse de liquide permet d'estimer une hauteur du front d'un fluide de densité ρ comme $h(t) = \frac{m(t)}{\phi \rho S}$ (Eq. 3-6), et la saturation se mesure par rapport à la masse attendue remplissant tout le volume poreux (Eq. 3-5). En prenant en compte ces considérations, les mesures de gravimétrie en Figure 4-20 montrent les hauteurs supposées des fronts pour les différentes structures biporeuses. L'imbibition est comparée avec le même modèle qu'en radiographie ci-dessus, issu de l'équation de Washburn avec les paramètres de la matrice microporeuse seule.

Chapitre 4 – Pores larges dispersés

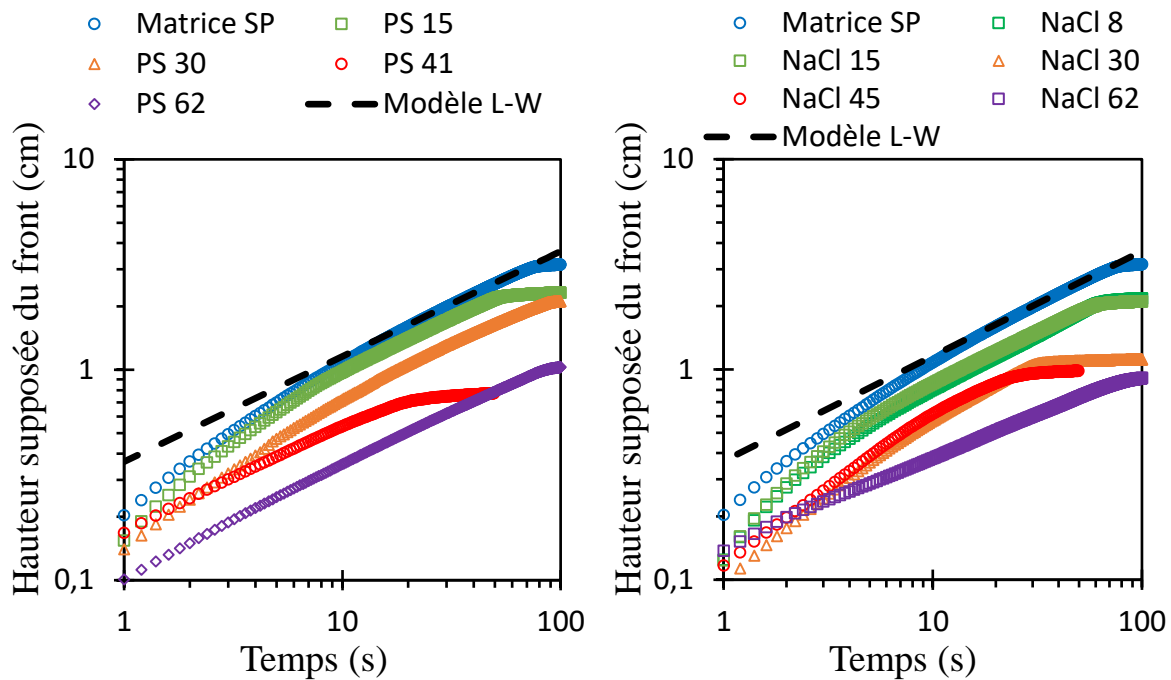


Figure 4-20 : Imbibition spontanée des différents échantillons biporeux dont les grands pores sont isolés (sphériques à gauche, cubiques à droite). Masse de liquide convertie en hauteur selon l'Eq 3-5.

Tout d'abord, au bout de quelques secondes (moins de 10s), la plupart de ces hauteurs supposées des fronts d'imbibitions suivent correctement une montée du front sous la forme $h(t) = \lambda_i \sqrt{t}$, jusqu'à atteindre un plateau d'arrêt lorsque le front est censé atteindre la limite supérieure du matériau. Cependant, le coefficient λ_i est très différent entre ces matériaux, allant de $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1/2}$ à $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1/2}$, pour les pores cubiques et sphériques. Cette diminution est équivalente à une diminution de la vitesse d'imbibition. Ce coefficient est d'autant plus faible que le taux de pores larges ϕ_{LP} augmente. Selon le modèle de Washburn, $\lambda_i \propto \sqrt{k}$, la perméabilité apparente déduite du modèle de Washburn chute donc jusqu'à un facteur 10 environ avec l'augmentation du taux de pores larges dispersés ϕ_{LP} .

Ce ralentissement important de la vitesse d'imbibition n'était pas observé lors du suivi du front par radiographie (section 4.4.1). Il faut alors comprendre l'origine de ces décalages avec le taux de pores large observés par le suivi gravimétrique.

En première hypothèse, des traces de polystyrène dans la matrice suite à un mauvais lavage pourrait modifier l'hydrophobie du matériau, mais ce comportement intervient pour les pores sphériques comme pour les pores cubiques issus de NaCl. Les agents porogènes ne sont donc pas responsables de ces variations.

Alors, une seconde différence notable apparaît entre le suivi visuel (par radiographie) et la hauteur du front déduite de la gravimétrie. Le palier qui apparaît en fin d'imbibition ne correspond pas cette fois à la hauteur des matériaux. Ce palier intervient à une hauteur de plus en plus faible en comparaison de la hauteur maximale attendue, ce qui est totalement infirmé par l'observation visuelle par radiographie

Chapitre 4 – Pores larges dispersés

précédente. La masse d'eau absorbée au total est donc inférieure à celle attendue pour saturer toute la porosité accessible. Ce phénomène implique que la transformation du gain de masse en hauteur par l'équation 3-6 n'est pas adaptée ici. Pour rappel, $h(t) = \frac{m(t)}{\phi \rho S}$ (Eq. 3-6). La mesure par radiographie implique que l'imbibition est globalement uniforme sur la surface S , et que la hauteur maximale de l'échantillon est atteinte lors du plateau. Donc la porosité dans laquelle l'eau s'imbibe est grandement surestimée. La porosité totale ϕ est mesurée en déterminant la densité du matériau, et confirmée par l'Eq. 4-3 dont les différents paramètres (ϕ_{LP} et ϕ_{SP}) sont connus par le procédé de synthèse. La porosité dans laquelle l'eau s'infiltre, qui sera appelée porosité saturée ε , est alors inférieure à la porosité totale accessible : $\varepsilon < \phi$.

Afin de prédire par gravimétrie que le front atteint la limite supérieure des matériaux par gravimétrie, la saturation du matériau en fin d'imbibition, au moment du plateau, est inférieure à la saturation totale de la porosité ϕ . La saturation totale correspond à l'imbibition totale du volume poreux $V_m * \phi$, avec V_m le volume du matériau, et la saturation finale est telle que $Sat_{finale} = m_{finale}/(\rho V_m \phi)$. La masse d'eau absorbée par l'échantillon en fin de mesure est $m_{finale} = \rho V_m \varepsilon_{finale}$. Alors, la saturation finale permet de connaître le taux de porosité saturée par l'eau en fin d'imbibition, une fois le plateau atteint :

$$Sat_{finale} = \frac{\varepsilon_{finale}}{\phi} \quad \text{Eq. 4-8}$$

La saturation finale est mesurée pour chaque imbibition, avec différents taux de LP dispersés. Ces valeurs sont présentées en Figure 4-21. La saturation diminue avec l'augmentation du taux de pores larges de façon linéaire, mais les écarts entre les échantillons de même structure sont de l'ordre de $\pm 15\%$.

Cette information est obtenue en fin d'imbibition, lorsque le plateau de gain de masse est atteint. Néanmoins, cette porosité ε n'est pas connue au cours de l'imbibition. Plusieurs questions doivent alors être résolues : ε est-elle constante sur toute la hauteur de l'échantillon, et l'est-elle au cours du temps ? Comment cette saturation partielle se répartie sur les différents niveaux de porosité ? Il faut comprendre les paramètres de $\varepsilon(h, t, SP, LP)$.

Chapitre 4 – Pores larges dispersés

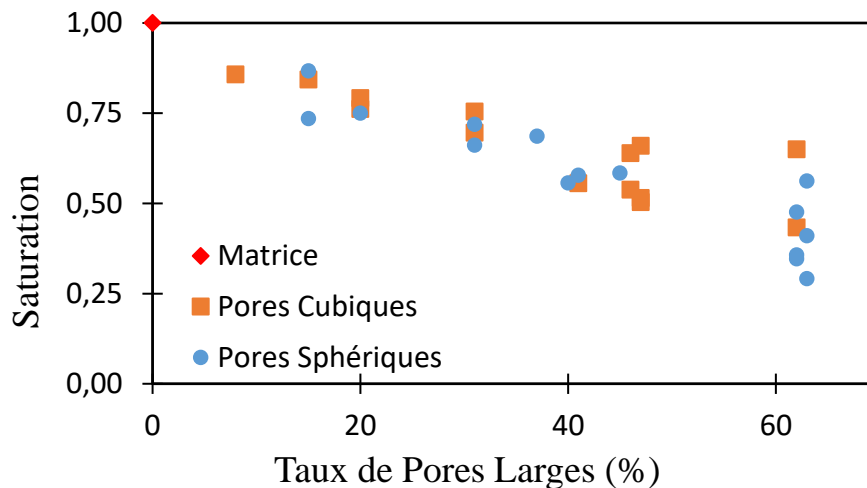


Figure 4-21 : Taux de saturation en fin d'imbibition en fonction du taux de pores larges sphériques ou cubiques dispersés dans le matériau.

4.4.2.3 – Estimation de la saturation partielle sur la hauteur au cours du temps

La saturation finale dépend du taux de pores larges, mais il convient de déterminer comment cette saturation partielle varie sur la hauteur de l'échantillon, et si elle varie au cours du temps durant le remplissage du matériau. Pour cela, la radiographie de certains échantillons apporte une information qui n'a pas été beaucoup étudiée pour l'instant, le niveau de gris. Dans le cas de matériaux immédiatement saturés sous le front, le niveau de gris obtenu était binaire : le matériau était sec ou imbibé. En maintenant une puissance du rayonnement constant au cours de l'expérience, pour des cylindres de diamètre constant, le niveau d'absorption dépend de l'épaisseur d'eau traversée, comme schématisé sur la Figure 4-22 : Plus l'épaisseur de matière ou d'eau traversée est importante, plus le signal reçu par l'écran de l'autre côté est faible en énergie. Pour un diamètre spécifique, l'épaisseur de matière dépend du taux de porosité totale, considérée plus tôt comme uniforme dans l'échantillon. Le socle en plastique recueillant l'eau absorbe également une partie du rayonnement, mais avec le matériau polymère, leur signal est corrigé en soustrayant à une image d'un temps T_i celle du temps T_0 avant imbibition. L'exemple d'une structure comportant 62 %_{vol} de pores larges cubiques est présenté dans la Figure 4-23.

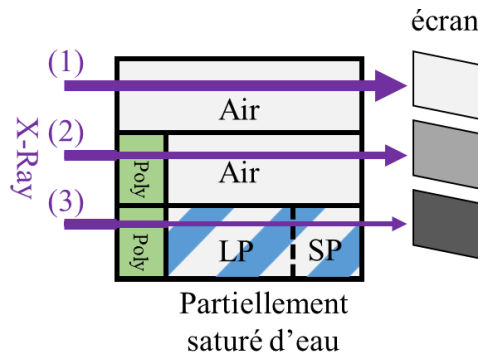


Figure 4-22 : Perte d'énergie schématique des rayons X lorsqu'ils traversent différentes épaisseurs.

Ainsi, durant l'imbibition des matériaux biporeux, l'absorption des rayons X, et donc l'épaisseur d'eau traversée par les rayons X, est analysée. La montée d'un front moyenné sur le cadre rouge dans l'échantillon présenté Figure 4-23 est suivie par analyse visio-spatiale au cours du temps.

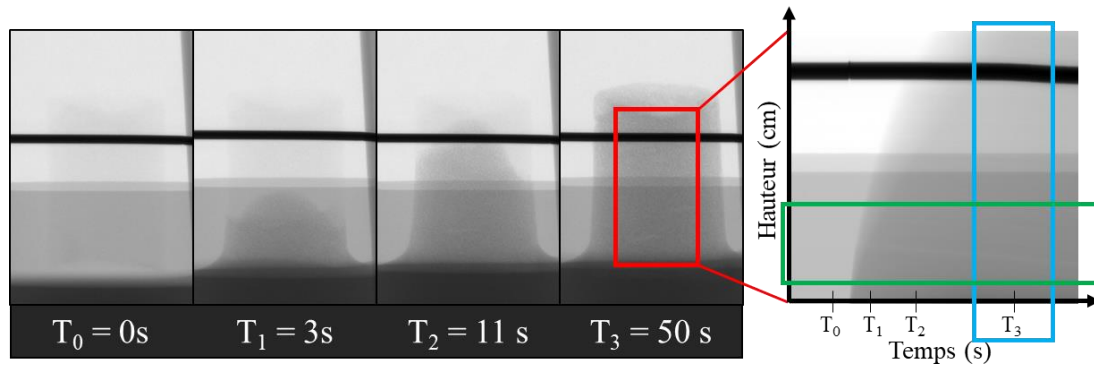


Figure 4-23 : Clichés successifs par radiographie de l'imbibition dans une matrice biporeuse avec 65 % de pores larges cubiques, et analyse visio-spatiale à droite.

L'analyse du niveau de gris sur toute la hauteur à un instant fixe, symbolisé par le cadre bleu, permet de déterminer le taux de saturation relatif sur la hauteur de l'échantillon. Ce résultat est présenté ensuite en Figure 4-24 par la courbe bleue. Elle indique la variation de l'épaisseur d'eau traversée (et donc de la porosité saturée en liquide relative pour une position fixe) en fonction de la hauteur. L'épaisseur d'eau est donc constante sur toute la hauteur de l'échantillon, sauf au niveau du contact avec la surface d'eau, à cause de l'épaisseur du ménisque d'eau. Ensuite, l'analyse du niveau de gris au cours du temps (moyenné sur la hauteur), indiquée par un cadre vert ci-dessus permet ensuite de déterminer la variation de l'épaisseur d'eau pour une hauteur au cours du temps. La variation de l'absorption d'eau pour une hauteur fixe après le passage du front d'eau est ainsi mesurée, et présenté par la courbe verte ci-dessous. Celle-ci montre que l'absorption des rayons X augmente lorsque le front d'eau traverse la zone d'analyse, puis l'épaisseur d'eau traversée par les rayons X est relativement constante au cours du temps pour une position fixe. Elle n'augmente que très peu sur plusieurs dizaines de secondes.

Chapitre 4 – Pores larges dispersés

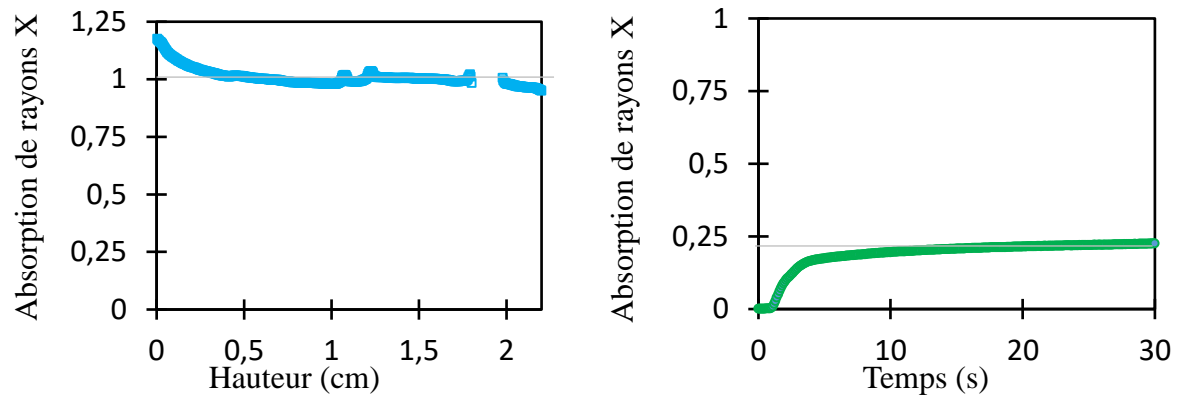


Figure 4-24 : Variation d'épaisseur d'eau traversée par les rayons X en fonction de : (droite) la hauteur dans le matériau, et (gauche) du temps d'imbibition sous le front.

La porosité saturée ε est donc constante dans tout le matériau au cours de l'élévation du front. Elle est constante sur toute la hauteur de l'échantillon sous le front et n'augmente presque pas au cours du temps. La porosité accessible par l'eau durant l'imbibition a été fixée comme constante en tout point du matériau, et égale à la valeur obtenue en fin d'imbibition, dont les différentes valeurs en fonction de la structure sont regroupées Figure 4-21. Alors, les courbes de détermination de hauteur du front à partir des données de gravimétrie sont traitées en considérant cette porosité saturée ε au lieu de la porosité totale, et sont présentées Figure 4-25 :

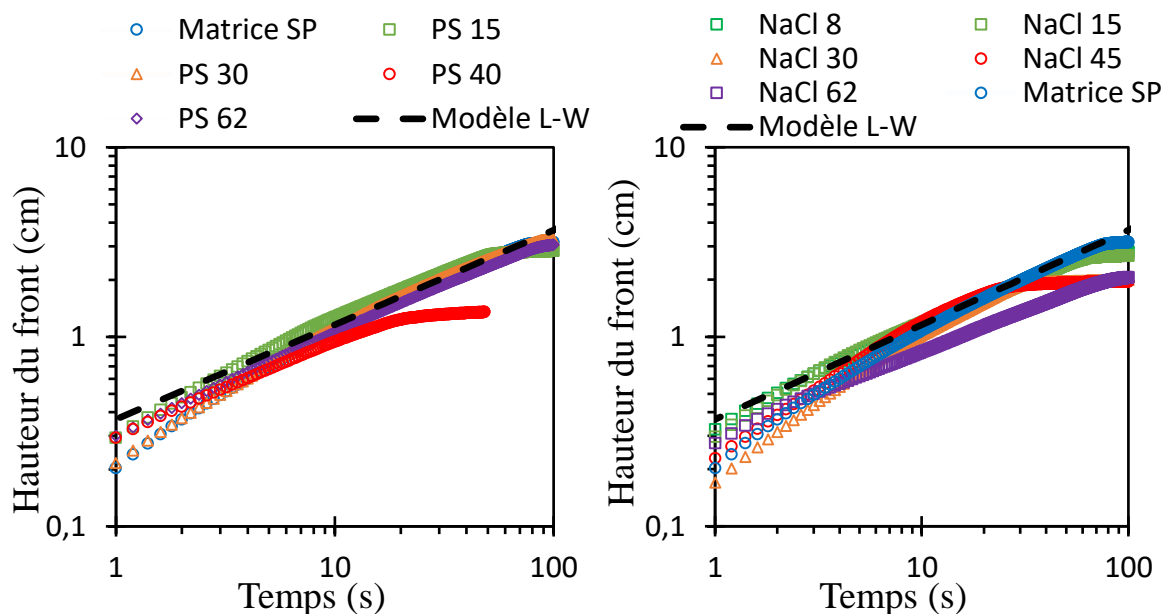


Figure 4-25 : Imbibition spontanée des différents échantillons biporeux avec LP isolés. Masse de liquide convertie en hauteur selon un front uniforme et une saturation incomplète et constante.

Contrairement aux résultats prenant en compte la porosité totale présentés sur la Figure 4-20, chaque matériau biporeux présente ici une imbibition dont la vitesse du front est très proche, ce qui correspond aux résultats obtenus par radiographie. Ces courbes de montée capillaire suivent le même rythme que le modèle précédent utilisé en

Chapitre 4 – Pores larges dispersés

radiographie : elles suivent l'imbibition prévu par Lucas-Washburn à travers un réseau microporeux simple présentant une perméabilité de $1,5 (\pm 0,6) \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$, ce qui est inférieur à la perméabilité obtenue expérimentalement pour ces structures, mais cette vitesse est confirmée visuellement. Les écarts sont également plus faibles que pour la mesure expérimentale de la perméabilité.

4.4.2.4 – Estimation de la saturation partielle pour chaque niveau de porosité

Au vu des valeurs de perméabilités déduites de l'imbibition par le modèle de Washburn, l'imbibition est correctement prédite sans considérer ces pores larges. Le manque de saturation pourrait donc venir de ces pores larges.

- **Observation visuelle**

En mesurant le taux d'absorption des rayons X comme présenté dans la Figure 4-22, la perte d'énergie entre le matériau sec et en fin d'imbibition apporte une indication sur l'épaisseur d'eau traversée. Le taux d'absorption des rayons X est regroupé pour plusieurs structures dans le Tableau 4-2 suivant pour des matériaux de diamètres identiques.

Tableau 4-2 : Pourcentage de perte d'énergie des rayons X par absorption par l'eau

Structure traversée	NaCl 8	NaCl 15	NaCl 45	NaCl 70	PS 20	PS 62
% Absorption	26,5	23,8	18,7	16,7	22,6	10,9

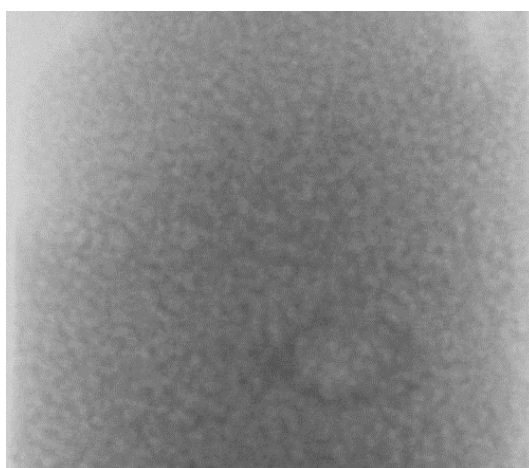


Figure 4-26 : agrandissement du front d'un matériau biporeux avec 51%_{vol} de pores cubiques en radiographie.

De même que pour la mesure de saturation maximale présentée Figure 4-21, il apparaît alors que plus le matériau contient de pores larges dispersés, moins il contient d'eau. Ce phénomène s'observe visuellement sur un matériau à haute distribution de LP par

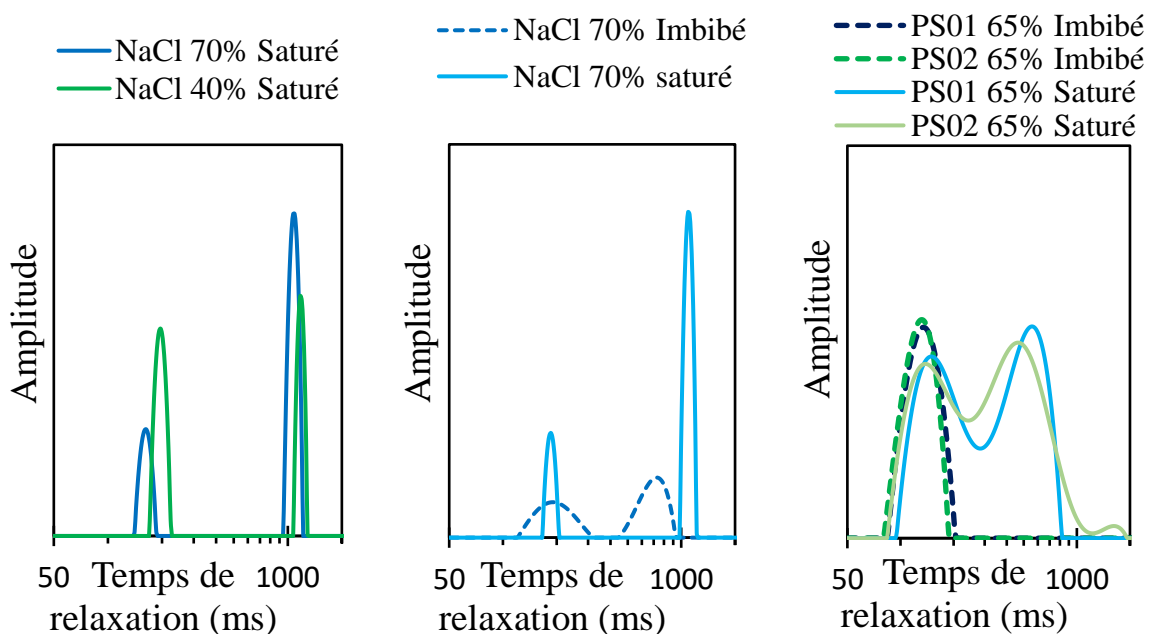
Chapitre 4 – Pores larges dispersés

radiographie, comme ci-dessous Figure 4-26 avec des zones qui apparaissent plus clairs qui ressemblent à des pores larges cubiques de 250-400 μm .

- **Analyse de la saturation par RMN ^1H**

Pour déterminer le ratio de saturation de chaque niveau de porosité, une nouvelle méthode d'analyse est utilisée : la relaxométrie RMN du proton, présentée dans le Chapitre 2. Les différents échantillons ont été placés dans un Minispec Bruker et des analyses CPMG de distribution de T_2 sont effectuées juste après imbibition, et également après avoir saturé totalement les matériaux en les plaçant dans un réservoir d'eau sous vide, afin d'en extraire l'air et le remplacer par de l'eau. La saturation est vérifiée comme totale en mesurant la masse de la structure pleine d'eau et en la comparant avec la masse attendue si la porosité est remplie par de l'eau. Elle est atteinte en moins de 5 min sous vide. Les distributions de T_2 pour certaines structures sont présentées Figure 4-27 après imbibition et saturation. Rappelons grossièrement que le temps de relaxation d'une population de liquide diminue lorsque la taille des pores contenant ce liquide diminue, ou du moins lorsque l'épaisseur de la couche de liquide au contact de la paroi diminue (cf. Chapitre 2 : $1/T_2 \propto 1/r$).

Le 1^{er} graphique correspond à deux structures biporeuses avec 30%_{vol} et 62%_{vol} de LP cubiques, saturées en eau. Le signal aux faibles temps de relaxation, autour de 180 ms, correspond à l'eau présente dans le réseau microporeux, et celui aux longs temps, vers 1 s, correspond à l'eau présent dans les pores larges dispersés. Le ratio de l'aire de chaque pic correspond au ratio de chaque niveau de porosité dans le matériau. Le matériau est bien totalement saturé, et la quantité d'eau dans chaque niveau de pores peut être comparé par cette méthode. En effet les proportions d'eau obtenues sont égales à 0,28_{SP}/0,72_{LP} et 0,57_{SP}/0,42_{LP}, ce qui correspond à des volumes de pores larges de 70% et 40% dispersés dans la matrice microporeuse.



Chapitre 4 – Pores larges dispersés

Figure 4-27 : Distributions des temps de relaxation des populations d'eau dans différentes structures biporeuses : Gauche : LP cubiques saturés ; Milieu : LP cubiques, 62%_{vol} ; Droite : LP sphériques 62%_{vol}.

Dans les deux autres graphiques, la structure est comparée avec son état juste après l'imbibition. Il apparaît alors que le signal aux faibles temps de relaxation, vers 180 ms, n'est presque pas modifié par la saturation sous vide. L'aire de ce pic, correspondant à la quantité d'eau dans les petits pores, reste identique, et de même pour le temps de relaxation moyen de cette population. Le réseau de pores micrométriques est donc déjà saturé pendant l'imbibition et sa structure n'est pas modifiée.

Le signal obtenu pour les temps de relaxation T_2 élevés, correspondant à l'eau présente dans les pores larges, est quant à lui grandement modifié par l'étape de saturation :

- Pour les pores cubiques, l'amplitude du pic des LP augmente considérablement, donc le pore se remplit d'eau. De plus, le temps de relaxation moyen augmente également, de 500 ms à plus de 1 s. L'équation 2-12 précise que cela correspond à une augmentation du volume d'eau contenu dans chaque pore par rapport à leur surface d'échange avec la paroi. Dans cet exemple, le ratio d'eau contenu dans les SP passe en proportion de 46% de l'eau totale avant saturation à 24%. Il est également considéré comme un volume fixe. La diminution de son ratio implique une augmentation du volume d'eau contenu dans les grands pores, ici d'un facteur proche de 3 : le volume d'eau contenu dans les LP avant saturation est ainsi égal à 37% du volume d'eau dans ces mêmes pores après saturation.

- Pour les pores sphériques, la quantité d'eau initiale dans les pores larges est assez faible pour confondre leur signal avec celui de l'eau dans la structure SP (des pores fins). Une fois saturé, les deux signaux sont séparés, à 180 ms et 500 ms et d'amplitude relative correspondante au ratio poreux.

L'augmentation de la quantité d'eau dans les LP, mais pas dans le réseau SP, indique que seuls les pores larges étaient désaturés durant l'imbibition. Ensuite, l'augmentation du temps de relaxation indique le rapport du volume d'eau sur la surface d'échange augmente pour chacun de ces pores isolés, qui étaient partiellement désaturés. La structure du matériau après imbibition suite à ces conclusions est représentée schématiquement ci-dessous Figure 4-28.

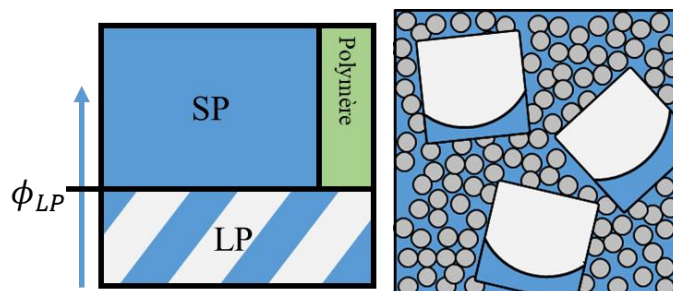


Figure 4-28 : Saturation incomplète des grands pores dans une matrice microporeuse saturée.

Chapitre 4 – Pores larges dispersés

En revenant sur la figure Figure 4-21, la porosité saturée par l'eau ε durant l'imbibition est proche et légèrement supérieure en moyenne à la porosité ϕ_{SP} seule. La saturation si seule ϕ_{SP} était saturé et ϕ_{LP} était vide est présentée ci-dessous en pointillés noir ($Sat_{finale} = \varepsilon / \phi_{tot}$ avec $\varepsilon = (1 - \phi_{LP})\phi_{SP}$). Comme indiqué par RMN, une petite quantité d'eau est présente dans les pores larges. Cette quantité est faible, inférieur à 40% de ϕ_{LP} pour les pores cubiques, et ne peut pas être mesurée pour les pores sphériques à cause du recouvrement des deux populations. Donc pour une porosité totale donnée par l'Eq. 4-3, la porosité saturée par l'eau est de l'ordre de $\varepsilon \approx \alpha\phi_{LP} + (1 - \phi_{LP})\phi_{SP}$ avec α entre 0 et 0,5. Sur la figure ci-dessous, une valeur moyenne est présentée en pointillés rouges pour $\alpha = 0,28$, soit 28% de saturation de chaque pore large. Ce ratio est validé par l'exemple des pores cubiques en Figure 4-27 qui donne 37% de saturation des grands pores.

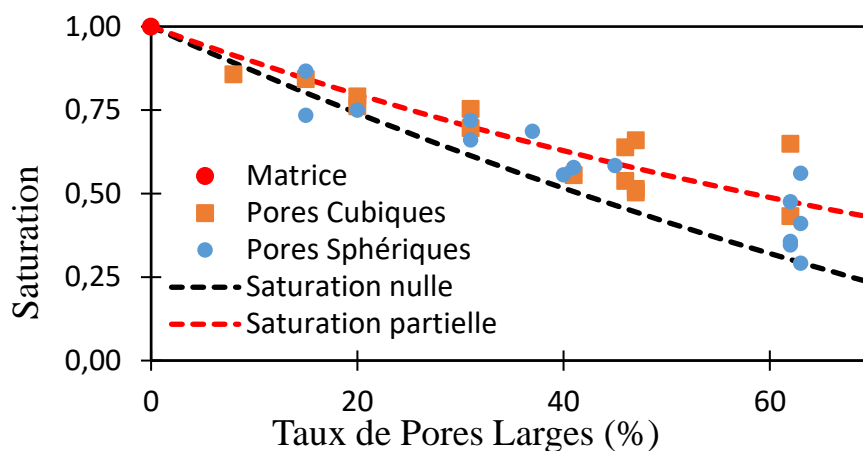


Figure 4-29 : Taux de saturation en fin d'imbibition en fonction du taux de pores larges sphériques ou cubiques dispersés dans le matériau. En pointillés - noir : la saturation si seule la matrice microporeuse était saturée ; rouge : Avec une saturation partielle de 28%_{vol} des pores larges.

4.5- Conclusion

En conclusion, l'ajout de pores larges dispersés pourrait augmenter légèrement la perméabilité des échantillons lors d'un écoulement forcé au travers de la structure, mais lors de l'imbibition spontanée de ces matériaux, les pores larges n'aident pas à absorber du liquide. En effet, l'eau qui arrive au contact des pores larges vient de la porosité plus fine imbibée autour de ce pore. La pression capillaire est plus importante dans la matrice poreuse et donc le fluide va plus naturellement continuer sa progression au travers la matrice autour du pore, jusqu'à atteindre une certaine hauteur ou les pressions seront ainsi équilibrées, comme étudiée par *Gruener et al.* (Gruener et al., 2012). Ce phénomène est visible en radiographie, où la porosité fine est saturée sous le front d'imbibition autour des grands pores qui apparaissent encore clairs donc partiellement vides. Une fois la matrice autour du pore large totalement saturée d'eau, l'air est emprisonné dans ce pore et ne peut plus s'échapper. La pression de cette bulle d'air n'est pas suffisante pour pénétrer la faible porosité de la matrice poreuse, et elle empêche donc le pore isolé de se

remplir totalement, dans un équilibre capillaire. La RMN ^1H a montré qu'une faible quantité d'eau était absorbée par ces pores. Ainsi, l'imbibition dans ces structures peut être prédit par l'équation de Lucas-Washburn avec les paramètres de perméabilité et de rayon de courbure de la matrice microporeuse seule, mais en considérant une porosité accessible par l'eau proche de celle de cette matrice uniquement.

4.6– Bibliographie

- Gruener, S., Sadjadi, Z., Hermes, H.E., Kityk, A.V., Knorr, K., Egelhaaf, S.U., Rieger, H., Huber, P., 2012. Anomalous front broadening during spontaneous imbibition in a matrix with elongated pores. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 109, 10245–10250. <https://doi.org/10.1073/pnas.1119352109>
- Le Droumaguet, B., Lacombe, R., Ly, H.-B., Guerrouache, M., Carbonnier, B., Grande, D., 2014. Engineering functional doubly porous PHEMA-based materials. *Polymer* 55, 373–379. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.08.067>
- Ly, H.B., Le Droumaguet, B., Monchiet, V., Grande, D., 2015. Facile fabrication of doubly porous polymeric materials with controlled nano- and macro-porosity. *Polymer* 78, 13–21. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.09.048>
- Zid, S., Zinet, M., Espuche, E., 2019. Numerical analysis of 3D mass diffusion in random (nano) composite systems: Effects of polydispersity and intercalation on barrier properties. *J. Membr. Sci.* 590, 117301. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117301>

Chapitre 5

Matériaux Biporeux : Pores larges connectés

Sommaire

5	- MATERIAUX BIPOREUX : PORES LARGES CONNECTES	119
5.1	- BIPOREUX A MACROPORES SPHERIQUES CONNECTES	119
5.1.1	- Synthèse et caractérisation.....	119
5.1.1.1	- Enrobage avec de la paraffine	119
5.1.1.2	- Frittage par SPS.....	121
5.1.1.3	- Frittage au four.....	122
5.1.1.4	- Caractérisations.....	124
5.1.2	- Perméabilité	125
5.1.3	- Imbibition, couplage des suivis gravimétrique et visuel	130
5.1.3.1	- Matériaux issus de galettes	130
5.1.3.2	- Matériaux biporeux issus de seringues	134
5.1.3.3	- Modèle d'imbibition dominée par les macropores.....	140
5.2	- LARGES PORES CUBIQUES EMPILES	146
5.2.1	- Synthèse et caractérisation.....	146
5.2.1.2	- Synthèse des matériaux	147
5.2.1.3	- Caractérisations.....	148
5.2.2	- Perméabilité dans les matériaux à pores cubiques connectés.....	151
5.2.3	- Imbibition du réseau de macropores seuls	152
5.2.3.1	- Imbibition à l'huile	152
5.2.3.2	- Imbibition à l'eau	154
5.2.3.3	- Conclusions sur le réseau macroporeux seul	159
5.2.4	- Imbibition du matériau biporeux	159
5.2.4.1	- Imbibition à l'huile	160
5.2.4.2	- Imbibition à l'eau	162
5.2.4.2.1	- BP85, diminution du blocage du front capillaire.	162
5.2.4.2.2	- BP70, progression du double front.....	166
5.2.5	- Conclusions sur la perméabilité	168
5.3	- MODIFICATION DE L'HYDROPHILIE.....	169
5.4	- CONCLUSIONS.....	177
5.5	- BIBLIOGRAPHIE.....	179

5 – Matériaux biporeux : Pores larges connectés

Introduction

Les matériaux biporeux étudiés jusqu'alors présentent une population de pores larges dispersés dans une matrice microporeuse. La fraction volumique a été contrôlée dans une gamme pouvant atteindre celle de l'empilement de pores, chaque pore restant néanmoins toujours isolé des autres par une fine couche de polymère poreux. Nous avons montré que les transferts de fluides sont alors contrôlés par le réseau continu de matrice microporeuse. Dans ce chapitre nous nous intéressons à l'effet des connections qui peuvent être créées entre les grands pores. Ce nouveau réseau, constitué de pores larges connectés, est toujours intégré dans la matrice microporeuse. Ainsi, les deux réseaux poreux sont entremêlés et toujours connectés entre eux. Afin de relier les grands pores, la solution retenue est de connecter les agents porogènes, empreintes de ces pores. Plus précisément, un réseau continu de particules connectées servira d'empreinte au réseau de pores large, et un mélange de monomères et de solvant porogène sera alors injecté au sein de ce gabarit. Plusieurs méthodes de connexions par frittage sont étudiées pour chaque type de particule testé. Les gabarits sont ensuite dissous de la même façon que pour le cas des particules dispersées. Le lavage est d'ailleurs d'autant plus rapide et facilité par l'écoulement du solvant qui peut se réaliser par le réseau connecté de grands pores.

5.1– Biporeux à macropores sphériques connectés

5.1.1 – Synthèse et caractérisation

5.1.1.1 – Enrobage avec de la paraffine

Des billes de polystyrène sont utilisées ici comme empreinte de pore sphérique. Afin de connecter les billes et d'obtenir un empilement compact de billes parfaitement connectées, la première méthode testée consiste à enrober les billes avec de la paraffine. Cette méthode douce permet en principe de contrôler la taille et la forme des connexions entre billes et de préparer des gabarits de formes variées. L'enrobage de milieux granulaires avec une faible quantité de liquide permet une cohésion entre particules grâce aux nombreux ponts capillaires qui se forment aux contacts (Badetti et al., 2018). Ce phénomène est étudié lors des imprégnations de milieux poreux. La paraffine est choisie ici du fait de sa faible température de fusion, mais également de sa solubilité dans des solvants organiques usuels tels que le dichlorométhane ou le THF, dans lesquels les billes de polystyrène sont également solubles.

Chapitre 5 - Pores larges connectés

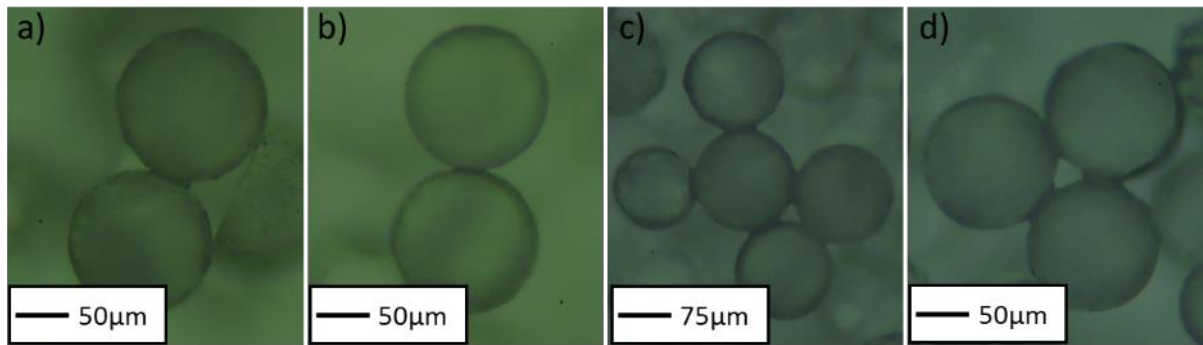


Figure 5-1 : Billes de polystyrène enrobées avec 1% (a) & (b) ou 2% (c) & (d) en masse de paraffine. La taille des connexions est directement liée à la quantité de paraffine utilisée.

La couche d'enrobage est relativement fine. Chaque particule est recouvert d'une couche de paraffine (calculée à $0,7 \mu\text{m}$ pour 1% en masse et $1,4 \mu\text{m}$ pour 2% en masse de paraffine ajoutée, mais au niveau du point de contact, la majeure partie du volume de paraffine se retrouve drainée dans les ponts capillaires : le diamètre et la forme des empreintes sphériques ne sont donc que très peu affectés par l'enrobage.

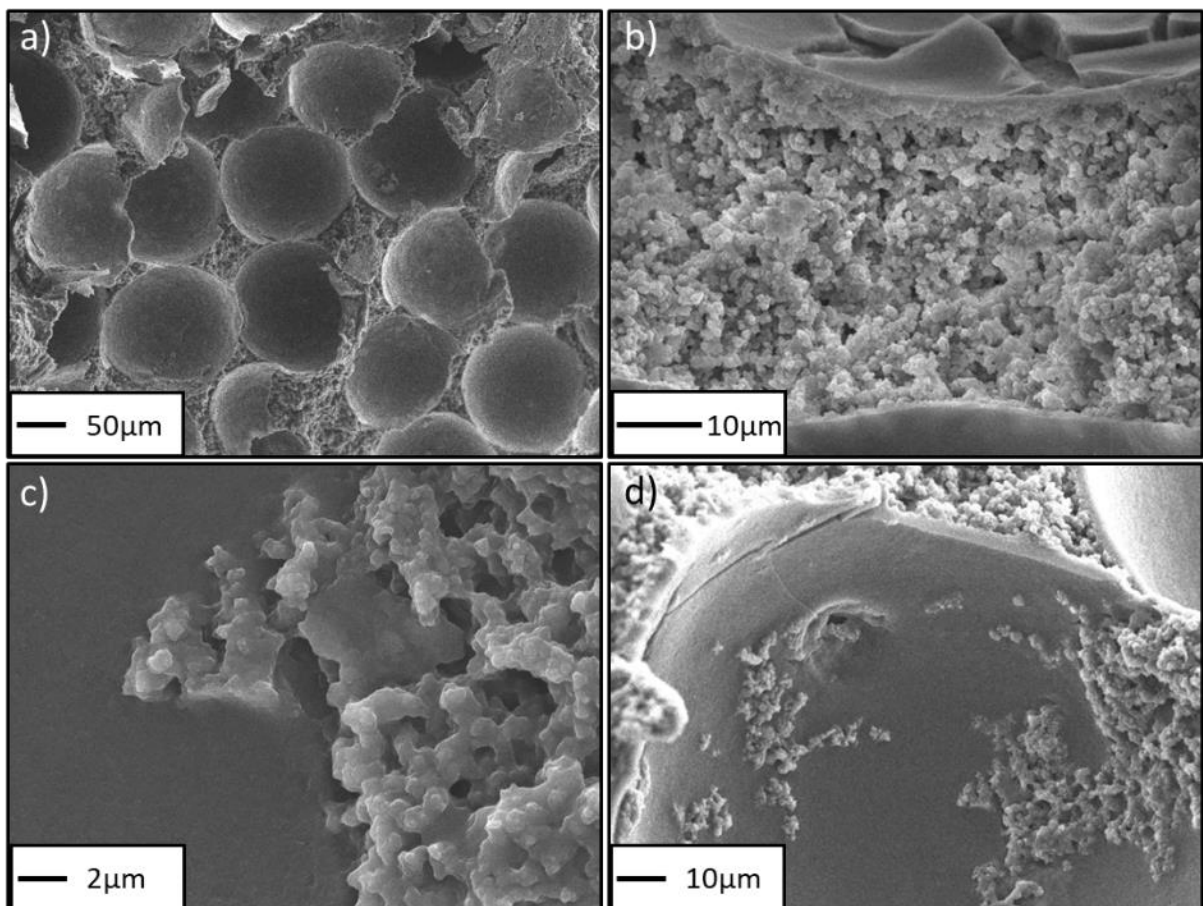


Figure 5-2 : Clichés MEB présentant les pores larges cylindriques interconnectés nettoyés obtenus par enrobage à la paraffine des billes de polystyrène: (a) matériau biporeux, (b) Couche de paraffine en surface d'un pore cylindrique, (c) paraffine mélangée à la matrice microporeuse et (d) mélange paraffine-polymère en surface des pores cylindriques.

Chapitre 5 – Pores larges connectés

Le diamètre moyen des futures connexions est contrôlée par le diamètre des ponts capillaires, et nous avons constaté des diamètres d'environ 30 μm pour 1% en masse de paraffine ajouté aux billes, et environ 40 μm pour 2% en masse de paraffine. Malgré sa simplicité, cette méthode n'a pourtant pas été retenue. En effet, après différents lavages, il apparaît que la paraffine est finalement beaucoup plus difficile à extraire que le polystyrène. Les clichés MEB des matériaux après lavage, présentés en Figure 5-2, présentent d'épaisses couches constituées d'un amalgame de paraffine et de polymère à la périphérie des grands pores, et se mélangeant même à la matrice microporeuse. Il est probable que la paraffine soit partiellement soluble dans mélange alcool-monomère et que la polymérisation se réalise aussi dans la couche de paraffine déposée autour des billes. Les méthodes que nous présentons dans la suite permettent de ponter directement les billes de polystyrène entre elles par frittage.

5.1.1.2 – Frittage par SPS

Un gabarit de particules liées est tout d'abord obtenu par frittage. La température de fusion du polystyrène est autour de 240 °C sous pression atmosphérique, mais celle-ci chute avec la pression. Le frittage flash par courant pulsé, appelé SPS, ou Spark Plasma Sintering, est utilisé dans un premier temps pour connecter les billes entre elles. Avant d'appliquer une pression de 1,2 MPa sur une galette de 51 mm de diamètre, les grains d'abord sont chauffés à une température de 120 °C, inférieure de quelques degrés à leur température de fusion sous cette pression (125 °C) en moins d'une minute. La pression exercée par un piston sur le moule et la température sont fixées pendant dix minutes, avant de revenir aux conditions ambiante. Cette pression exercée par l'appareil sur les grains permet de les fondre légèrement à leurs points de contact et de créer ainsi des ménisques de polystyrène liquide. Cette méthode sera particulièrement utilisée pour le frittage des grains de sel, dont la température de fusion est très élevée, de 740 °C, et sera présentée plus en détail dans le chapitre V.2. L'appareil disponible au laboratoire n'était pas particulièrement adapté aux matériaux polymères (étant principalement utilisé pour créer des alliages denses de métaux). Même sous la force minimale de l'appareil avec les plus grandes surfaces d'échantillon (grandes galettes compactes de 51 mm), la densité obtenue était environ 0,97 g.cm^{-3} , ce qui est très proche de la densité du polystyrène solide (1,055 g.cm^{-3}). La porosité accessible était donc très faible, en fait moins de 10%. Les clichés MEB présentés dans les Figure 5-3 (a) & (b) montrent que les billes sont fortement déformées, malgré la courte durée du frittage et la relativement faible température. Cette température est néanmoins supérieure à la température de transition vitreuse T_g du polystyrène, de 95°C. Le frittage n'a pas été tenté à une température proche de la T_g , mais il serait intéressant de l'étudier. Le mélange liquide de polymérisation est ensuite injecté dans le gabarit porogène maintenu sous vide, afin de l'imprégner totalement. Après polymérisation et extraction au solvant des particules, de la même façon que dans le chapitre précédent, le matériau biporeux est également caractérisé par clichés MEB. L'espace entre les pores sphériques étant très faible, la structure du matériau se présente essentiellement sous la forme d'un squelette solide constitué de films de matrice polymère. La Figure 5-3 (c – e) montre d'ailleurs que les épaisseurs de film peuvent être

Chapitre 5 – Pores larges connectés

plus faibles que la taille qui caractérise la structure habituelle de la matrice microporeuse. Même si les pores sphériques sont connectés, ces matériaux s'avèrent finalement peu intéressants pour notre étude, du fait de la trop faible fraction volumique de matrice microporeuse. De plus, la structure des films révélés par les clichés MEB ne semble pas représentative de la matrice microporeuse étudiée auparavant.

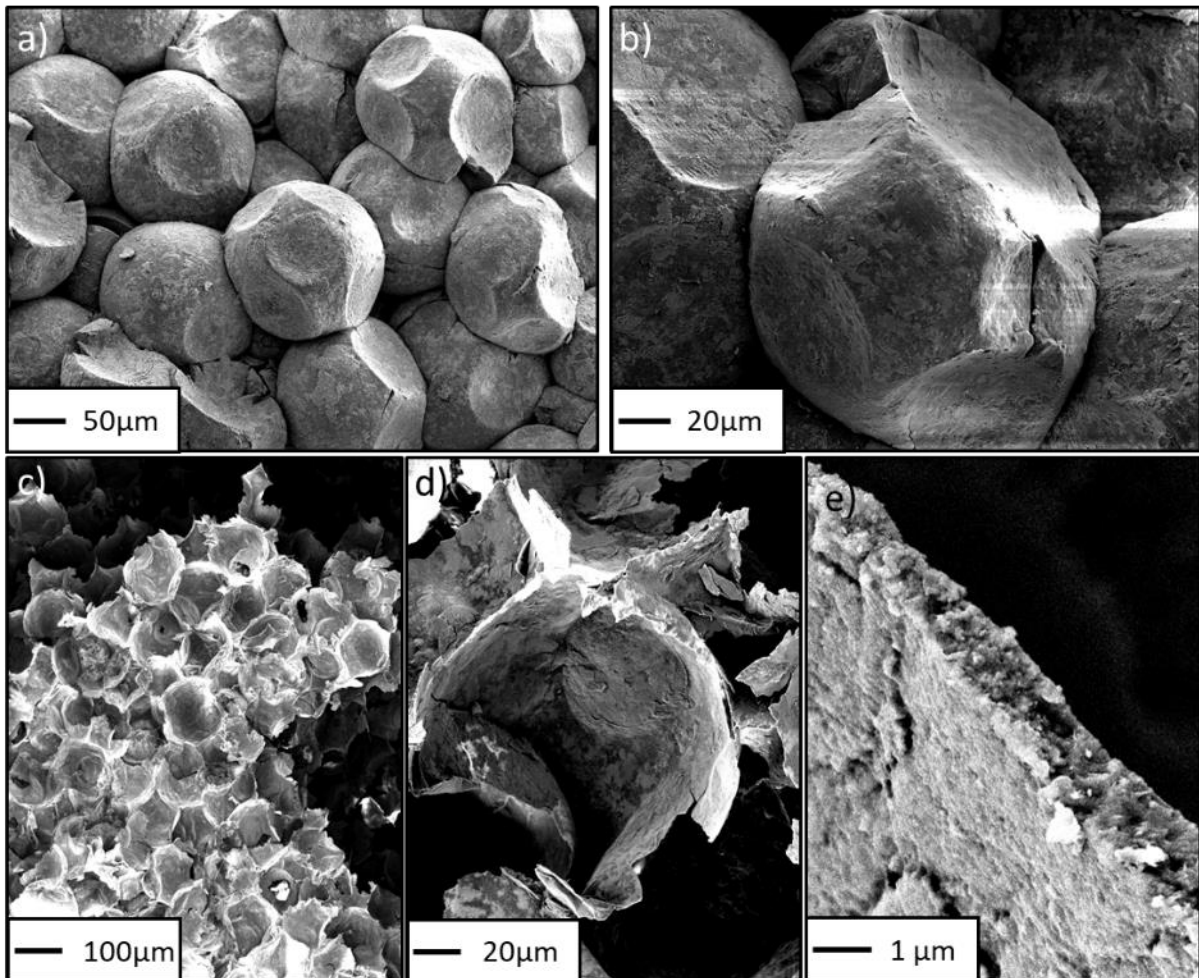
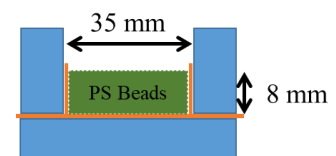


Figure 5-3 : Clichés MEB présentant : (a) et (b) Un gabarit de particules sphériques de polystyrène frittées par SPS (120 °C, 1,2 MPa, durant 10 min) ; (c) et (d) le matériau biporeux issu de ce gabarit ; (e) un grossissement sur un film polymère présent entre deux pores larges.

5.1.1.3 – Frittage au four

- Galettes planes

Une nouvelle méthode a été testée pour tenter de ponter les billes de polystyrène. Pour éviter leur déformation, aucune pression n'est appliquée et le frittage s'effectue dans un four simple, à une température égale à 125°C, 30°C supérieure à la température de transition vitreuse du polystyrène, ainsi légèrement déformable. Les billes sont d'abord versées dans un moule en téflon de 35 mm de diamètre et recouvert d'une couche de papier sulfurisé, non adhésive. La galette de billes est d'environ 8 mm afin de



Chapitre 5 – Pores larges connectés

permettre ultérieurement la pénétration des UV au cœur du gabarit. Les galettes sont obtenues après plusieurs durées de frittage, de 1h à 5h. Leur densité finale est proche de $0,74 \text{ g.cm}^{-3}$, ce qui représente 70% de la densité du polystyrène. Ces galettes frittées présentent une porosité de 30 %. Le mélange de polymérisation est ensuite versé dans ces galettes, puis un matériau est obtenu après polymérisation et extraction des agents porogènes. Un cliché MEB d'un matériau poreux est présentée Figure 5-4.

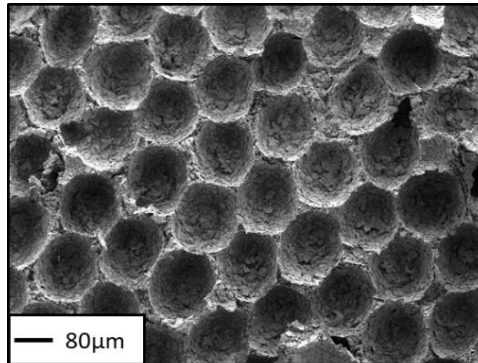


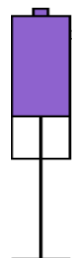
Figure 5-4 : Cliché MEB d'un matériau biporeux préparé à partir d'un empilement de billes de polystyrène frittées 5h au four à 125°C sous forme de galettes. Le matériau présente un manque de connexions entre les pores larges dans une direction.

Le matériau semble homogène, avec des pores « empilés » de façon compacte, mais les connexions entre pores ne semblent pas réellement contrôlées sur tout l'échantillon, a priori du fait de l'absence de pression appliquée sur les billes lors du frittage. L'observation au MEB montre de larges zones sans connexion, où, par exemple, un plan entier de pores sphériques n'est pas connecté au plan voisin, comme indiqué sur la Figure 5-4. Les conséquences de ces défauts seront discutées lors de l'analyse de nos résultats d'imbibition.

Puisque la méthode par SPS produit des échantillons trop poreux et que la méthode sans pression appliquée ne permet pas le contrôle des connexions entre pores, nous nous sommes naturellement tournés vers une troisième méthode, qui est une combinaison des deux méthodes précédentes.

- **Cylindres fins**

Cette méthode est similaire à celle utilisée pour les échantillons de pores dispersés. Les billes sont introduites dans une seringue puis mises sous faible pression à la main pour les compacter et augmenter la densité de contacts entre les billes. La seringue ainsi préparée est placée dans un four à 125°C pour différentes durées. Les échantillons sont ensuite extraits en découpant la partie supérieure de la seringue. Le diamètre des échantillons est 12,5 mm, ce qui facilite l'étape de polymérisation sous UV. Les gabarits frittés présentent la même porosité que pour le cas précédent, soit 30% vol. Ces gabarits sont également saturés en mélange de polymérisation, puis après polymérisation et extraction des agents porogènes, des matrices polymères à double porosité sont obtenues.



Chapitre 5 – Pores larges connectés

5.1.1.4 – Caractérisations

La taille des connexions des grands pores, ou *macropores*, est déterminée par porosimétrie à intrusion de mercure. Après 2h30 de frittage, les connexions présentent un diamètre proche de 30 μm ; cette taille atteint 80 μm avec 6h de frittage. Le frittage finalement retenu dure 3h30 afin de former des connexions proches de 50 μm de diamètre.

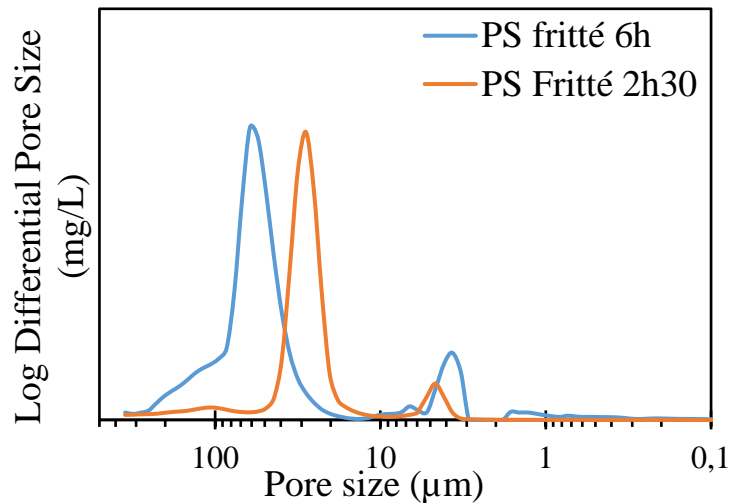


Figure 5-5 : Evolution de la distribution des diamètres des connexions entre billes de polystyrène adjacentes en fonction du temps de frittage, comme observé par PIM.

Des mesures de densité effectuées sur les matériaux et sur le gabarit permettent de préciser les répartitions volumiques entre grands pores et micropores. Le Tableau 5-1 indique ainsi que le matériau est poreux à environ 93 %, et que 69 % du volume poreux est occupé par les grands pores sphériques. Le complément, soit 31 % du volume de l'échantillon, se partage en matrice polymère et micropores, avec un ratio de 80 % de pores, soit finalement 25% de micropores et 6% de matière polymère.

Tableau 5-1 : Calcul de densité, permettant la détermination expérimentale de la porosité totale

<i>Produit</i>	<i>Densité (g.cm⁻³)</i>	<i>Porosité (%)</i>	<i>Empreinte</i>
Polystyrène (PS) solide	1,06	0	
PS empilement de billes	0,65	38	62
PS billes frittées 3h30	0,71	31	69
Biporeux issu de PS fritté	0,085 - 0,069	92-93	

Ce matériau, composé de 71 % de pores larges (LP), 23% de pores fins (SP) et 6% de matière polymère, est finalement choisi pour l'étude des propriétés de transfert (perméabilité et imbibition).

Chapitre 5 – Pores larges connectés

Le diamètre moyen des connexions entre macropores est de 40 μm et le réseau microporeux est très comparable à celui présenté dans la partie 3, c'est à dire une taille de pore localisée autour de 3 μm . Des clichés MEB ou par microscopie optique sont présentés ci-dessous. Les matériaux absorbent peu la lumière, ce qui reflète leur très forte porosité (cliché c). Le cliché (d) révèle une structure qui ressemble à celle des mousses, avec des parois et des joints de grains fins. Chaque pore laisse apparaître un grand nombre de connexions vers ses voisins.

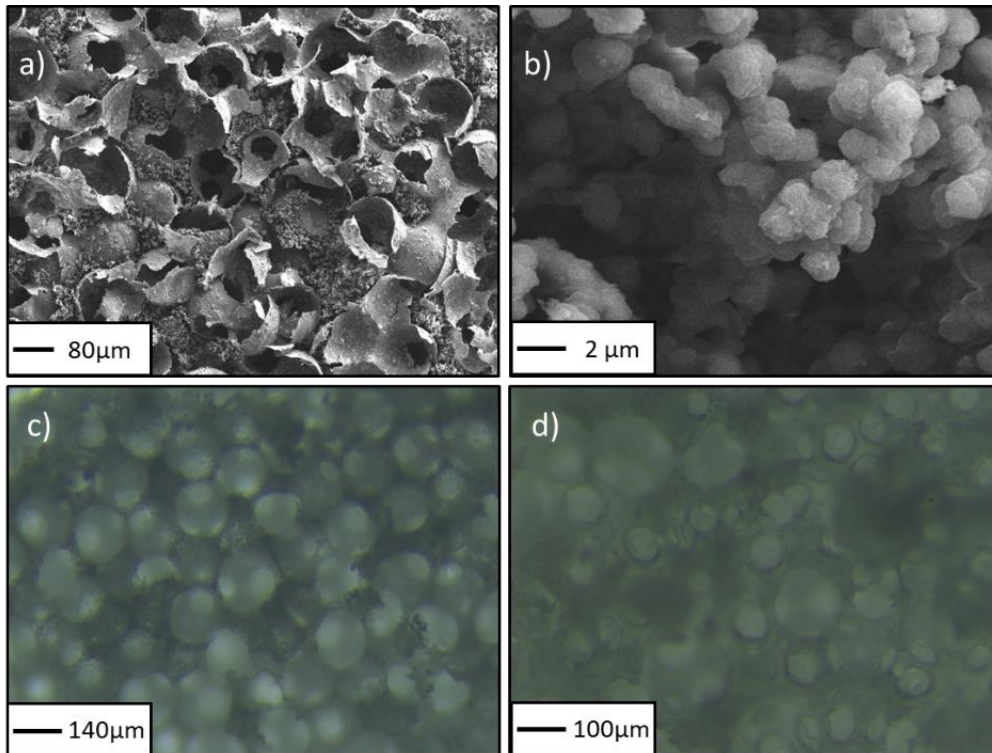


Figure 5-6 : Clichés de la structure poreuse de matériaux biporeux de PHEMA : Porogènes larges sphériques issus de billes de polystyrène frittées dans une seringue, au four à 125°C durant 3h30. (a) vue globale par MEB des pores entourés de fines coques, et des connexions entre les pores sphériques. (b) Agrandissement MEB de la matrice microporeuse, équivalente aux matériaux précédents. (c) Vue globale au microscope des pores sphériques entourés d'une matrice poreuse. (d) mise au point sur les connexions entre les pores.

5.1.2 – Perméabilité

Les matériaux cylindriques issus de gabarits de billes de polystyrène frittées au four sont étudiés. La première structure, obtenue sous forme de galettes dans les moules en téflon, sans aucune mise sous pression, sera appelée dans la suite « galettes ». De même, la 2nd structure, obtenue dans les seringues avec une légère compaction avant le frittage, sera appelée « Seringues ».

Chapitre 5 – Pores larges connectés

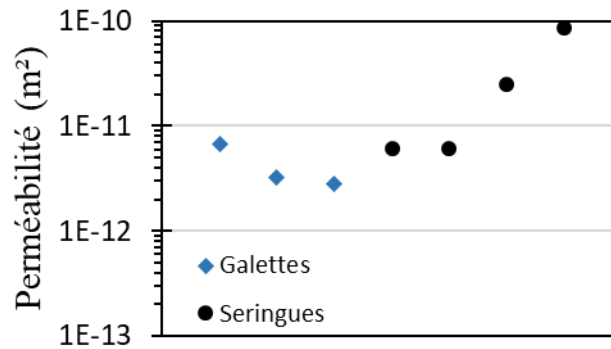


Figure 5-7 : Perméabilité de différents échantillons biporeux possédant un réseau de macropores sphériques de 140 μm et connectés avec 70 μm de diamètre d'ouverture.

Les mesures de perméabilité sont présentées sur la Figure 5-7. La perméabilité des échantillons « galettes » (4 cm de diamètre pour 0,8 cm de hauteur) est en moyenne autour de $4 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$. Une très forte dispersité est observée sur les différents matériaux issus des seringues (1,25 cm de diamètre, et de plusieurs centimètres de haut), avec des valeurs variant sur plus d'une décade, allant de $6 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ à $8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$.

La présence de connexions entre les pores larges est censée augmenter considérablement la perméabilité des matériaux. Le modèle de perméabilité du chapitre 4 décrit la perméabilité comme l'inverse de la somme des résistances de chaque milieu traversé. Un écoulement de liquide va suivre préférentiellement les chemins avec le minimum de pertes de charges (dissipation visqueuse principalement) : donc ici le réseau de macropores connectés. Nous supposons alors la perméabilité du réseau de macropores est bien plus importante que celle de la matrice microporeuse autour, si bien que l'on considérera cette dernière comme imperméable. Malgré la forte dispersion de nos résultats de perméabilité nous tentons une comparaison avec les différents modèles de la littérature.

Tout d'abord, le modèle de Saffman, qui considère des pores tubulaires moyennés selon une organisation géométrique aléatoire, est présenté par l'Eq. 5-1.

$$k_{Saffman} = \frac{R^2}{24} \varepsilon \quad \text{Eq. 5-1}$$

Avec des pores sphériques de 70 μm de rayon, et une porosité du réseau macroporeux de 70 %_{vol}, la perméabilité attendue serait d'environ $1,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$. Ce résultat est plus élevé que les perméabilités mesurées, même s'il reste proche des résultats obtenus pour certains échantillons issus du frittage en seringue. Les pores sphériques ne peuvent cependant pas être assimilés à des tubes, et d'autres modèles, adaptés à des milieux plus complexes, sont alors étudiés.

Chapitre 5 – Pores larges connectés

Pour étendre le cas de la géométrie tubulaire à d'autres géométries, éventuellement beaucoup plus complexes, des auteurs ont proposé de raisonner sur la surface spécifique du réseau, c'est-à-dire l'aire de la surface de contact du fluide avec les parois solides de l'échantillon, divisée par le volume de l'échantillon. Le modèle de Kozeny-Carman considère les pertes de charge dans le cas d'empilements de grains, comme présenté par l'Eq. 5-2, avec S_s la surface spécifique (m^2/m^3) du matériau poreux et λ_{KC} la constante de Kozeny (représentant majoritairement la tortuosité et l'orientation aléatoire des pores, comprise entre 3 et 6). Ici le réseau des pores larges représente l'empreinte d'un empilement de sphères, et ce modèle peut sembler un peu plus réaliste que des tubes.

$$k_{K-c} = \frac{\varepsilon^3}{\lambda_{KC} S_s^2 (1 - \varepsilon)^2} \quad \text{Eq. 5-2}$$

La surface spécifique est calculée ici. Lors d'un empilement aléatoire de sphères, de compacité proche de $\varepsilon = 65-70\%$, le nombre de voisins est généralement choisi égale à 6 par *Bernal & Finney* (Finney, 1970). Par empreinte, chaque pore sphérique est donc connecté en moyenne à 6 voisins. Les ponts capillaires qui résultent du frittage diminuent la surface libre des sphères, par fusion d'une sphère avec sa voisine, comme schématisé sur la Figure 5-8 (gauche) suivante. Cette diminution de la surface S va être prise en compte pour le calcul de la surface spécifique du réseau macroporeux dans l'échantillon.

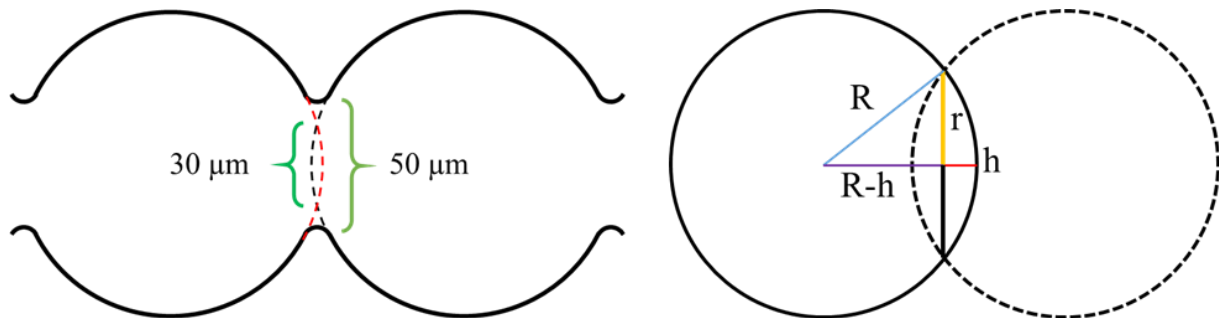


Figure 5-8 : Schéma de perte de surface spécifique au niveau des connexions (droite) et détermination de la perte de la surface de la calotte $A_c = 2\pi Rh$ (gauche).

Pour chaque connexion, la surface d'une calotte de hauteur h est considérée comme perdue. Le diamètre de pont initial est déterminé en mesurant le diamètre de la connexion qu'il a créé : la porosimétrie à intrusion de mercure a fourni $50 \mu m$ environ, ce qui donne une calotte de hauteur $h = 4,5 \mu m$. La surface perdue pour chaque connexion est alors de $A_c = 2\pi Rh$ soit $1,9 * 10^{-9} m^2$ par connexion. La surface A_s d'un pore sphérique est ici de $6,2 * 10^{-8} m^2$. Avec un empilement de sphères occupant environ 70% du volume, le nombre N_s de sphères par m^3 est $N_s = \frac{\varepsilon}{V_{sphères}} = 5 * 10^{11}$ sphères/ m^3 . La surface spécifique du réseau connecté de macropores sphériques est donc

$$S = (A_s - N_0 * A_c) * N_s \quad \text{Eq. 5-3}$$

Soit ici, $S = 2,5 * 10^4 m^2/m^3$ avec $N_0 = 6$ voisins. En appliquant le modèle de Kozeny-Carman de l'Eq. 5-2, la perméabilité obtenue est $8,1 * 10^{-10} m^2$. Cette valeur est bien

Chapitre 5 – Pores larges connectés

supérieure à celle prédite par le modèle de Saffman. On peut estimer que le modèle de surface spécifique est adapté à des empilements de grains, mais pas à son empreinte, qui possède la même surface spécifique mais un volume poreux et des lignes de courants bien différentes. Le coefficient de surface spécifique considère ici des pertes de charges importantes dans les constriction entre les grains. De plus, si on diminue le nombre de connexions par unité de volume, on s'attend à diminuer fortement la perméabilité, mais selon ce modèle elle ne diminuera que faiblement, conformément à la faible augmentation de surface spécifique associée à la disparition des connexions. Ce modèle ne semble donc pas bien adapté à notre microstructure de matériau.

Dans le chapitre 3, une expression empirique du modèle de Kozeny-Carman dans les sols fracturés rendait logiquement compte de la structure pour déterminer la perméabilité de la matrice microporeuse. Ce modèle de grains décrit dans l'équation 1-28 est rappelé :

$$k_g = \frac{d_g^2}{180} \frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)^2}$$

et en considérant la matière entre les pores sphériques comme des grains de 40 μm , (taille équivalente de la matière entre trois pores de 140 μm), alors $k_g = 1,4 * 10^{-10} \text{ m}^2$. Cette valeur est très proche du modèle de Saffman, et légèrement supérieur aux plus hautes valeurs de perméabilités des matériaux issues de frittage par seringues.

Enfin, le modèle de *Arns et al.* présenté dans le 1^{er} chapitre par l'équation 1-14 considère également le rapport du volume du pore sur sa surface comme source de pertes de charges : $k_A = \frac{\varepsilon * (V_p / S_p)^2}{2\tau}$. En considérant que seul le réseau *de grands pores* conduit l'écoulement, associé à une tortuosité proche de 1, du fait des nombreuses connexions qui permettent l'écoulement, on prévoit $k = 2,8 * 10^{-10} \text{ m}^2$, ce qui reste très proche de la valeur trouvées avec le modèle précédent.

Les différentes valeurs de perméabilité prédites sont regroupées dans le Tableau 5-2 suivant :

Tableau 5-2 : Perméabilités mesurées et théoriques par les modèles

Source	Matériaux « galettes »	Matériaux « seringues »	<i>Saffman</i>	<i>Kozeny-Carman</i>	<i>Empilement de grains</i>	<i>Arns</i>
Perméabilité (10^{-11} m^2)	0,4 ($\pm 0,2$)	0,6 - 8	15	240	14	28

En conclusion partielle, le modèle de surface spécifique et ses variantes, dont Kozeny-Carman, et le modèle de tubes ne sont donc pas adaptés pour décrire la perméabilité de l'empreinte d'un empilement de grains. De plus, ils ne permettent pas d'expliquer l'origine d'une dispersité de plus d'une décade qui a été mesurée. Nous nous tournons maintenant vers des modèles plus spécifiques de notre microstructure.

Chapitre 5 – Pores larges connectés

Une caractéristique importante de cette microstructure est que, malgré la taille importante des pores, l'écoulement doit passer au travers du sous-réseau de connexions, dont la taille peut être beaucoup plus petite que celle des pores. La dissipation énergétique principale peut donc être associée à l'écoulement dans les zones de connexions, qui ne représentent par ailleurs qu'une faible portion de la porosité du matériau. Les modèles prenant en compte de telles constriction (Despois and Mortensen, 2005; Langlois et al., 2018) sont basés sur le modèle de Sampson (Sampson, 1891), qui relie le débit de l'écoulement à travers un orifice dans une membrane à la taille de ce trou. La forme de la connexion a également été étudiée comme ayant un impact important sur la loi d'écoulement (Gravelle et al., 2013). Selon la loi de Sampson, un débit Q_i devant passer dans un trou de dimension d_0 subit une chute de pression ΔP telle que :

$$Q_i = \frac{d_0^3 * \Delta P_i}{24\mu} \quad \text{Eq. 5-4}$$

En utilisant la loi de Darcy pour chaque pore de taille D_p , telle que le gradient de pression $\nabla P = \Delta P/D_p$, la perméabilité de l'échantillon peut s'écrire comme la somme des débits à travers les orifices assurant les connexions avec les pores voisins :

$$k_D = \frac{\mu \sum_i Q_i}{A \left(\frac{\Delta P}{D_p} \right)} \quad \text{Eq. 5-5}$$

avec A l'aire de l'échantillon. Chaque pore possède plusieurs ouvertures N_0 , dont la moitié transmet le fluide dans la bonne direction. L'aire occupée par les pores par unité de surface correspond à la porosité ε . Ce modèle débouche sur expression de la perméabilité présentée ci-dessous :

$$k_D \approx \frac{D_p}{24 \left(\frac{D_p^2}{\varepsilon} \right)} * \frac{N_0}{2} d_0^3 \left\langle \frac{\Delta P_i}{\Delta P} \right\rangle \quad \text{Eq. 5-6}$$

L'orientation des pores étant aléatoire, $\Delta P_i/D_p = \nabla P \cdot \cos \theta$ donne une valeur moyenne pour l'angle telle que $\left\langle \frac{\Delta P_i}{\Delta P} \right\rangle = \frac{1}{2}$.

Avec les pores sphériques, $k_D \approx \left(\frac{4}{3} \pi \right)^{\frac{2}{3}} 0,02 \varepsilon N_0 \left(\frac{d_0}{D_p} \right)^3 D_p^2 = 1,2 N_0 \cdot 10^{-11} m^2$ dans ce cas. Il apparait alors qu'en utilisant le modèle de Sampson pour prévoir la perméabilité de nos échantillons, la perméabilité maximale qui peut être atteinte est relativement élevée, de l'ordre de $10^{-10} m^2$ si on considère plus de 6 voisins.

Cette expression de la perméabilité a le mérite de rendre compte de l'efficacité du frittage, via le nombre de connexions de chaque pore vers ses voisins, pour les rares échantillons

Chapitre 5 – Pores larges connectés

possédant une perméabilité élevée mesurée expérimentalement. En effet, la perméabilité de l'échantillon décroît linéairement avec la diminution du nombre de connexions par pore. Pour certaines structures issues du frittage par « seringues », dont la perméabilité est comprise entre 6 et $8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$, entre 5 et 7 voisins par pores sont alors déduits de la perméabilité. Pour d'autres échantillons issus de la synthèse dans des seringues, ou pour les échantillons issus de la synthèse en galette, les perméabilités observées chutent et sont même inférieures à $1,2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$, ce qui supposerait le nombre de voisin inférieur à 2, voire à 1, impliquant un grand nombre de culs-de-sac dans la structure poreuse, qui ralentissent fortement le transfert de liquide au sein du matériau, qui passe alors par la matrice microporeuse. Ceci suggère un problème d'homogénéité de la microstructure, sur lequel nous reviendrons par la suite (lors de l'étude d'imbibition). Le manque de connexions a été parfois observé au MEB, comme sur la Figure 5-4, entre différents pores, ou entre différentes régions entières.

Le modèle de perméabilité par des petites ouvertures prédit donc qu'un réseau macroporeux uniformément connecté avec plus de 6 voisins par pores aurait une perméabilité de l'ordre de $1,0 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$. Nos matériaux présentent une perméabilité allant de cet ordre de grandeur à des valeurs bien plus faibles, ce qui suggère que le nombre de connexions peut être localement très faible, et que l'efficacité du frittage pourrait être déduite de cette valeur variable de perméabilité.

5.1.3 – Imbibition, couplage des suivis gravimétrique et visuel

5.1.3.1 – Matériaux issus de galettes

Tout d'abord, l'imbibition est étudiée pour les matériaux biporeux à larges pores connectés issus du frittage des billes de polystyrène sous forme de galette fine.

- **Suivi visuel**

Des bandes de 3 cm de longueur sont découpées dans ces galettes (d'épaisseur 8 mm) et l'imbibition est suivie en continu par gravimétrie et par observation avec une caméra. Du fait de leur faible épaisseur, ces bandes sont aisément traversées par la lumière lorsque le liquide entre dans la porosité ; elles le sont moins en l'absence de liquide interstitiel, ce qui permet finalement de suivre la progression du front liquide dans le matériau, comme le montre la Figure 5-9. Précisons que les échantillons étudiés par imbibition (bandes) et ceux ayant permis l'étude de perméabilité (cylindres) sont découpés dans les mêmes galettes.

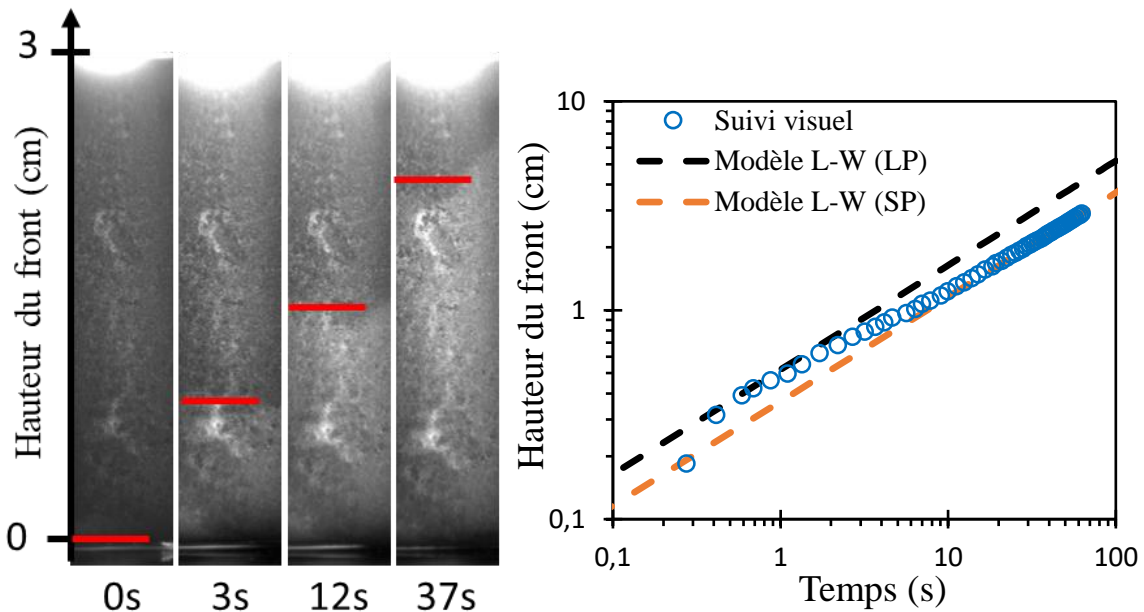


Figure 5-9 : Suivi visuel de l'imbibition d'un matériau biporeux issu de galette de PS fritté, front suivi au cours du temps et comparaison avec 2 modèles de Lucas-Washburn avec (noir (LP) : $k = 1,1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$ et $R^* = 155 \text{ }\mu\text{m}$; orange (SP) $k = 1,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$ et $R^* = 4,2 \text{ }\mu\text{m}$).

Le suivi visuel (Figure 5-9) montre un front plutôt bien défini pour cet échantillon, très rapide au début, et ralentissant progressivement au bout de quelques secondes. Durant quelques instants, la dynamique du front d'imbibition peut être décrit par une loi de la forme $h(t) = \lambda\sqrt{t}$, mais le coefficient λ décroît après avoir atteint 1 cm d'imbibition. La matrice étant composée de pores larges, entre 70 et 140 μm , un rayon équivalent $R_{eq} = 110 \text{ }\mu\text{m}$ est choisi pour représenter la porosité. Avec un angle de contact de 45° de l'eau sur le polymère solide, le rayon de courbure moyen du ménisque d'eau est supposé être $R^* = R_{eq}/(\cos \theta) = 155 \text{ }\mu\text{m}$ en moyenne. Le premier régime, très bref, avec $\lambda = 5,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1/2}$, peut être représenté par le modèle de Washburn à travers un réseau de pores larges, en utilisant la valeur choisie pour R^* et en ajustant la perméabilité à $1,1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$ (voir la Figure 5-9) Cette valeur de perméabilité est nettement supérieure à celle mesurée directement sur le matériau (voir Tableau 5-2). Au-delà de 1 cm, le suivi de la vitesse du front $\frac{dh}{dt} = -\lambda'/(2\sqrt{t})$ donne $\lambda' = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1/2}$. Si on considère que le moteur de l'imbibition n'a pas changé, cette baisse équivaut à une chute de perméabilité d'un facteur deux, soit $0,55 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$, ce qui la rapproche de la valeur mesurée. On remarque que cette vitesse d'imbibition est compatible avec celle estimée pour le réseau microporeux, avec cette fois-ci $k = 1,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$ et $R^* = 4,2 \text{ }\mu\text{m}$ (courbe en orange sur la Figure 5-9.). Ces deux couples de valeurs $[k; R^*]$ correspondent à la même vitesse prédite par le modèle de Lucas-Washburn.

Pour expliquer le ralentissement observé, on peut imaginer que les effet de la gravité commencent à se faire ressentir pour un hauteur d'environ 1 cm. La hauteur de Jurin $H_j = 2\sigma/(R^*\rho g)$ vaut environ 10 cm, ce qui est très nettement supérieur à 1 cm, hauteur pour laquelle le ralentissement se produit. On peut s'en convaincre plus

Chapitre 5 – Pores larges connectés

quantitativement en traçant la courbe d'imbibition qui tient compte des effets de la gravité. Ce modèle d'imbibition avec gravité est donné par équation :

$$t = -\frac{h}{b} - \frac{a}{b^2} \ln\left(1 - \frac{bh}{a}\right) \quad \text{Eq. 5-7}$$

avec $a = \frac{2\sigma k \cos \theta}{\varepsilon \mu R}$ et $b = \frac{\rho g k}{\varepsilon \mu}$. Cette nouvelle courbe est tracée sur la Figure 5-10 et montre clairement que la chute de vitesse n'est pas liée à l'impact de la gravité pour la montée capillaire au sein des macropores.

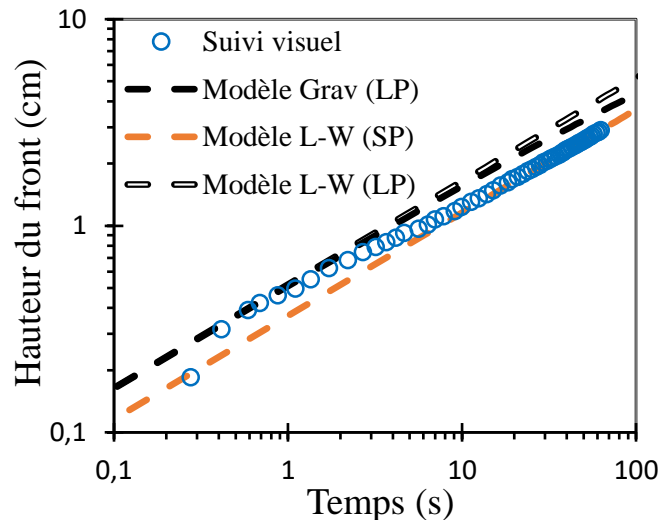


Figure 5-10 : Suivi visuel de l'imbibition d'un matériau biporeux issu de galette de PS fritté, front suivi au cours du temps et comparaison avec 2 modèles de Lucas-Washburn avec (noir vide (LP) : $k = 1,1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$ et $R^* = 155 \text{ }\mu\text{m}$; orange (SP) $k = 1,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$ et $R^* = 4,2 \text{ }\mu\text{m}$). En noir plein, le modèle (LP) prenant en compte la gravité.

D'autres observations, effectuées sur différents échantillons de ce type, montrent toutes un comportement similaire : le front d'imbibition atteint la limite supérieure du matériau (typiquement 3 cm) en moins d'une minute, mais un ralentissement se produit entre 2 et 10 mm, selon les échantillons, bien avant de subir un impact de la gravité. On examine maintenant les résultats du suivi par gravimétrie.

- **Suivi de masse**

Afin de mieux déterminer comment s'imbibe le matériau biporeux, les mesures visuelles sont maintenant couplées à un suivi de masse au cours du temps. Nous faisons l'hypothèse que la saturation est totale sous le front, et nous déduisons la hauteur de front correspondante. Les résultats sont présentés sur la Figure 5-11, avec les deux mêmes courbes modèles $h(t) = \lambda\sqrt{t}$ discutées précédemment.

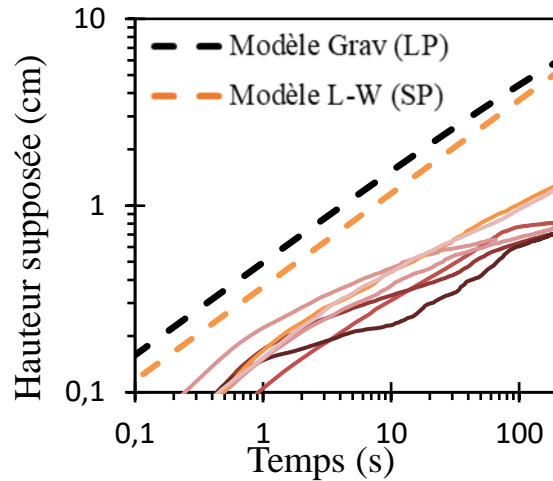


Figure 5-11 : Suivi gravimétrique de nombreuses imbibitions dans des matériaux biporeux issus de galettes, avec une saturation supposée homogène et totale sous le front. Les deux courbes modèles sont identiques au suivi visuel.

Il apparaît que mise à part l'évolution mesurée sur la 1^{ère} seconde (potentiellement entachée d'incertitudes liées à la formation du ménisque d'eau et à équilibrage de la balance), les imbibitions sont très lentes et fortement irrégulières. La saturation des échantillons est également très inférieure à celle attendue, avec une masse d'eau absorbée correspondant à moins de la moitié de celle attendue. Les mêmes hypothèses que dans le chapitre précédent ont d'abord été étudiées : la saturation serait plus faible car l'un des réseaux poreux ne serait pas saturé. La saturation finale est donc déterminée de la même façon que dans le chapitre 4, soit : $Sat_{finale} = \frac{\varepsilon_{finale}}{\phi}$ avec $\varepsilon_{finale} = \rho V_m / m_{finale}$. Les saturations calculées en fin d'imbibition varient entre 0,3 et 0,6 selon les échantillons.

Même avec ces considérations, nos hypothèses (saturation et perméabilité faibles mais constantes) pour déterminer la position d'un front depuis l'augmentation de masse, conduisent à des courbes d'imbibition qui ne suivent pas loi $h(t) = \lambda\sqrt{t}$, comme présentées sur la Figure 5-12).

Les courbes de masse ne suivent donc pas la dynamique $m(t) \propto \sqrt{t}$. Le gain de masse est en fait irrégulier, avec des gains faibles séparés par des gains plus rapides. De plus, l'augmentation de masse peut continuer pendant 100 à 200 secondes, même si le front a visuellement déjà atteint sa hauteur maximale. Un modèle de type Lucas-Washburn ne semble pas adapté pour décrire ce comportement irrégulier. Les taux de saturation déduit des masses révèlent que le réseau de grands pores ne se sature pas durant l'imbibition.

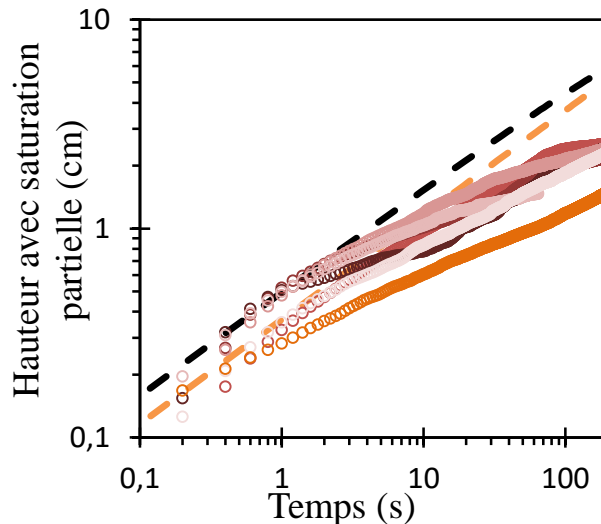


Figure 5-12 : Suivi gravimétrique de nombreuses imbibitions dans des matériaux biporeux issus de galettes, avec une saturation supposée homogène et partielle sous le front. Les deux courbes modèles sont identiques au suivi visuel.

Rappelons que dans le cas de larges pores isolés (chapitre 4), les pores larges ne s'imbibent presque pas car l'eau est préférentiellement absorbée par la matrice microporeuse, puis la pression motrice des larges pores n'est pas suffisante pour y tirer ce liquide. Une fois le pore entièrement entouré d'eau, l'air est alors piégé à l'intérieur, et le pore ne peut plus être imbibé. Ici, le réseau de *LP* est a priori connecté et ouvert, l'air peut donc s'échapper par le réseau et l'eau peut arriver depuis d'autres pores voisins connectés. La faible saturation observée suggère que des zones entières de pores larges sont en réalité isolées du réseau des pores larges connectés au bain d'eau. Les valeurs de perméabilité très faibles, qui laissent supposer un nombre de voisins connectés N_0 inférieur à 1, sont cohérentes avec cette nouvelle observation. Le scénario que nous proposons finalement est le suivant : le front visuel suit vaguement le rythme imposé par l'imbibition du réseau de micropores, en accord avec le modèle de Lucas-Washburn (courbe pointillée orange sur la Figure 5-12), et permet en montant de remplir quelques poches de larges pores connectés entre eux : Des zones de pores larges, initialement contournées par le front d'ascension, finissent par absorber de l'eau.

Ceci permet d'écartier le frittage sans pression des galettes comme méthode de production d'échantillons homogènes, du fait de la trop faible densité de connexions. On peut le comprendre en considérant que durant le frittage, le rapprochement de certaines billes en contact pour former des connexions les éloignent d'autres billes voisines si aucune pression n'est appliquée pour continuer de compacter l'ensemble. Cet effet avait pu être observé au MEB (cf. Figure 5-4).

5.1.3.2 – Matériaux biporeux issus de seringues

Chapitre 5 – Pores larges connectés

L'analyse structurale des échantillons produits par frittage en seringue nous a semblé montrer une structure globalement homogène. Rappelons qu'une légère pression était appliquée sur les billes avant le palier en température. Les valeurs de perméabilité se sont avérées très dispersées, allant de $0,6$ à $8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$.

Rappelons également que ces échantillons se présentent sous forme de cylindres, ce qui a permis l'étude de l'imbibition, dont nous présentons les résultats maintenant, préalablement à la mesure de perméabilité, que nous avons précédemment présenté en Figure 5-7. De plus, le suivi visuel est également effectué par radiographie (rayons X) pour quelques échantillons. Afin de coupler le suivi gravimétrique et suivi visuel en simultané, la plupart des matériaux ont été découpés sous la forme de bandes fines. Pour ces cas, la mesure de perméabilité n'a pu être réalisée.

• Suivi gravimétrique

Tout comme les matériaux précédents, la saturation n'est pas totale au sein de chaque matériau biporeux en fin d'imbibition. Cependant celle-ci est bien supérieure aux faibles saturations mesurées pour les matrices issues des galettes frittées (entre $0,3$ et $0,6$). Ici, la saturation totale de la porosité est de $0,6$ à $0,92$ pour une dizaine d'échantillon, avec une moyenne autour de $0,75$. Comme pour les autres cas, la masse absorbée est convertie en hauteur de front en considérant que la saturation finale est la même à chaque instant de l'imbibition.

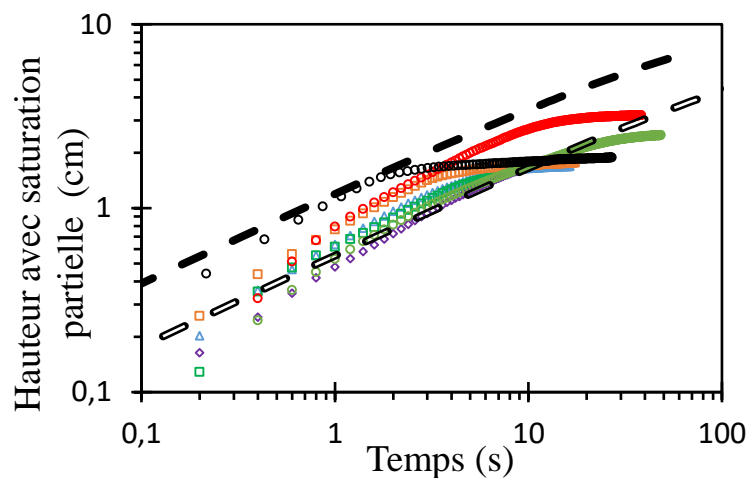


Figure 5-13 : Points : Suivi gravimétrique de quelques imbibitions dans des matériaux biporeux issus de galettes, avec une saturation supposée homogène et partielle sous le front. En traits pointillés : Modèle d'imbibition avec gravité. (Plein : $k = 8,0 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$, donc $N_0 = 6$, et $R^* = 155 \text{ }\mu\text{m}$; Vide : $k = 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$, donc : $N_0 \approx 1$, et $R^* = 155 \text{ }\mu\text{m}$).

Plusieurs rythmes d'imbibition apparaissent, sans être ordonnés en fonction du taux de saturation. Sur la Figure 5-13, quelques mesures sont présentées, et les courbes verte et rouge présentent une saturation d'environ $0,75$ et $0,72$. Néanmoins, en imposant un rayon de courbure de $155 \text{ }\mu\text{m}$ dans l'équation de l'imbibition, les perméabilités déduites de ces courbes varient entre $5,0$ et $1,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$, et semblent suivre la tendance des perméabilités mesurées ($8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$ pour la noire, $3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$ pour la orange, et $0,6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$ pour la verte).

Chapitre 5 – Pores larges connectés

¹¹ m² pour la verte mais aussi pour la bleue). Il serait nécessaire de confirmer cette tendance en réalisant davantage de mesures.

Pour ces échantillons issus du frittage « seringue », l'imbibition semble plus uniforme et homogène qu'avec les matériaux issus du frittage de galettes. Nous avons tout d'abord fait l'hypothèse que la saturation partielle du matériau était constante au cours de la montée du front capillaire, ce qui peut être confirmé ou pas grâce à des observations visuelles en utilisant les rayons X ou la lumière visible. Nous présentons les résultats de ces nouvelles observations dans les paragraphes qui suivent.

- **Observation de l'imbibition : blocage « total »**

Tout d'abord, un échantillon de très faible perméabilité ($0,6 \cdot 10^{-11}$ m²) est étudié en radiographie (cf. Figure 5-14).

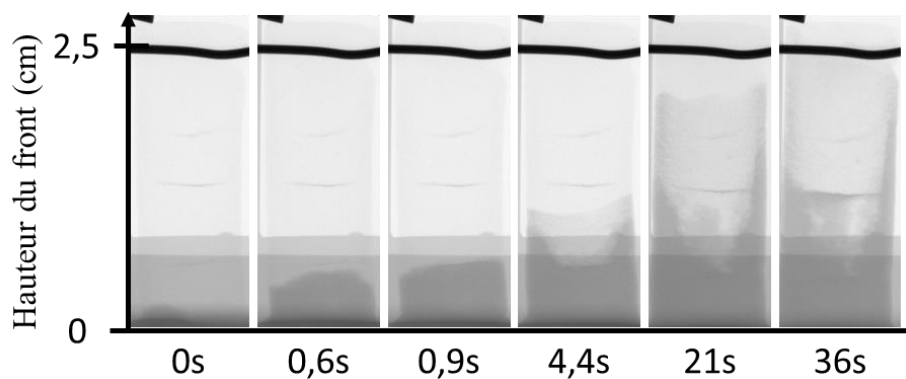


Figure 5-14 : Suivi par radiographie de l'imbibition d'un matériau biporeux, réseau *LP* sphériques connectés par frittage « seringue », zones de blocages du front d'imbibition des *LP*.

Durant l'imbibition, un premier front capillaire monte à grande vitesse dans le matériau. Ce front est très sombre, ce qui implique qu'une importante proportion de la porosité est saturée en eau. Ce front s'arrête brutalement au niveau d'une zone horizontale nette, au bout de quelques instants. Alors, un front plus clair, donc moins dense en liquide, continue de progresser dans le matériau à un rythme plus lent, et le front sombre monte essentiellement le long des parois.

Le suivi de ce front ressemble au suivi par transmission de lumière effectué sur une bande fine et présenté Figure 5-15, réalisé en parallèle du suivi de masse.

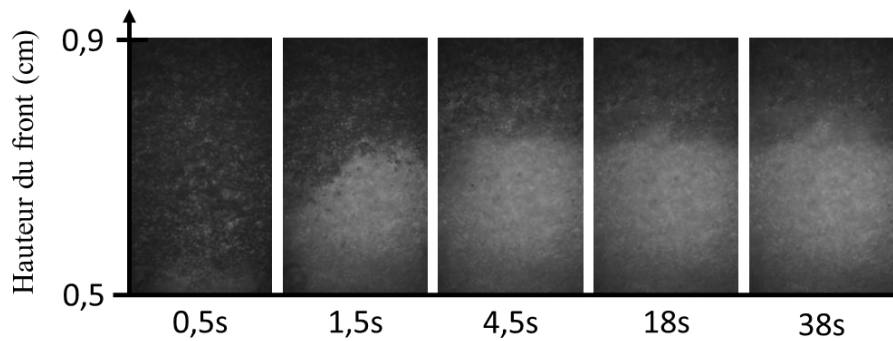


Figure 5-15 : Suivi visuel du blocage du front à plusieurs instants. A droite, analyse visio-spatiale, associée au suivi de masse d'eau absorbée. Le front brillant atteint une zone de blocage en moins de 2 s et son ascension s'arrête brusquement.

- **Observation de l'imbibition : blocage « partiel »**

D'autres matériaux présentent des effets plus complexes. Par exemple, pour un matériau à faible perméabilité ($0,8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$), le front sombre monte dans la matrice biporeuse jusqu'à 1 cm puis s'arrête sur un plan horizontal, sauf sur une petite zone qui continue de monter. Cette « fuite sombre » s'étale horizontalement dans la zone supérieure durant sa montée, puis est à nouveau bloquée vers 2cm. On distingue un front plus clair démarrant à la hauteur du blocage et progressant verticalement. Ce front est néanmoins plus lent que la « fuite » sombre et se fait rattraper et recouvrir jusqu'au 2nd blocage, où il se démarque à nouveau. Ce phénomène est également observé sur des bandes fines lors d'un suivi par transmission de lumière, comme présenté Figure 5-17. Le front sombre, lors de cette progression depuis une « fuite », s'étale en largeur en plus de monter. Sa vitesse d'ascension verticale diminue donc pour compenser cette répartition du débit qui remplit des pores à l'horizontal.

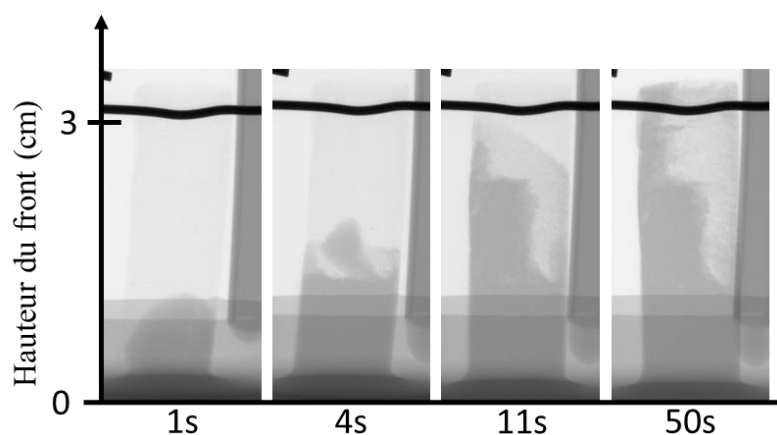


Figure 5-16 : Suivi par radiographie de l'imbibition d'un matériau biporeux, réseau LP sphériques connectés par frittage « seringue », zones de blocages du front d'imbibition des LP contourné par l'eau.

Chapitre 5 – Pores larges connectés

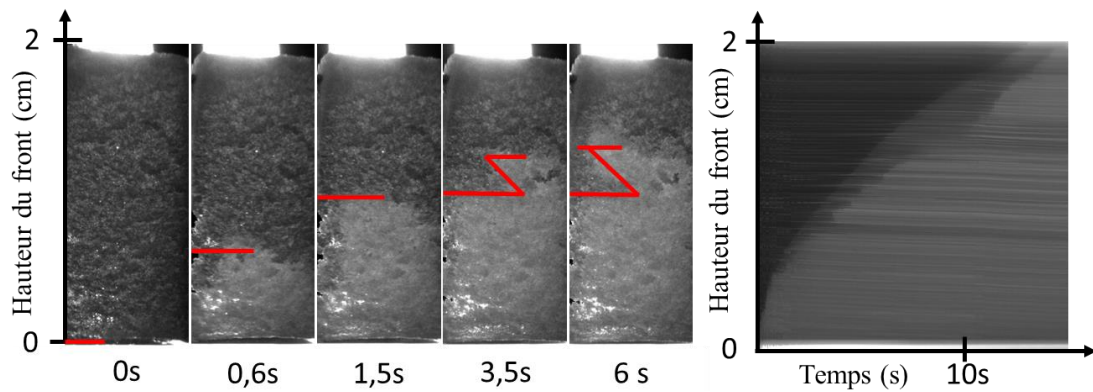


Figure 5-17 : Suivi visuel du front d'imbibition dans une tranche fine de matériau biporeux à pores larges sphériques. Le front est schématisé en rouge. Les zones de blocages sont lentement contournées afin de saturer le matériau. Ce contournement implique un ralentissement du front principal, qui est dépassé par un front d'imbibition moins intense.

- **Observation de l'imbibition : aucun blocage**

Enfin, quelques matériaux ont montré une imbibition très rapide. Le cylindre de haute perméabilité ($k = 8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$) a été séché, puis découpé en une bande fine avant une nouvelle imbibition. Le front capillaire est suivi par caméra (cf. Figure 5-18) en parallèle du gain de masse. La saturation n'est pas totale (86% de la valeur attendue), mais l'imbibition présente un front unique, sans zone d'arrêt a priori. Ce front imbibe 2 cm de matériau en moins de 4 secondes. La mesure par gravimétrie en parallèle, présentée en Figure 5-18, révèle une ascension (avec une saturation de 86%) proche du modèle de Washburn avec une perméabilité apparente de $8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$.

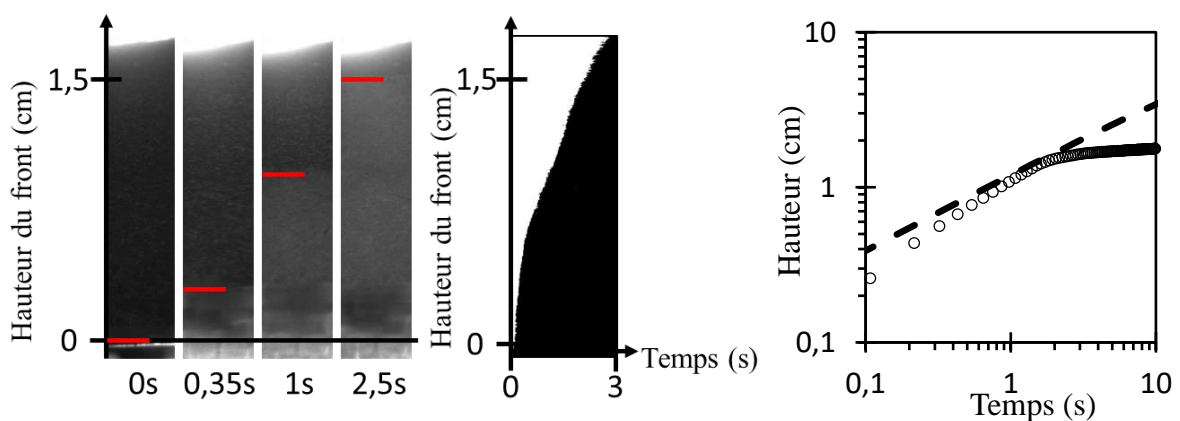


Figure 5-18 : Suivi visuel d'un front d'imbibition unique et rapide d'un matériau biporeux, réseau *LP* sphériques connectés par frittage « seringue », et son analyse visio-spatial. Suivi massique à droite avec une saturation de 0,86, avec modèle [$k = 8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$ & $R^* = 155 \text{ } \mu\text{m}$].

- **Origine des blocages horizontaux**

Chapitre 5 – Pores larges connectés

Des blocages, total ou partiel, du front sombre ont été observés pour majorité des matériaux biporeux à base de pores sphériques. Rétrospectivement, ces zones de blocages sont quelques fois visibles par radiographie de l'échantillon sec, comme présenté sur la Figure 5-19. Les rayons X sont plus fortement absorbés dans ces zones horizontales qui apparaissent plus sombre sur l'image. Le lavage complet du polystyrène ayant été vérifié par spectroscopie infrarouge avant et après imbibition, ces zones de forte densité ne peuvent correspondre qu'au polymère de la matrice microporeuse.

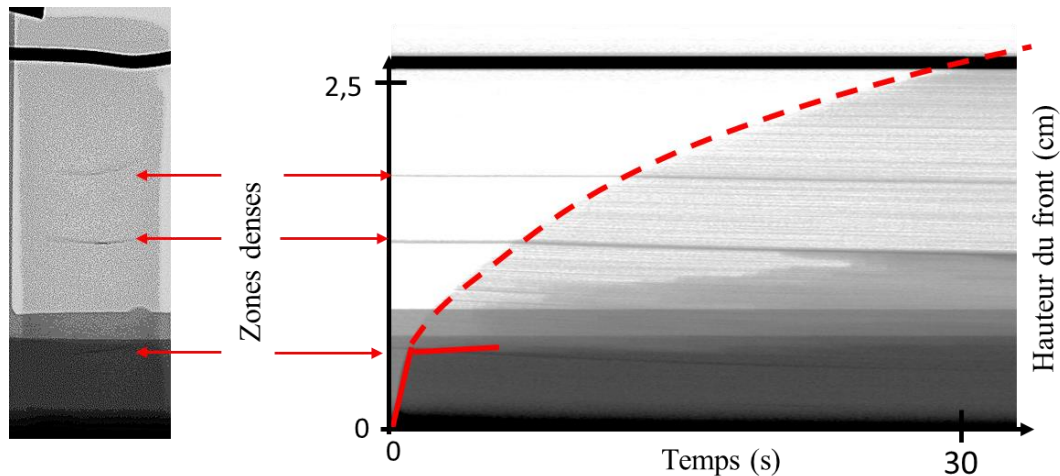


Figure 5-19 : Gauche : radiographie du matériau à l'état sec, apparition de zones denses de matrice microporeuse sous la forme de fines couches horizontales. Droite : Suivi visio-spatial du double front de la Figure 5-14 suivi par radiographie, avec arrêt du front saturé et rapide au niveau de la 1^{ère} puis de la 2^{ème} zone dense.

L'arrêt du front lorsqu'il arrive à hauteur de ces zones de forte densité peut être bien mis en évidence par une représentation spatio-temporelle (Figure 5-19) : la vitesse d'imbibition chute au moment où le front le plus saturé s'arrête. Celui-ci progresse alors lentement jusqu'à environ 1,1 cm et augmente la quantité d'eau absorbant les rayons X, ou il s'arrête à nouveau face à une nouvelle zone dense en polymère. Le second front, plus clair (donc moins saturé), est plus lent mais son rythme d'ascension n'est pas modifié lors du passage de ces zones denses en polymère.

• Conclusions

Des zones horizontales bloquent de façon importante le flux de liquide dans le réseau de larges pores, mais un front plus clair, correspondant à l'imbibition de la matrice microporeuse, n'est pas ralenti par celles-ci. Le front de moindre intensité lumineuse est alors associé à l'imbibition de la matrice microporeuse, qui n'est donc pas ralenti si cette matrice est présente.

Ces coupures sont produites lors de l'étape de frittage, qui crée cette fois-ci des défauts ponctuels dans les échantillons, contrairement à la synthèse en galette qui engendre une inhomogénéité globale. Les défauts observés pour ces échantillons cylindriques peuvent être reliés à l'effet Janssen, décrit dans plusieurs travaux de recherche (Ovarlez, 2002). Un empilement de grains, sur une hauteur plus importante

Chapitre 5 – Pores larges connectés

que le diamètre de l'empilement, fini par répartir une grande partie des forces de pressions sur les parois au lieu de s'appuyer uniquement sur les particules des niveaux inférieurs. Cela crée alors de fines couches non totalement connectées entre certains niveaux de billes, qui ne forment alors aucun pont durant le frittage. Ces zones sont probablement remplies de microporosité durant la synthèse du matériau polymère et sont suffisamment fines pour ne pas avoir été observées dans les études structurales des échantillons comme la tomographie 3D à rayons X. Une amélioration possible de la méthode de synthèse serait de maintenir une légère pression continuellement durant le frittage en forçant les billes à rester en contact, avec un empilement comprimé.

Lorsque ces zones denses ne ralentissent pas, ou peu, l'ascension capillaire, la perméabilité apparente déduite de l'imbibition, est élevée, allant jusqu'à $8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$. Cela correspond à une moyenne de $N_0 = 6$ connexions par pore large (d'après l'Eq. 5-6), ce qui est cohérent avec les clichés MEB ou de microscopie optique. En revanche, le flux de liquide peut être fortement ralenti au passage de ces zones qui bloquent la progression directe du liquide dans le réseau *LP*. Cela explique aussi la baisse de perméabilité graduelle des échantillons biporeux synthétisés dans les gabarits « seringues ». Cette baisse de perméabilité n'est donc pas expliquée par une chute du nombre moyen de connexions N_0 mais bien par des zones de forte résistance hydraulique (de perméabilité de $1,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$) à travers lesquelles le liquide est fortement ralenti.

En dehors de ces zones de défaut, le nombre de connexion entre les grands pores est relativement élevé et l'imbibition est généralement très rapide entre deux défauts, comme par exemple sur les premiers centimètres (avant l'approche de la hauteur de Jurin). Sans blocage, un seul front est visible : celui de la matrice *LP* très perméable. Cependant, dès qu'il est bloqué, l'ascension capillaire se poursuit instantanément par la matrice microporeuse voisine. Celle-ci est donc continuellement imbibée et aussi rapidement que le front principal, malgré une vitesse d'imbibition plus faible observée lorsque cette matrice microporeuse s'imbibe seule. Le front « sombre » observé par radiographie est associé à l'imbibition des réseaux macroporeux et microporeux, dont la vitesse d'ascension est identique avant les blocages.

Les modèles considérés jusqu'ici s'appuient sur un réseau de larges pores aux parois imperméables. Dans le paragraphe suivant nous tentons de prendre en compte la perméabilité intrinsèque des parois formées de matrice microporeuse.

5.1.3.3 – Modèle d'imbibition dominée par les macropores

La présence de la structure microporeuse est maintenant prise en compte afin de comprendre la quasi-continuité entre les 2 fronts d'imbibition. Le front microporeux surgit presque immédiatement après le blocage du front macroporeux, impliquant une synchronisation entre ces deux fronts. En effet si le réseau microporeux était isolé et s'imbibait à son propre rythme, comme nous l'avons considéré jusqu'alors, il accumulerait un retard considérable sur le front macroporeux car il est bien plus lent (voir chapitre 3).

Chapitre 5 – Pores larges connectés

Un modèle d'imbibition simultanée est alors imaginable dans ce matériau, considéré comme 2 milieux alternés verticalement en couches successives.

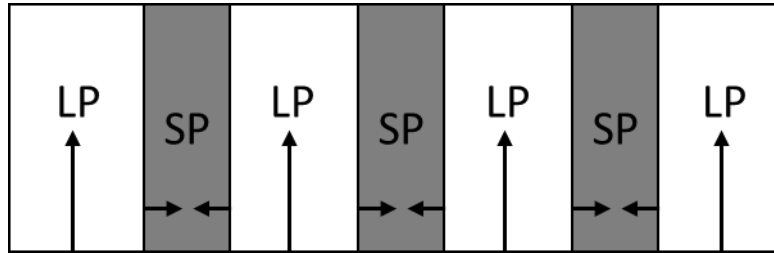


Figure 5-20 : Schéma d'un matériau avec alternance verticale des multicouches, et chemins d'imbibitions.

Une représentation en 2 dimensions de ce réseau est présentée ci-dessous. Le réseau macroporeux, d'épaisseur moyenne H_{LP} possède une perméabilité k_{LP} propre au milieu et définie par les interconnexions comme précédemment discuté. Avec des pores sphériques de $140 \mu\text{m}$ et des connexions de $70 \mu\text{m}$ de diamètre, l'empilement de sphères est assimilé à une colonne de $2 \cdot H_{LP} = 110 \mu\text{m}$ d'épaisseur moyenne. Le réseau microporeux est présent entre les différentes couches du milieu macroporeux. Ce dernier étant présent dans 70 % du volume total de l'échantillon et d'épaisseur de $110 \mu\text{m}$, le réseau microporeux est assimilé à des tranches verticales d'une épaisseur moyenne de $48 \mu\text{m}$ et une perméabilité k_{SP} connue. La pénétration de l'eau par le réseau LP voisin s'effectue sur une profondeur $H_{SP} = 24 \mu\text{m}$, alors rejoint par la pénétration d'eau d'une autre tranche de LP comme indiqué sur la Figure 5-21. Pour chaque milieu isolé, l'imbibition se ferait selon le mécanisme prévu par Washburn selon l'équation suivante :

$$\frac{1}{h} * \frac{\sigma \cos(\theta_i)}{R_i} = \frac{\mu}{k_i} \frac{dh}{dt} \quad \text{avec } i = [LP, SP] \quad \text{Eq. 5-8}$$

D'où on peut extraire α_i tel que :

$$\alpha_i = \frac{2\sigma k_i \cos(\theta_i)}{\mu R_i} \quad \text{Eq. 5-9}$$

Dans le cas de cet empilement multicouche vertical, une imbibition parallèle dans la direction du plan des couches se présente. La pénétration est plus rapide dans le milieu possédant une plus grande valeur de α_i , soit ici le réseau macroporeux (avec $\alpha_{LP}/\alpha_{SP} \approx 20$). Mais, si des échanges sont possibles entre les deux milieux, il n'est pas possible de simplement considérer que la montée capillaire s'effectue dans chaque milieu indépendamment de l'autre. Peu après la mise en contact du matériau avec le liquide, celui-ci pénètre rapidement au travers du milieu préférentiel des pores larges connectés, mais la pression capillaire induite par le milieu SP est largement supérieure à la pression dans le milieu LP , car $R_{SP} \ll R_{LP}$ (Eq. 1-8). L'imbibition dans le milieu microporeux est donc majoritairement induite sur de faibles épaisseurs comme celles présentes en Figure 5-21 par un drainage du milieu LP .

Chapitre 5 – Pores larges connectés

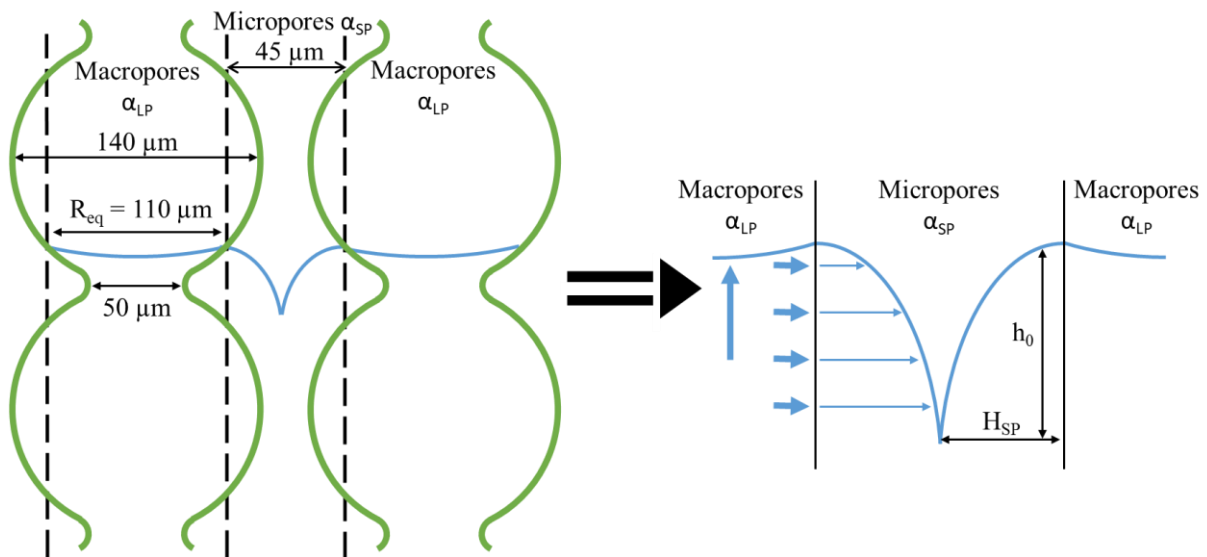


Figure 5-21 : Schéma de pénétration du liquide du réseau LP vers le réseau SP sur une profondeur R_{SP} caractéristique de l'épaisseur des micropores.

Lorsque le front d'eau dans les pores larges atteint une hauteur h , de l'eau est drainé par les parois pour remplir horizontalement le milieu SP . Un temps caractéristique T de pénétration dans le milieu SP à partir du milieu LP est déterminé comme le temps d'imbibition capillaire pour atteindre la profondeur moyenne H_{SP} à une hauteur quelconque du front dans le matériau, et présenté sur la Figure 5-21. Ce temps T reste significativement constant sur la faible hauteur de l'échantillon, car la pression capillaire au sein du milieu SP est bien plus importante que celle dans les LP (car $R_{SP} \ll R_{LP}$). La pression capillaire dominante pour l'imbibition des SP est donc constante dans notre cas. Selon l'équation de Washburn dans la matrice de micropores, $T = H_{SP}^2 / \alpha_{SP}$. Ce temps est d'environ 20 ms dans notre cas. Durant ce temps, l'imbibition s'est poursuivie dans les macropores sur une hauteur h_0 .

Cette hauteur h_0 de montée du front dans les macropores en $T = 19$ ms est plus faible que celle prévu par Washburn à cause du drainage vers les SP qui intervient en parallèle. Néanmoins dans un premier temps, supposons que ce drainage est négligeable. L'imbibition dans les macropores se ferait donc au rythme standard de Washburn, ce qui donnerait au début de l'imbibition $h_0 = \sqrt{\alpha_{LP} T} = H_{SP} \sqrt{\alpha_{LP} / \alpha_{SP}}$. Cette distance h_0 calculée ainsi est au maximum de 135 µm, et diminue évidemment très rapidement au cours de l'imbibition car la vitesse du front des LP chute avec la hauteur $h(t)$. Le gain de hauteur h_0 du front LP pendant la durée T caractéristique du drainage des SP à une hauteur quelconque $h(t)$ serait alors $h_0(t) = h(t+T) - h(t) = \sqrt{\alpha_{LP}} (\sqrt{t+T} - \sqrt{t})$, qui peut également s'écrire comme $h_0(t) = \sqrt{\alpha_{LP} t} * (\sqrt{1+T/t} - 1)$. Nous nous intéressons à des temps bien plus élevés, quand $t \gg T$, observables dans nos matériaux à des hauteurs d'au moins quelques millimètres. Alors, avec un développement du 1^{er} ordre lorsque $T/t \ll 1$, on a plutôt :

$$h_0(t) = \sqrt{T/t} * H_{SP} \sqrt{\alpha_{LP}/\alpha_{SP}} \quad \text{Eq. 5-10}$$

On voit que $h_0(t)$ tend vers 0. Par exemple, lorsque le front atteint environ 1 cm, vers 1 seconde dans le cas le plus rapide observé précédemment, $h_0 \approx 3 \mu\text{m}$. Cette valeur de h_0 est une borne supérieure, qui diminue encore davantage lorsque le drainage par le réseau de micropores n'est plus négligeable. Cependant, ces valeurs permettent de confirmer que lorsque le front macroporeux se retrouve bloqué sur ces zones denses horizontales (cf. 5.1.3.2), l'imbibition de la matrice microporeuse à la même hauteur présente un retard de quelques micromètres, et est complète en environ 20 ms. L'ascension capillaire continue alors au rythme de l'imbibition des micropores, tous totalement saturés sous le front.

D'autre part, lorsque le drainage n'est plus négligeable, la valeur de h_0 baisse, et donc le suivi du front d'imbibition $h(t)$ n'obéit plus à la seule loi de Washburn dans le réseau macroporeux seul. Le but ici n'est pas de donner une loi idéale décrivant l'ascension du front capillaire dans le matériau biporeux, mais de déterminer l'impact du drainage par le réseau de micropores. Il est difficile de décrire le problème lors du premier régime à des temps faibles (lorsque $t < T$), durant la phase où le drainage s'effectue sur toute hauteur $h(t)$ des pores larges imbibés, car des phénomènes transitoires variables dans un milieu hétérogène apparaissent dans les 2 directions principales. Une proposition permettant de décrire cette première phase de transition est décrite en Annexe 1 en fin de manuscrit, mais n'a pas pu être vérifiée expérimentalement sur ces temps et distances très faibles.

Dans notre cas d'étude, nous nous plaçons à $h(t) \gg h_0$, c'est-à-dire pour des temps assez longs ($t \gg T$), et également dans le cadre de la loi de Washburn, loin sous l'influence de la gravité : $h(t) \ll H_{J(LP)}$. Il s'avère alors que, sur la quasi-totalité de la hauteur $h(t)$ du front dans les macropores, le réseau de micropores SP est lui aussi saturé (schéma en Figure 5-22). Le débit de liquide à travers le réseau LP saturé (caractérisé par une vitesse $V(t)$) est donc constant à un instant t sur la quasi-totalité du réseau LP, qui n'est plus drainé horizontalement sauf sur une très faible hauteur h_0 . Le flux d'eau des LP vers les SP n'affecte alors plus significativement la distribution de pression dans le réseau LP (contrairement à l'annexe 1 lorsque $t < T$), et le gradient de pression ∇p dans le réseau macroporeux est donc essentiellement dû à la différence entre la pression capillaire en $h(t) : P^0 - \frac{\sigma}{R_{LP}}$ et le réservoir d'eau à pression atmosphérique P^0 , donc $\frac{dp}{dx} = -\frac{\sigma}{h(t)*R_{LP}}$. De plus, selon la loi de Darcy, l'imbibition se fait à un rythme imposé par ce gradient de pression : $\nabla p = \frac{dp}{dx} = -\frac{\mu}{k_{LP}} V$ (Eq.1-13), ce qui donne alors :

$$\frac{\sigma}{h(t) * R_{LP}} = \frac{\mu}{k_{LP}} V \quad \text{Eq. 5-11}$$

Chapitre 5 – Pores larges connectés

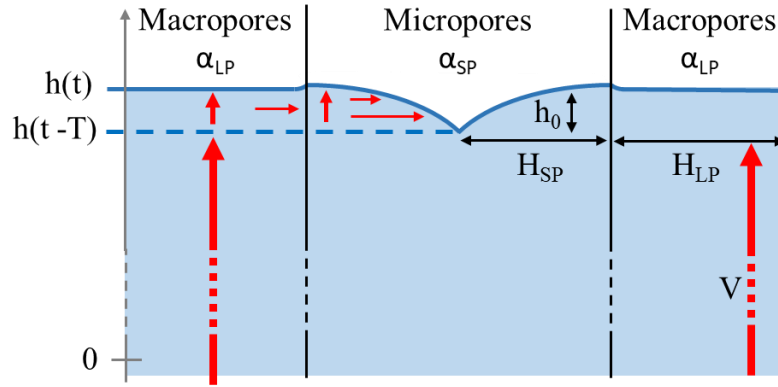


Figure 5-22 : Schéma de l'imbibition du matériau biporeux pour des temps longs. Ascension dans le réseau macroporeux uniquement, et drainage rapide par la matrice de micropores sur une faible hauteur très rapidement. Les deux fronts s'imbibent à la même vitesse, avec un partage du débit entre les deux fractions poreuses.

La vitesse effective $\frac{dh}{dt}$ de montée du niveau h est alors modifiée par la fuite vers le réseau SP. Vu l'approximation ci-dessus, on peut considérer que le milieu microporeux se remplit au même rythme que le milieu LP : le volume de liquide se partage sur un temps très court T dans la fine zone de hauteur h_0 et d'épaisseur H_{SP} entre les deux réseaux poreux encore insaturés, comme schématisé en Figure 5-22, donc ici, $\frac{dh}{dt}(H_{SP} + H_{LP}) = V * H_{LP}$. Dans notre exemple en 2D, nous avons pris H_{SP} et H_{LP} pour représenter la fraction volumique de la microporosité ψ_{SP} et de la macroporosité ψ_{LP} sur la porosité totale (telle que $\psi_{SP} + \psi_{LP} = 1$, ou $\psi_{SP} = \phi_{SP}/\phi$ avec ϕ la porosité totale, en reprenant les définitions précédentes de porosité). Dans le matériau biporeux dont la fraction de pores larges est ψ_{LP} , alors $\frac{dh}{dt} = \psi_{LP} * V$. En appliquant l'Eq. 5-11 précédente, nous obtenons alors le même développement que pour l'équation de Washburn $\frac{\sigma}{h(t)*R_{LP}} = \frac{\mu}{\psi_{LP}*k_{LP}} * \frac{dh}{dt}$, dont la solution est

$$h(t) = \sqrt{\psi_{LP}\alpha_{LP} * t} \quad \text{Eq. 5-12}$$

Avec dans l'approximation d'un front presque uniforme entre les 2 réseaux, $h(t)$ est proportionnel à la masse totale de liquide absorbé. Tout se passe donc comme si l'imbibition capillaire était gouvernée par l'imbibition dans le réseau de macropores, mais avec une perméabilité modifiée d'un facteur ψ_{LP} . Avec la structure que nous avons présenté, $\psi_{LP} = 0,74$. Durant nos observations, l'ascension du front capillaire a été supposé comme décrite par le modèle de Washburn adapté au réseau macroporeux seul, avec $\psi_{LP} = 1$, ce qui change peu les résultats. En prenant en compte la modification de perméabilité apparente apportée par le drainage, déterminée à $8 * 10^{-11} \text{ m}^2$ pour l'imbibition « sans blocages », la perméabilité serait alors de $k_{app}/\psi_{LP} = 1,1 * 10^{-10} \text{ m}^2$, correspondant à $N_0 = 9$ connexions en moyenne.

- **Conclusions**

Dans notre cas, le réseau microporeux n'occupe qu'une faible proportion du volume poreux total, soit 26 % vol. Le drainage est faible et baisse peu la dynamique d'imbibition, gouvernée ici par le réseau connecté de pores larges. Dans un cas où le réseau de larges pores connectés posséderait une perméabilité importante, mais avec une fraction volumique bien plus faible, le drainage ralentirait beaucoup la vitesse du front, et ce modèle permettrait de prédire sa vitesse à l'aide de sa perméabilité réelle.

De plus, ce modèle confirme efficacement les observations visuelles : lorsque le flux d'eau à travers le réseau de macropores est interrompu par des zones denses de micropores, le drainage (dans ce cas vertical) par les micropores commence depuis les grands pores remplis les plus proches, qui se comportent comme source d'eau. La différence de pression capillaire entre les deux réseaux est très importante, il est possible alors de prédire la vitesse de progression du front microporeux comme prenant source dans les larges pores saturés les plus proches. Ceci sera présenté dans le cas d'une matrice LP de pores cubiques empilés, présenté plus tard dans la partie 5.2.4.4.2.

5.2– Larges pores cubiques empilés

5.2.1 – Synthèse et caractérisation

5.2.1.1 – Deux structures modifiées par le frittage

Les particules de NaCl sont utilisées comme empreinte dans de multiples structures pour leur inertie chimique en surface et leur haute température de fusion, ainsi que pour la grande facilité avec laquelle elles sont extraites des réseaux polymères ainsi formés. Il est même possible d’injecter des métaux fondus (Despois and Mortensen, 2005; Sommer and Mortensen, 1996) dans des gabarits de sel, ou bien d’injecter des substances chimiques (monomères) pouvant interagir avec les porogènes organiques, comme le polystyrène ou le PMMA (Ly et al., 2015) par exemple.

La même méthode de frittage que pour les billes de polystyrène (cf.5.1.1.3) est employée afin de connecter les grains de NaCl, tamisés entre 250 et 400 μm . Un tube en verre d’un diamètre de 12 mm est préalablement recouvert d’une substance lubrifiante de nitrure de bore, pour réduire l’adhésion du gabarit. Les grains sont placés dans ce tube sur une hauteur de plus de 8 cm, confinés de chaque côté par de la laine de silice avant d’être légèrement compactés. La température de fusion du NaCl étant de 801 $^{\circ}\text{C}$, le tube rempli de particules empilées est placé dans un four tubulaire chauffé à 740 $^{\circ}\text{C}$ durant 5h30. Le gabarit ainsi formé est extrait, et les grains connectés le composant sont empilés sans avoir été compactés.

Une seconde méthode de frittage, la SPS (Spark Plasma Sintering), consiste en un frittage flash par courant pulsé, rapidement présentée précédemment (cf. 5.1.1.2). Les poudres sont placées dans un cylindre de graphite et compactés entre deux pistons de graphite appliquant une pression déterminée. La température est rapidement maîtrisée sur les parois du moule par effet Joule.

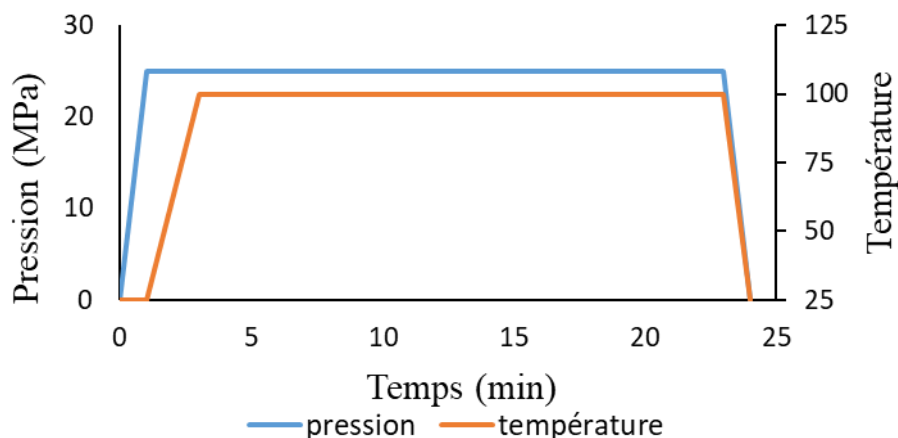


Figure 5-23 : Rampes et paliers de pression et de température pour former les gabarits tridimensionnels interconnectés de particules de NaCl et compactées.

Chapitre 5 – Pores larges connectés

Cette méthode permet un contrôle rapide de la température, de la pression et au besoin de l'atmosphère pour d'autres utilisations. Comme nous l'avons vu précédemment, cette méthode s'est avérée inadaptée aux empilements de billes de polystyrène, aisément déformables. En revanche, elle est adéquate pour former de grandes galettes de particules de NaCl connectées. En appliquant les rampes de pression et de température présentées sur la Figure 5-23, sur 30 g de NaCl, des galettes uniformes de 51 mm de diamètre pour 8mm de hauteur sont obtenues. Des problèmes de densification, (effet Janssen, évoqué précédemment), surviennent lorsque la préparation de galettes présentant des hauteurs plus importantes est tentée. Le moule de 51mm est le plus large qui était à notre disposition. Les gabarits ainsi obtenus sont composés de grains connectés et compactés.

Les deux structures de gabarits de NaCl servant d'empreinte aux pores larges et connectés sont présentées en Figure 5-24 (MEB). Les particules frittées par SPS sont mieux compactées, et parfois fracturées, diminuant ainsi l'espace interparticulaire.

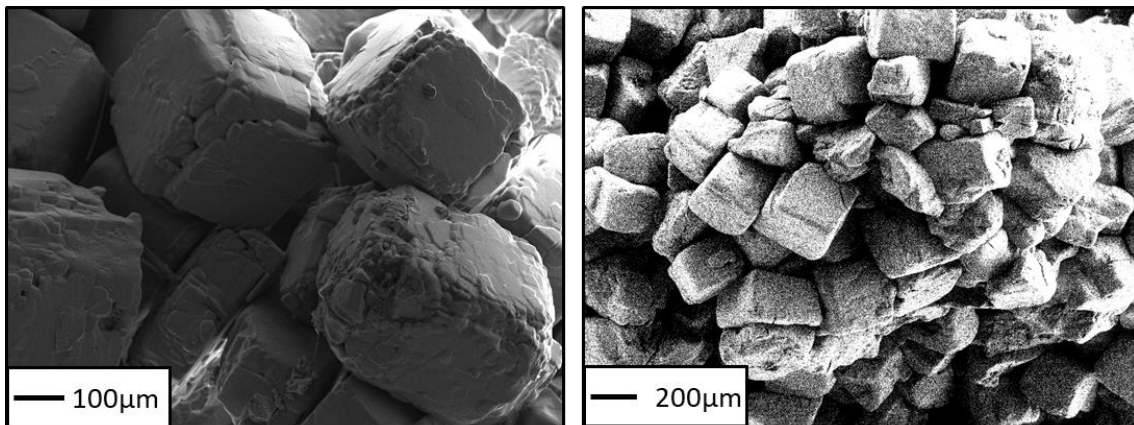


Figure 5-24 : Clichés MEB des grains NaCl frittés par four (gauche) ou SPS (droite).

5.2.1.2 – Synthèse des matériaux

En plus des deux matériaux biporeux présentés ci-dessus, un autre matériau, monoporeux, est également obtenu par cette voie. Le mélange de polymérisation est habituellement composé d'un mélange 20% en masse de co-monomères, et d'amorceur de polymérisation (et 1% en masse par rapport à la masse totale de co-monomères), et 80% en masse (par rapport au volume total des co-monomères) de solvant porogène donnant la microporosité. Pour obtenir un nouveau matériau monoporeux, une solution sans agent porogène est injectée dans le gabarit de particules frittées. Ainsi, la matrice polymère obtenue lors de la polymérisation sous UV sera donc dense, compacte, et enrobe le réseau de grains. Contrairement au chapitre 4 où les grains étaient isolés, les particules sont ici connectées entre elles et il sera donc possible de les extraire par extraction dans l'eau sans que le solvant ne nécessite un autre réseau poreux pour les atteindre. Le matériau obtenu est une matrice poreuse, empreinte du réseau de particules cubiques connectées, qui sera appelée dans la suite Matrice Macroporeuse, ou Matrice *LP*.

L'ajout du mélange liquide de polymérisation s'effectue sous vide. Du fait de la faible porosité de la matrice de grains frittés, le vide permet une pénétration plus aisée du

Chapitre 5 – Pores larges connectés

mélange de polymérisation au sein de la porosité du gabarit tridimensionnel de NaCl qui est sinon remplie d'air. Cette étape de vide peut évaporer une quantité de solvant porogène, l'*i*-PrOH. Le vide est d'ailleurs indispensable pour la synthèse de la matrice macroporeuse seule, la solution sans alcool étant considérablement plus visqueuse. Afin de garder une quantité de solvant équivalente à la synthèse des matériaux des chapitres précédents, l'injection est effectuée rapidement sous vide dynamique, suivi d'un vide statique maintenu sur une courte période, le temps que la matrice d'agent porogène soit saturée en liquide.

La synthèse s'effectue toujours sous UV à 365 nm durant 2 heures, suivie d'une extraction du sel à l'eau, qui est remplacée toutes les 12h. Le lavage est ici relativement facilité du fait des connexions entre les différentes particules de NaCl. Le matériau est ensuite placé sous vide durant une nuit pour évaporer l'eau, et les matériaux biporeux (ou monoporeux dans le cas de la matrice *LP*) sont ainsi obtenus.

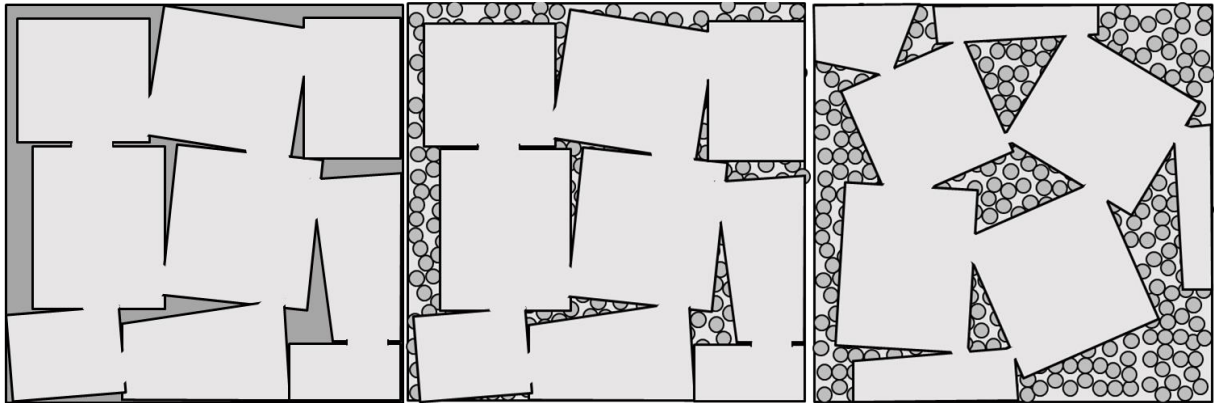


Figure 5-25 : Représentation schématique de la matrice LP macroporeuse formée par SPS (gauche), du matériau biporeux associé (centre) et du matériau biporeux issu du gabarit fabriqué au four (droite).

Il peut être remarqué que la matrice macroporeuse n'est obtenue que dans le cas de l'utilisation des gabarits tridimensionnels issu du frittage par SPS, donnant 85 %_{vol} de pores larges. Les gabarits issus du frittage au four ont produit des échantillons monoporeux creux. Ces échantillons sont sans doute trop épais pour permettre la polymérisation d'une matrice complète au cœur. On peut également imaginer que, du fait de leur forme, la pénétration du mélange liquide précurseur visqueux n'a pas atteint le cœur du gabarit.

5.2.1.3 – Caractérisations

Les méthodes de caractérisations habituelles sont utilisées pour déterminer le plus finement possible les caractéristiques poreuses et structurales des matériaux ainsi synthétisés. Les mesures de densité des matériaux et des différents gabarits permettent d'obtenir une première information sur la répartition de la porosité, comme le montre le Tableau 5-3.

Chapitre 5 – Pores larges connectés

Tableau 5-3 : Mesures du taux de porosité des matériaux PHEMA obtenus, à partir de la densité de chaque constituant du matériau final.

Produit	Densité ($g.cm^{-3}$)	Porosité (%)	Empreinte
NaCl solide	2,16	0	
NaCl compacté (SPS)	1,83	15,5	84,5
Matrice LP poreuse (SPS)	0,17	84,5	
Biporeux NaCl (SPS)	0,034	97,1	
NaCl empilé (Four)	1,5	29	71
Biporeux NaCl (Four)	0,061	94,7	

Les matériaux biporeux ont donc une répartition des taux de porosité comme suit :

- Le biporeux « compacté » (SPS) possède 97% vol. de pores répartis en 84,5% vol. de LP, et 12,5% vol. de SP et 3% vol. de matière polymère
- Le biporeux « empilé » (four) possède 94,7% vol. de pores répartis en 71% vol. de LP, et 24% vol. de SP et 5% vol. de matière polymère

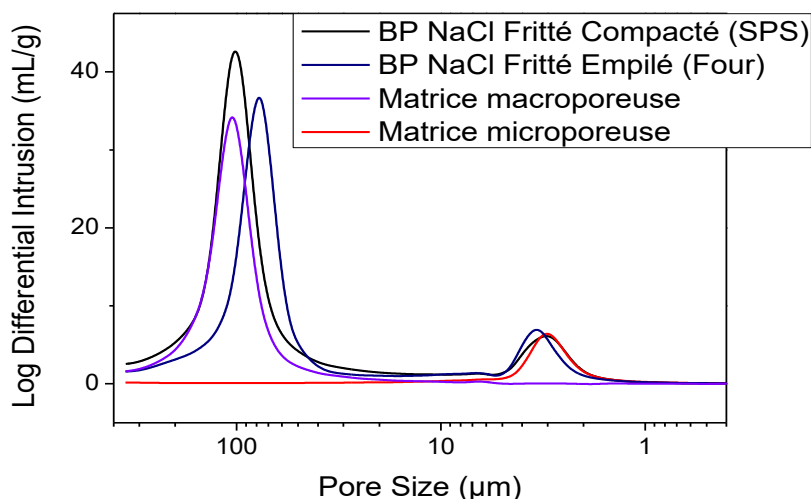


Figure 5-26 : Distribution de tailles d'ouvertures des pores observées par PIM de mercure pour des matériaux biporeux et macroporeux issus de gabarit de NaCl fritté, comparé à la matrice microporeuse seule.

Ensuite, la taille des connexions du réseau macroporeux a été déterminée par PIM. De plus, la taille des pores de la matrice microporeuse est également contrôlée comme identique à celles obtenues dans les chapitres précédents. La Figure 5-26 suivante montre que les connexions du réseau macroporeux ont ici une taille plus importante que dans le cas des pores sphériques. Des connexions d'environ 80 µm de diamètre sont observées

Chapitre 5 – Pores larges connectés

dans le cas du gabarit de NaCl généré lorsque les grains sont simplement empilés durant le frittage au four. La dimension des connexions augmente à 90 voire 100 μm lorsque les grains sont compactés par SPS. Cette taille est la même pour les échantillons biporeux et la matrice mono-macroporeuse correspondante. Avec un frittage traditionnel au four, d'autres structures montrant des ouvertures de plus grande taille auraient pu être obtenues en augmentant le temps de frittage et maintenant une très légère pression pour garder les grains en contact. Ceci a été réalisé par d'autres auteurs, comme Despois & Mortensen (Despois and Mortensen, 2005), qui ont atteint par un frittage intense au four des densité de sel équivalentes à celles obtenues par SPS, i.e. 85% vol. de pores larges, avec des connexions bien plus ouvertes.

Des clichés de la structure ont été obtenus par MEB et sont présentés sur les Figure 5-27 dans le cas du réseau macroporeux *LP* seul, et Figure 5-28 pour les matériaux biporeux. Les pores cubiques présentent sur certaines faces des connexions avec les pores cubiques voisins, et dans le cas des matériaux biporeux (Figure 5-28), ils sont toujours recouverts de ce film mince d'environ 100 nm d'épaisseur de polymère les englobant. La matrice microporeuse est bien présente et occupe les interstices initialement présents dans les gabarits tridimensionnels de sel.

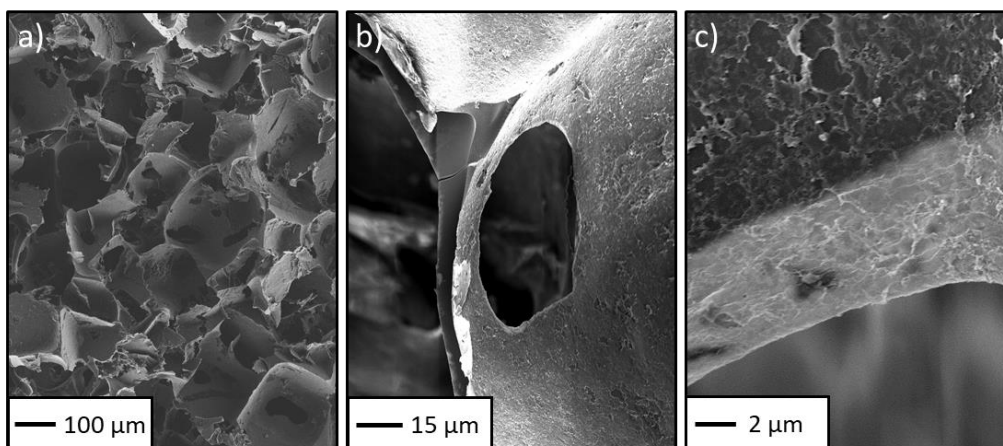


Figure 5-27 : Clichés MEB de la structure macroporeuse obtenue par frittage via SPS avec pores larges cubiques. (a) nombreux pores ; (b) agrandissement sur une connexion entre deux pores adjacents; (c) agrandissement sur l'épaisseur d'une connexion.

Cette matrice est très présente dans le cas des LP empilés, car la matrice microporeuse est présente dans 25% du volume de l'échantillon. Lorsque les LP sont compactés par SPS, la place attribuée à la microporosité est bien plus faible, avec 15 % de volume pour la matrice microporeuse (donc environ 12% de volume occupé par les pores fins). Enfin la matrice macroporeuse seule correspond fidèlement à la structure biporeuse associée, le 2nd niveau de porosité en moins.

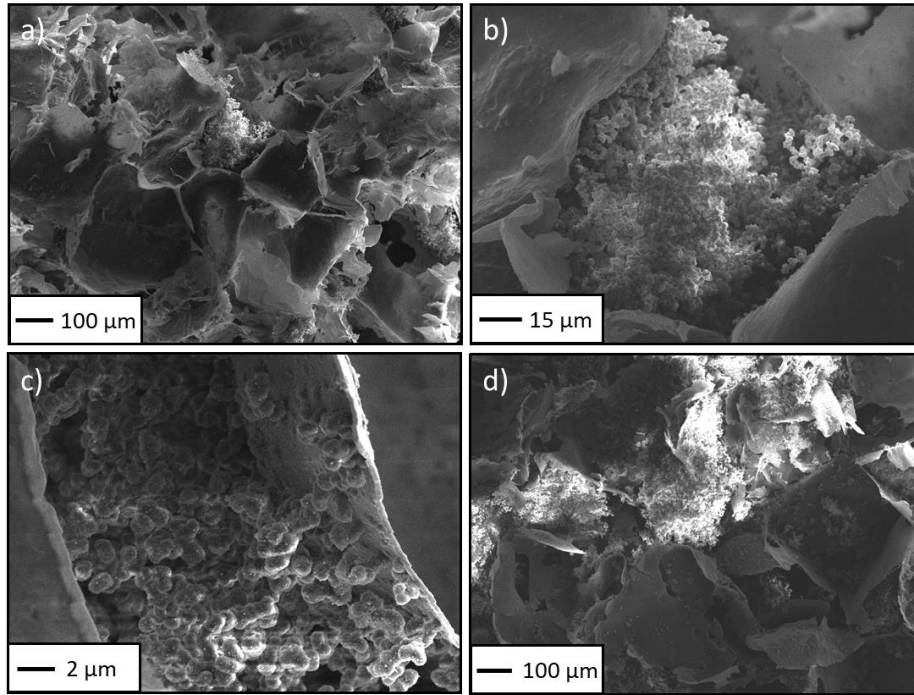


Figure 5-28 : Clichés MEB des structures biporeuses avec pores larges cubiques. (a) Matériau biporeux (SPS), (b) agrandissement d'une large zone microporeuse présente entre les pores issus des particules de sel, (c) agrandissement d'une fine zone de structure microporeuse entre deux pores, englobé par le film plus dense de 100 nm, (d) Matériau biporeux (four) présentant une répartition différente des niveaux de porosité

Une fois ces matériaux caractérisés, les transferts de fluide au sein des différentes structures modèles sont étudiés. La première caractéristique étudiée est la perméabilité, nécessaire par la suite pour analyser les résultats d'imbibition.

5.2.2 – Perméabilité dans les matériaux à pores cubiques connectés

Après avoir synthétisé ces trois structures modèles, la mesure de perméabilité est effectuée après leur saturation en eau. Pour les trois structures, les mesures sont présentées dans le Tableau 5-4.

Tableau 5-4 : perméabilité des structures avec un réseau de macropores cubiques connectés

<i>Produit</i>	<i>Diamètre des connexions (μm)</i>	<i>Porosité (%)</i>	<i>Perméabilité (m²)</i>
Matrice LP poreuse (SPS)	100	84,5	5 *10 ⁻¹¹
Biporeux NaCl (SPS)	95	97,1	2 *10 ⁻¹¹

Chapitre 5 – Pores larges connectés

Matrice LP poreuse (SPS)	80	94,7	$1,5 * 10^{-11}$
---------------------------------	----	------	------------------

Comme pour les matériaux biporeux à larges pores sphériques étudiés précédemment, la matrice microporeuse possède une perméabilité et une proportion volumique faible. Par conséquent, la perméabilité du matériau est essentiellement contrôlée par celle du réseau connecté de pores larges. On s'attend à nouveau à ce que la taille caractéristique qui contrôle cette perméabilité soit la taille des interconnexions entre les pores larges, et également la densité de ces connexions. Le modèle de Sampson adapté à ces pores cubiques en utilisant l'Eq. 5-6 aboutit à une perméabilité de l'ordre de $k_D = 3N_0 * 10^{-11} m^2$ avec N_0 le nombre moyen de connexions par pore. Pour décrire la gamme de perméabilité mesurée, $k = 1,5 - 5 * 10^{-11} m^2$, N_0 devrait être compris entre 0,5 et 2. Rappelons que $N_0 < 2$ correspond à un réseau qui n'est pas entièrement connecté, c'est-à-dire que tous les pores ne participent pas au transport du fluide. Autrement dit, ce modèle suggère que le réseau de macropores n'est pas connecté de façon homogène. La première hypothèse est que cette structure présente les mêmes défauts que ceux observés pour le matériau à pores sphériques : des strates plus denses en polymère.

Les défauts structurels des matériaux à empreinte sphérique ayant été révélés lors des expériences d'imbibition, nous allons donc suivre la même méthodologie pour ces nouvelles structures poreuses, puis nous concluons sur l'origine de cette faible perméabilité.

5.2.3 – Imbibition du réseau de macropores seuls

L'imbibition du réseau monoporeux de macropores est étudiée pour ensuite servir de référence pour le cas du matériau biporeux. Des galettes de polymère macroporeux sont obtenues par empreinte à partir des galettes de NaCl fritté par SPS présentant 85% de compacité. Pour rappel, ce réseau mono-poreux schématisé Figure 5-25 présente donc des pores cubiques de 250-400 μm , connectés par des ouvertures d'environ 100 μm de diamètre, souvent observées sur les faces des cubes (voir les clichés MEB de la Figure 5-27). Rappelons enfin que la perméabilité obtenue pour ce matériau était autour de $5 * 10^{-11} m^2$.

Les galettes obtenues ainsi font 8 mm d'épaisseur, et des tranches de 2 à 4 cm de longueur y sont découpées. L'imbibition de ces bandes est suivie par gravimétrie en parallèle du suivi visuel du front.

5.2.3.1 – Imbibition à l'huile

- **Suivi visuel**

L'imbibition capillaire est d'abord suivie pour différents fluides organiques : des huiles de silicone à différentes viscosités (présentées dans le Chapitre 3) et du dodécane.

Chapitre 5 – Pores larges connectés

Le front observé pour le dodécane et pour l'huile de silicone ($\mu = 30 \cdot 10^{-3}$ Pa.s) est présenté sur la Figure 5-29.

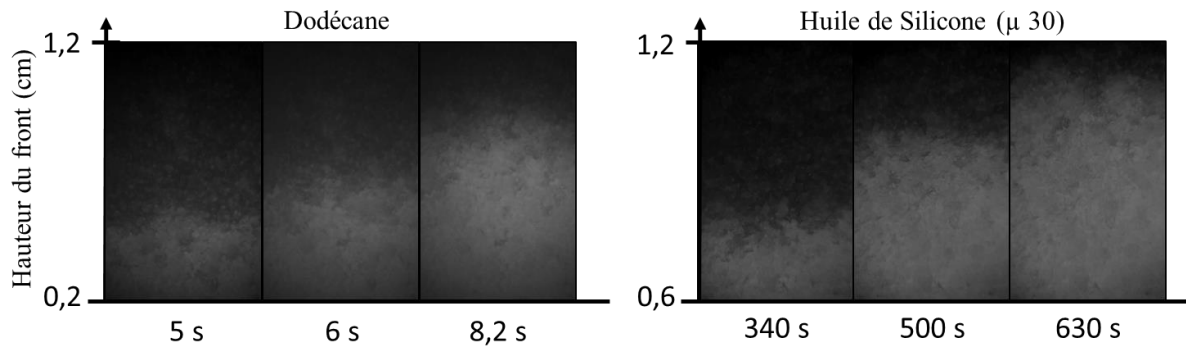


Figure 5-29 : montée visuelle du front capillaire de Dodécane (gauche) ou d'huile de silicone ($\mu = 30 \cdot 10^{-3}$ Pa.s) (droite) à différents instants.

Le front est globalement homogène et horizontal, et d'intensité lumineuse est relativement uniforme. Nous n'observons pas de zones de blocages larges.

• Suivi massique

Le suivi de gain de masse est effectué simultanément sur ces échantillons. Pour l'imbibition du dodécane, présentée ci-dessous, la limite supérieure de l'échantillon (3 cm) est atteinte rapidement, au bout de 40 secondes. La saturation est totale, et l'hypothèse d'un réseau poreux totalement saturé sous le front est ainsi vérifiée avec ce fluide. Pour les différentes huiles de silicone, la position observée pour le front est très proche de celle déduite par gravimétrie. La saturation est également totale dans ce cas. En approchant de la limite supérieure des matériaux, l'imbibition ralentit considérablement. Les cinétiques d'imbibition n'ont pas été enregistrées systématiquement jusqu'à la saturation complète du matériau, mais avec l'huile à viscosité de $\mu = 30 \cdot 10^{-3}$ Pa.s, le front semble se stabiliser pour une hauteur de 2,75 cm, comme présenté en Figure 5-30.

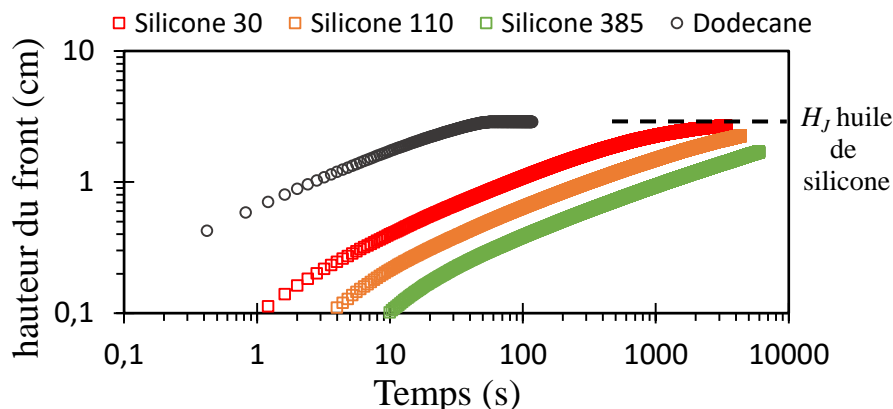


Figure 5-30 : Mesures d'imbibition spontanée des matrices macroporeuses (LP) par différentes huiles de silicone et du dodécane. Le dodécane atteint la limite supérieure du matériau, et l'huile de silicone s'approche de sa hauteur limite d'imbibition, déterminée à 2,8 cm.

Chapitre 5 – Pores larges connectés

La détermination de la hauteur maximale d'imbibition H_J permet, à l'aide de l'équation 1-10, rappelée ci-dessous dans le cas d'un matériau poreux complexe, d'obtenir le rayon de courbure R^* du front capillaire (dans un tube équivalent de rayon $R^* = R / \cos \theta$).

$$H_J = \frac{2\gamma}{\rho g R^*}$$

Le rayon de courbure de l'interface pour l'huile de silicone dans ce matériau est donc de $R^* = 155 \mu\text{m}$. La valeur de R^* est alors fixée dans le modèle de Lucas-Washburn, ne laissant ainsi que la perméabilité comme paramètre ajustable dans l'Eq. 1-25. L'imbibition par ces différents fluides peut être rendue indépendante des paramètres de chaque fluide en présentant la hauteur de front en fonction du temps réduit, comme présenté Figure 5-31. L'imbibition révèle un comportement identique quel que soit le fluide, jusqu'à une hauteur proche du palier. La courbe modèle, basée sur le paramètre R^* de l'huile de silicone, suit ce rythme pour des valeurs de perméabilité apparente de $k = 6 * 10^{-11} \text{ m}^2$, dans la gamme de celles obtenues expérimentalement, $k = 5 (\pm 1) * 10^{-11} \text{ m}^2$.

L'imbibition du dodécane peut être suivie par le même modèle, avec un rayon de courbure de $R^* = 155 \mu\text{m}$ et une perméabilité de $k = 6 * 10^{-11} \text{ m}^2$. Avec sa tension de surface plus importante que l'huile de silicone, le dodécane atteindrait ainsi une hauteur maximale de 4,2 cm, mais elle n'a pas pu être vérifiée expérimentalement.

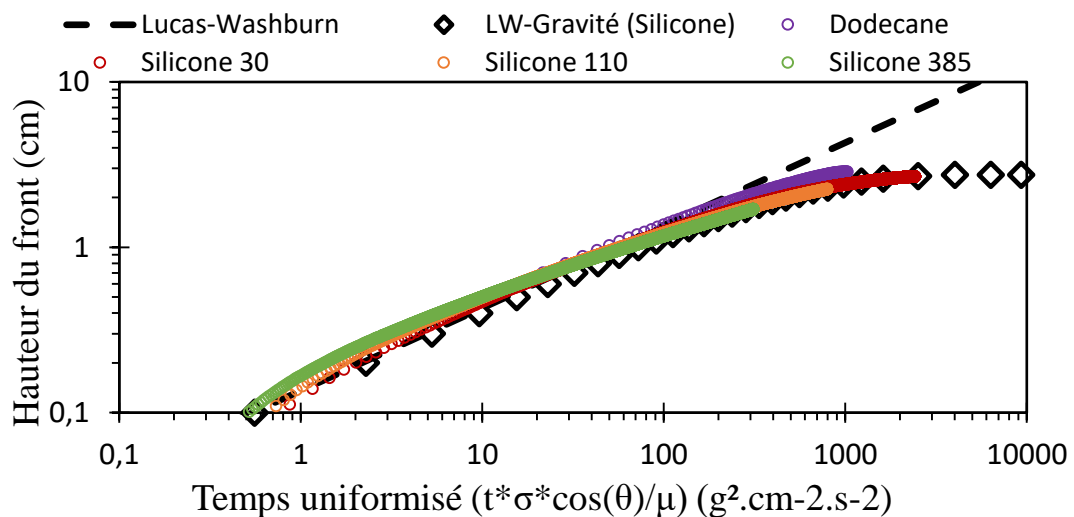


Figure 5-31 : Mesures d'imbibition spontanée des matrices macroporeuses par des huiles de silicone et du dodécane, adimensionnées par les paramètres des fluides, et comparées à l'imbibition prévue par le modèle de Lucas-Washburn (Silicone) avec ou sans gravité.

5.2.3.2 – Imbibition à l'eau

L'imbibition est maintenant effectuée avec de l'eau distillée.

- **Suivi massique**

La saturation finale est totale. La position moyenne du front au cours du temps ne suit pas le modèle de Lucas-Washburn : la vitesse d'imbibition est ici approximativement constante, avec une ascension capillaire de type $h(t) = \lambda * t^\alpha$ avec $\alpha \in [0,8 ; 1]$, jusqu'à atteindre la limite supérieure du matériau.

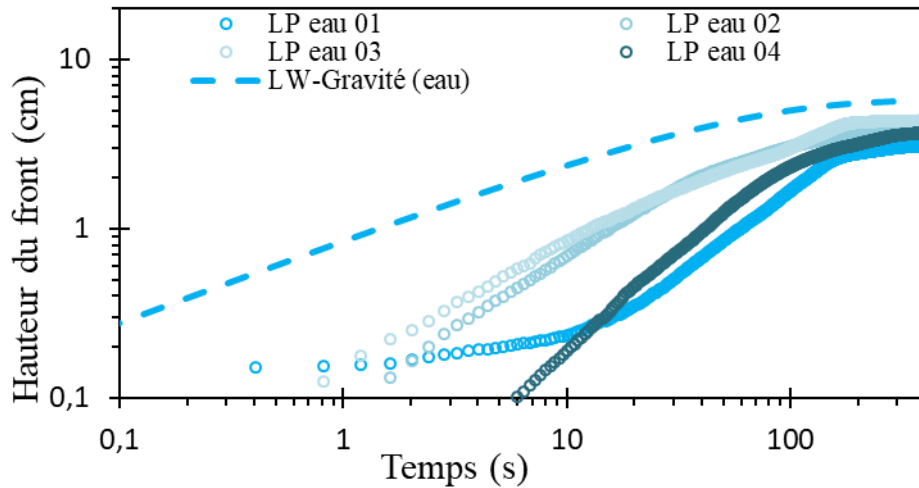


Figure 5-32 : Mesures d'imbibition spontanée des matrices macroporeuses par de l'eau et une huile de silicone, adimensionnées par les paramètres des fluides, et comparées à l'imbibition prévue par le modèle avec gravité (Huile ou eau).

Cette imbibition particulière est retrouvée pour α proche de 1 dans l'imbibition de chaque matrice macroporeuse par l'eau. En observant les différents stades du rythme d'imbibition observés dans le 1^{er} chapitre, une vitesse constante était attendu lors du régime purement inertiel, présenté par l'équation 1-19. Or ce régime est très bref et la transition vers le régime visqueux pur se produit au bout d'un temps $\frac{\rho k}{\mu} = 1,1 * 10^{-3} \text{ s}$, qui est trop court pour être considéré dans notre analyse. Ainsi, à partir des modèles existants, il semble donc impossible de déduire de nos mesures d'imbibition une perméabilité représentative du matériau. Comme nous le montrons par la suite, le suivi visuel permet alors de mieux comprendre les mécanismes en jeu durant l'imbibition de la matrice à larges pores cubiques seuls.

- **Suivi visuel**

Les séquences d'images s'intéressent cette fois-ci davantage au passage de l'eau à échelle des pores. L'image est donc concentrée sur une faible surface afin d'observer les macropores cubiques, et le front d'imbibition est suivi sur quelques millimètres, de pore en pore. Un tel suivi du front est présenté sur la Figure 5-33, à plusieurs instants, chacun repéré par une couleur différente. Le front montre une hétérogénéité importante, car certaines zones présentent des blocages considérables autour de certaines zones de

Chapitre 5 – Pores larges connectés

pores. La porosité sous le front capillaire semble totalement saturée, mais la forme du front est relativement complexe.

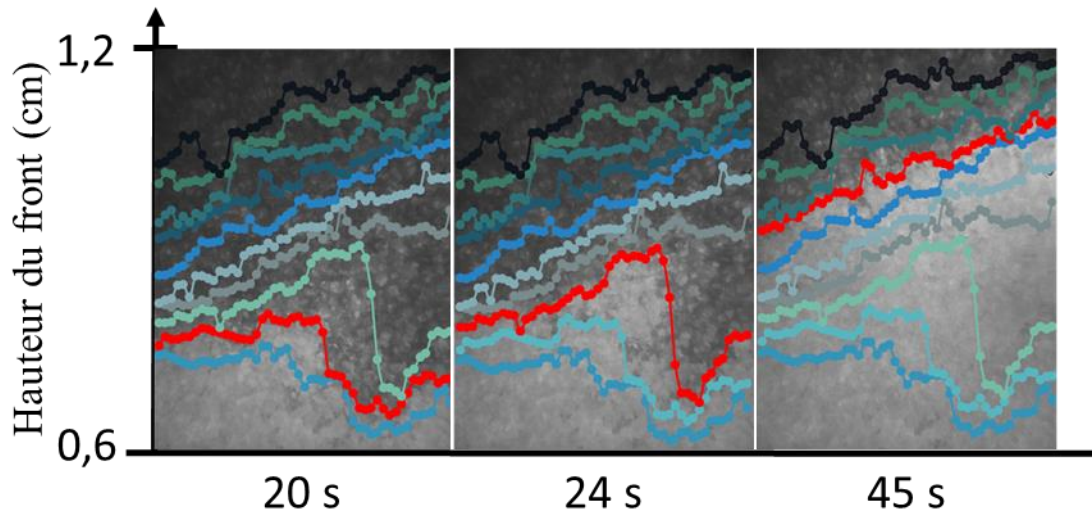


Figure 5-33 : front du liquide à différents temps durant l'imbibition du matériau LP par l'eau. Une zone bloquante à droite est finalement contournée et rempli par-dessus.

La mesure de masse donne une position moyenne qui peut être comparée aux images de la surface du matériau. La Figure 5-34 présente le suivi de deux chemins préférentiels de l'eau durant l'ascension capillaire.

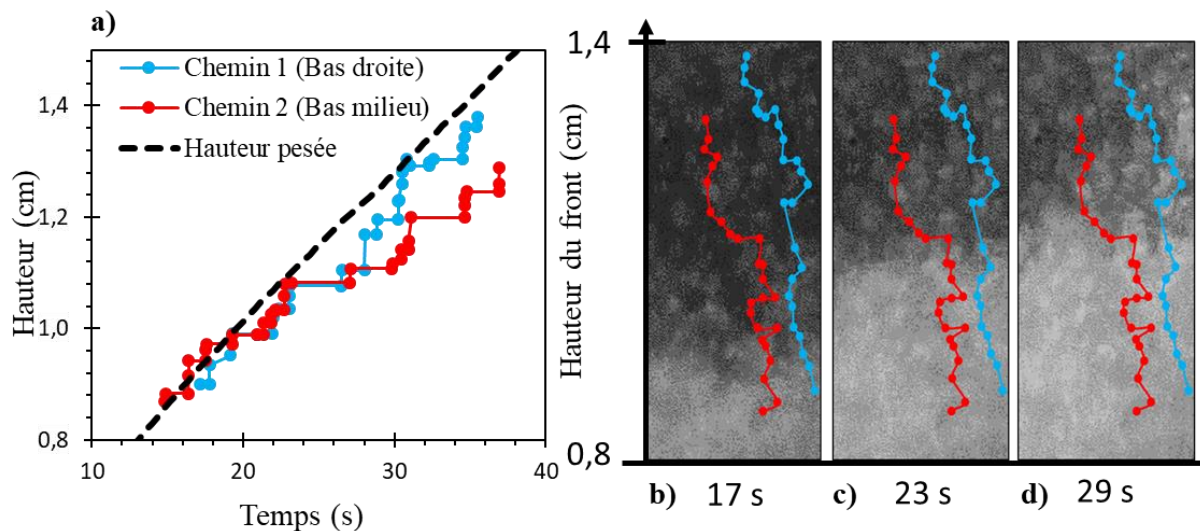


Figure 5-34 : Vitesse de montée du front observée à une échelle microscopique à la surface de l'échantillon. (a) Position des pores saturés selon deux chemins préférentiels d'imbibition à travers la matrice LP en fonction du temps, selon la même échelle de taille. En pointillé, la hauteur moyenne du front. (b-d) Les chemins d'imbibition présentés en b-d progressent par enchainement de sauts et de pauses.

Il est alors remarqué que les pores « s'éclairent » presque instantanément, c'est-à-dire se remplissent d'eau très vite et brillent totalement. Le temps séparant deux images consécutives est égal à 0,02 s, ce qui renseigne sur la vitesse de remplissage de chaque

Chapitre 5 – Pores larges connectés

pore. En revanche, un temps de pause sépare généralement l'éclairage d'un pore à celui d'un pore voisin. Sur la figure, chaque point correspond à un pore qui s'est imbibé, et le point suivant correspond au 1^{er} pore voisin qui s'imbibe. Les chemins préférentiels de l'eau sont alors étudiés. La position et l'instant présentant la saturation des pores cubiques sont reportés sur le graphique présentant également la position moyenne du front dans l'échantillon. L'écart horizontal entre 2 points correspond donc au temps d'attente entre la saturation d'un pore et la saturation de son plus proche voisin.

Ainsi, des phénomènes d'arrêts répétés sont révélés durant la progression du front. De pore en pore, l'imbibition capillaire ascendante se bloque régulièrement et les durées de ces pauses sont distribuées entre 0,1 et 3 s.

Différents travaux évoquent des ralentissements, voire des arrêts, des interfaces lors du passage dans des jonctions fines ou au travers de capillaires dont la section augmente considérablement (Mehrabian et al., 2011; Sadjadi et al., 2015; Wiklund and Uesaka, 2013). Ces ralentissements sont attribués aux connexions entre les pores où, après avoir traversé une constriction, l'interface du liquide s'aplanie, menant à un régime de transition où le rayon de courbure grandit jusqu'à être infini (cf. Figure 5-35) afin de satisfaire les conditions sur l'angle de contact (Mehrabian et al., 2011). Le moteur capillaire est alors temporairement affaibli ou annulé pour l'eau (dont l'angle de contact sur le matériau est d'environ 45°), et la pression capillaire motrice doit se « reconstruire », généralement par l'intermédiaire d'un film fin de liquide s'étalant sur les parois. Ce processus est d'arrêt/redémarrage est clairement identifié durant l'imbibition dans nos matériaux.

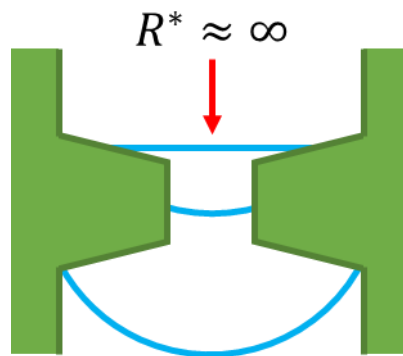


Figure 5-35 : Schéma de l'augmentation du rayon de courbure en sortie d'une constriction entre 2 pores larges.

En cas de blocage long, le report de pression liquide engendré par la montée d'autres chemins capillaires peut s'avérer finalement suffisant pour débloquer cette situation, ou alors le pore peut être rempli par d'autres connexions, ce qui est visible par les contournements de zones de blocages Figure 5-33.

Compte-tenu de ces observations, une autre approche est choisie afin de décrire la position du front d'imbibition. L'effet de ces pauses est introduit par l'ajout de la durée moyenne t_c passée par l'interface entre deux pores voisins durant une évolution verticale du front. Le remplissage d'un pore est quant à lui très rapide (en fait plus rapide que la

Chapitre 5 – Pores larges connectés

vitesse rafraîchissement de 0,02 s entre images). La montée du liquide est donc toujours considérée comme issue de l'équilibre entre les forces capillaires, visqueuses et de gravité, décrit par l'Eq. 1-25 et représenté par la vitesse v_l . Le temps moyen pour permettre à l'interface de progresser d'une hauteur de pore D_p , est égal à $D_p/v_l + t_c$. Ainsi, la vitesse de progression du front est donnée par l'Eq. 5-13:

$$v_{l,t_c} = \frac{D_p}{\frac{D_p}{v_l} + t_c} = \frac{v_l}{1 + \frac{v_l}{D_p/t_c}} \quad \text{Eq. 5-13}$$

Dans cette équation, t_c devient un paramètre ajustable que nous écrivons de manière générale sous la forme $t_c = t_0(1 + \frac{ph}{t_0})$, où t_0 est le temps minimal de remplissage d'un pore et le coefficient p représente l'augmentation du temps t_c avec l'impact de la gravité avec l'augmentation de la hauteur h du front. Les valeurs de p et t_0 peuvent être obtenues en analysant les données d'imbibition dans les gammes de hauteur h_i des observations. Les temps correspondants sont obtenus de proche en proche :

$$t_i = t_{i-1} + (h_i - h_{i-1})/(v_{l,t_c})_i \quad \text{Eq. 5-14}$$

Il convient de noter que la valeur précise choisie pour le paramètre R^* n'a qu'un faible impact sur ces courbes, car l'effet de t_c est finalement dominant sur la vitesse. Il est donc fixé à $R^* = 230 \mu\text{m}$, en prenant en compte l'angle de contact de 45° de l'eau sur le polymère par rapport aux huiles qui présentaient un R^* de $155 \mu\text{m}$. Cela implique une hauteur maximale de plus de 7 cm, loin de la limite supérieure des échantillons, donc ce rayon R^* pourrait être plus grand.

Sur la Figure 5-36, l'Eq. 5-14 est présentée pour des valeurs de $D_p/t_0 = 0,067 \text{ cm.s}^{-1}$ (soit $t_0 = 0,6 \text{ s}$) et $p/t_0 = 1/3 \text{ cm}^{-1}$ et permet de décrire correctement la forme de la courbe expérimentale. La valeur relativement faible de p/t_0 implique que le paramètre D_p/t_0 est le paramètre principal sur ces faibles hauteurs d'analyse. Différentes courbes sont tracées pour des valeurs de D_p/t_0 allant de ∞ à $0,004 \text{ cm.s}^{-1}$ (soit des temps de parcours d'un pore de 0 à 10 s respectivement) en gardant le paramètre p/t_0 fixe.

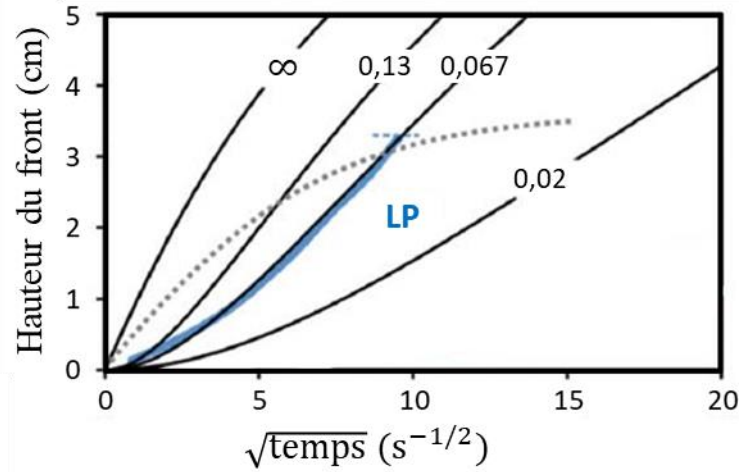


Figure 5-36 : Suivi du front dans une structure monoporeuse de pores larges cubiques (Bleu), associé au modèle de d'imbibition classique (forces visqueuses et gravité : en pointillés, avec $k = 6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$, $R^* = 400 \text{ }\mu\text{m}$), et au modèle des temps de blocages de l'Eq. 5-14 : lignes continues noir, le front passe un temps $t_c = t_0 \left(1 + \frac{p}{t_0} h\right)$ à chaque connexion, les courbes sont décrites par la valeur D_p/t_0 .

5.2.3.3 – Conclusions sur le réseau macroporeux seul

Durant l'imbibition par les différentes huiles, considérées comme parfaitement mouillantes, le modèle de Lucas-Washburn prévoit correctement l'imbibition du réseau macroporeux aux pores cubiques connectés avec les perméabilités mesurées et un rayon de courbure en accord avec la hauteur de Jurin.

Avec un liquide qui n'est pas parfaitement mouillant comme l'eau, des blocages du front capillaire apparaissent au passage d'un pore à son voisin, à travers les connexions. Ces connexions peuvent être abruptes, imposant à l'interface un mouvement de rétablissement qui peut nécessiter un temps extrêmement important au regard de la distance de progression mise en jeu. Le blocage semble se résoudre souvent de lui-même, par un mécanisme qui reste à éclaircir. Nos hypothèses actuelles se partagent entre soit la progression d'un mince film d'eau le long des parois horizontales, jusqu'à atteindre d'autres parois du pore ce qui abaisseraient le rayon de courbure, ou bien que la pression augmente suffisamment grâce à l'ascension par d'autres chemins capillaires voisins afin d'enclencher une nouvelle montée.

5.2.4 – Imbibition du matériau biporeux

Deux méthodes de frittage destinées à connecter les grains de NaCl ont été présentées : soit frittage au four des grains empilés (le gabarit présente alors une compacité de 70% vol.) compactage et frittage par SPS (avec une compacité de 85% vol.).

Chapitre 5 – Pores larges connectés

Les deux structures sont donc appelées *BP70* et *BP85* pour le ratio volumique du réseau de pores larges cubiques connectés.

5.2.4.1 – Imbibition à l’huile

Certains matériaux biporeux sont tout d’abord imbibés par des huiles. Le *BP85* est découpé à partir de galettes et mesure entre 2 et 3 cm de long. Le *BP70* est issu d’un long cylindre de 1,2 cm de diamètre, et des bandes fines ont été obtenues sur des hauteurs allant jusqu’à 8 cm. Les suivis visuel et gravimétrique de ces imbibitions sont présentés sur la Figure 5-37. Dans la structure *BP85*, la montée du front est observée pour des hauteurs faibles, et un seul front est observé sur ces quelques centimètres d’ascension (Figure 5-37, e & f).

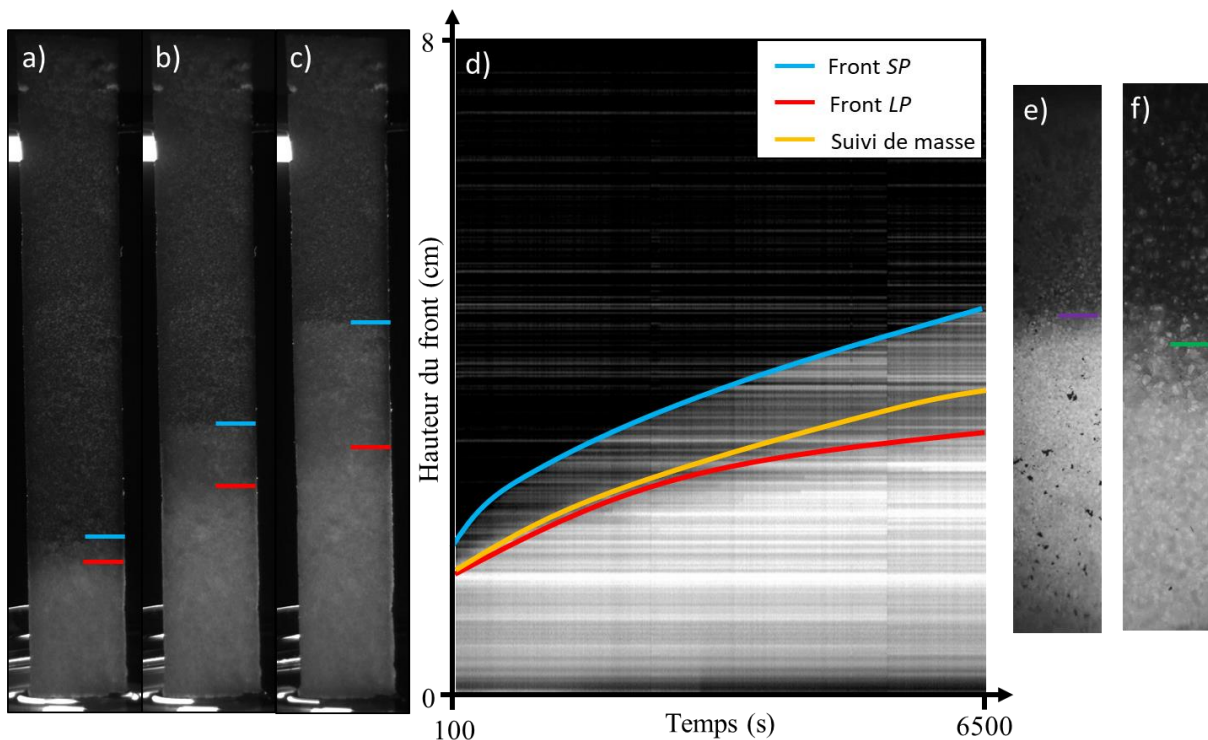


Figure 5-37 : (a – c) Suivi du front capillaire d’une huile de silicone de viscosité $30 \cdot 10^{-3}$ Pa.s dans le *BP70* à : a = 425 s, b = 2250 s et c = 5450 s. Front des pores larges marqué par un trait rouge et orange pour le front des pores fins. – (d) : Analyse visio-temporelle du double front en fonction du temps (rouge : *LP* et bleu : *SP*), et en jaune la hauteur supposée par gravimétrie. (e- f) Imbibition de *BP85* par (e) du dodécane et (f) de l’huile de Silicone de viscosité $30 \cdot 10^{-3}$ Pa.s.

Lors de l’observation du front d’huile de silicone dans la structure *BP70*, après 2 cm de progression, le front se sépare distinctement en deux fronts (Figure 5-37 a-d). En observant le matériau poreux de très près, il apparaît que le front de moindre luminosité en suivi par caméra progresse uniformément et lentement dans la matrice, et les pores larges apparaissent comme plus brillant lors du passage du second front. Tout comme

Chapitre 5 – Pores larges connectés

avec le matériau biporeux à pores sphériques connectés, le 1^{er} front est considéré comme pénétrant dans la matrice microporeuse *SP* et le 2nd front dans les pores larges connectés *LP*. La hauteur de front déduite par gravimétrie, présentée en jaune sur la figure, est située entre ces deux front, mais plus proche du front *LP*, ce qui permet de dire que la saturation du matériau est totale sous le front *LP* ($\varepsilon_{\text{saturé}} = \phi_{\text{totale}}$). Enfin, cette hauteur moyenne du liquide est proche du front *LP* car l'autre front, en avance, ne représente qu'un faible ratio de la porosité totale ($\phi_{SP} = 25\%_{\text{vol}}$ dans le *BP70*).

Avec le matériau à pores sphériques connectés, un seul front était observé jusqu'aux phénomènes de blocages du front *LP*. Ici, cette séparation intervient graduellement, lorsque le front *LP* ralentit. Celui-ci semble s'arrêter après plusieurs heures à une hauteur de $H_j = 2,75$ cm pour l'huile de silicone. L'obtention d'une hauteur de Jurin permet de fixer un rayon de courbure $R^* = 155$ μm dans cette structure, ce qui correspond exactement à la valeur obtenue pour la structure macroporeuse *LP85* présentée précédemment. Il apparait donc que le 2nd front dépasse le front des *LP*.

En considérant que la saturation est totale, la hauteur moyenne de front obtenue par gravimétrie est présentée sur la Figure 5-38 pour ces différentes structures. Afin de déterminer la perméabilité de la structure, cette hauteur moyenne de front est comparée avec la hauteur prévue par le modèle de Lucas-Washburn (Eq. 1-25).

Pour la structure *BP85*, sur les premiers centimètres d'imbibition, le front est uniforme et unique jusqu'à la limite supérieure des matériaux (d'environ 2 cm). Avec un rayon de courbure de $R^* = 155$ μm , la structure *BP85* présente une perméabilité apparente de $k_{app} = 6 * 10^{-11}$ m^2 avec le dodécane et $k_{app} = 3,5 * 10^{-11}$ m^2 avec l'huile de silicone, ce qui est cohérent avec les valeurs mesurées directement, si on prend en compte la variabilité constatée d'un échantillon à l'autre.

Pour la matrice *BP70*, le front *LP* représente l'essentiel du liquide (comme le prouve la proximité du suivi de masse en jaune sur la Figure 5-37 b), la modélisation d'un front moyen par l'Eq. 1-25 est donc construite avec les paramètres du réseau de pores larges. La perméabilité déduite de l'imbibition est $k_{app} = 2,5 * 10^{-11}$ m^2 . La courbe modèle en pointillés rouges sur la Figure 5-38 s'arrête à 2,75 cm comme attendue par la hauteur de Jurin, alors que la courbe de masse de liquide (en jaune) continue de progresser, lentement. En effet, à l'approche de la hauteur finale des *LP*, la microporosité continue de s'imbiber, ce qui permet un nouveau gain de masse. Avant d'atteindre cette hauteur maximale du front *LP*, la porosité saturée sous le front *SP*, ε , est égale à la proportion du réseau microporeux ϕ_{SP} , suffisamment faible pour que la quantité de liquide correspondante à l'écart entre les deux fronts soit négligée pour déterminer une hauteur de front par gravimétrie.. La hauteur de Jurin du front *SP* est pour l'huile de 2 mètres. Ce double front sera étudié lors du remplissage par l'eau.

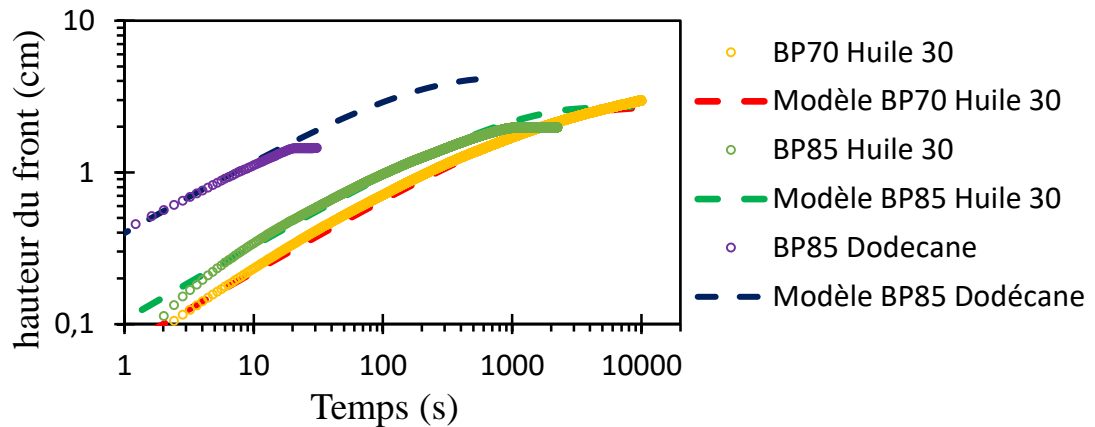


Figure 5-38 : Suivi gravimétrique de l'imbibition d'huiles dans différentes structures biporeuses, et pour chacune une représentation. Le rayon de courbure est fixé à 155 μm .

Globalement, si ces structures ne présentent pas une perméabilité apparente fixe, le comportement du front des pores larges est correctement prévu par le modèle de Lucas-Washburn, comme pour l'étude de la matrice de macropores seuls. L'imbibition continue ensuite par la saturation du réseau de pores fins.

5.2.4.2 – Imbibition à l'eau

Les deux structures biporeuses vont être étudiées séparément ici. Le mécanisme d'imbibition est proche dans les deux structures, mais l'étude de la structure *BP85* avec une grande densité de pores larges va permettre d'étudier des blocages dans ce réseau, comme pour le réseau macroporeux seul, et la structure plus riche en matrice microporeuse, *BP70*, sera étudiée pour étudier la progression du double front au cours du temps. Le rayon de courbure de l'eau lors de l'imbibition du réseau *LP* est considéré à 230 μm en considérant l'angle de contact de 45°.

5.2.4.2.1 – *BP85*, diminution du blocage du front capillaire.

- **Suivi visuel**

L'imbibition à l'eau de cette structure biporeuse est suivie par Radiographie aux rayons X, ou par transmission de la lumière, en parallèle du suivi de masse. Ces deux observations sont présentées ci-dessous (Figure 5-39) sous forme d'image spatio-temporelles. Les deux fronts se distinguent très rapidement. Au début, le front des pores fins semble avoir une vitesse presque constante, mais qui diminue lentement. L'analyse des niveaux de gris au cours du temps et la comparaison avec la courbe de pesée montre que la saturation des deux niveaux de porosité est constante au cours du temps, et totale sous le front *LP*. Ces fronts présentent des vitesses d'imbibitions différentes supposant une légère variation dans leur perméabilité apparente.

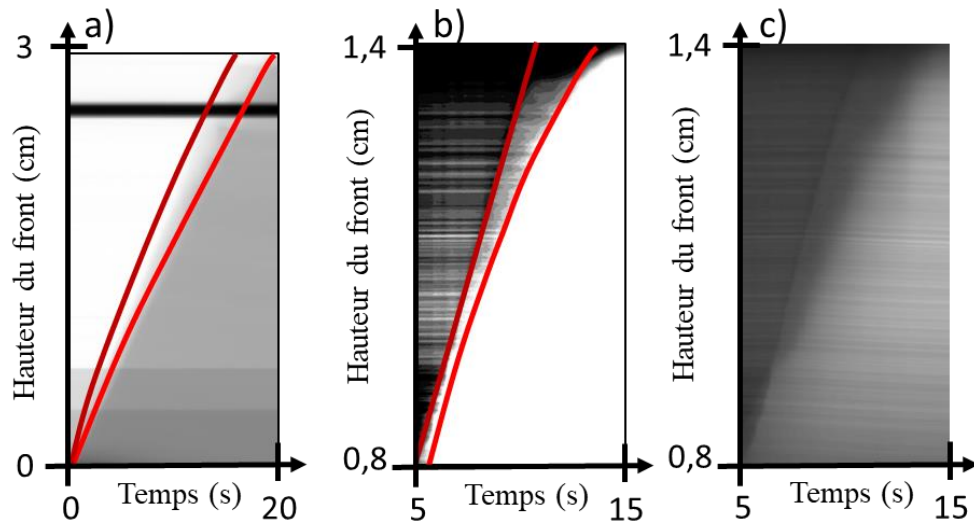


Figure 5-39 : Suivi visio-spatial de l'imbibition de l'eau dans le matériau BP85. (a) Suivi par radiographie. (b) Suivi par lumière visible, identique à (c) avec contraste plus léger pour observer le front SP.

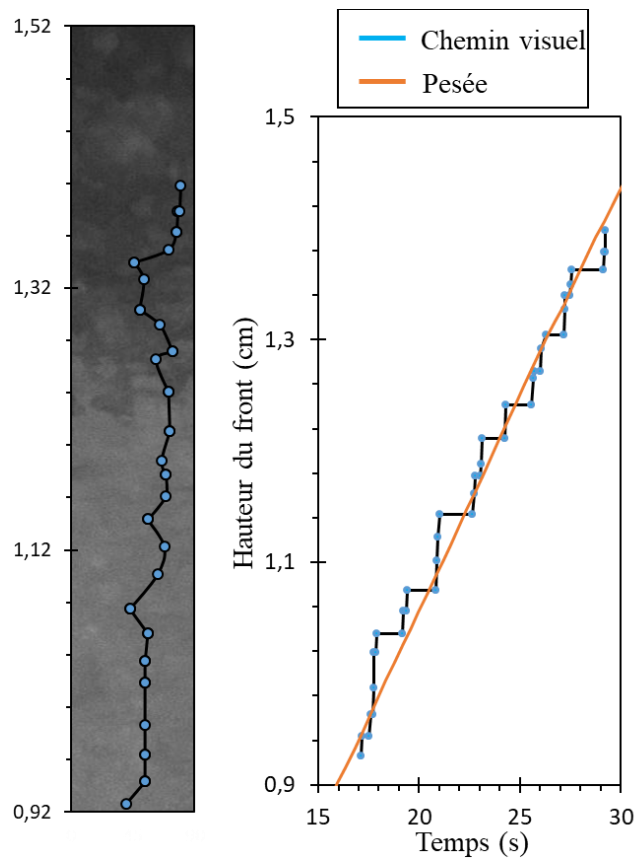


Figure 5-40 : Suivi du front d'imbibition à l'échelle des pores larges. Gauche, chemin préférentiel et en fond surface du matériau à 24 s. Droite : hauteur de chaque pore quand il s'allume en fonction du temps.

Chapitre 5 – Pores larges connectés

Tout comme pour la matrice monoporeuse de pores larges étudiée précédemment, l'imbibition est suivie ici en Figure 5-40 lors de sa progression à l'échelle des pores larges, afin de comprendre les mécanismes d'ascension capillaire.

Le 1^{er} front progresse en continue à travers la matrice, et le 2nd front fait apparaître rapidement les pores saturés. L'étude visuelle ne permet d'avoir des informations que sur les pores larges en surface, et dans cet exemple, l'enregistrement est effectué avec une résolution temporelle de 0,02 s. Même avec cette résolution, les pores larges « s'éclairent » comme dans le cas du réseau macroporeux, et leur suivi est effectué le long de chemins préférentiels de remplissage. Dans ce matériau suivi en Figure 5-40, peu de zones de blocages apparaissent, aucune n'induisant de large contournement : la progression est très souvent verticale. Des blocages de l'ordre d'une seconde interviennent après que plusieurs pores se soient imbibés très rapidement.

- **Suivi de masse**

Le réseau de pores fins ne comptant que pour 12%_{vol} de la porosité totale, la courbe de pesée est associée au front *LP*. La saturation s'est avérée être totale sous le front *LP*, donc le suivi de l'imbibition par gravimétrie donne la hauteur moyenne du front. Les imbibitions dans différentes matrices sont présentées pour l'eau en Figure 5-41.

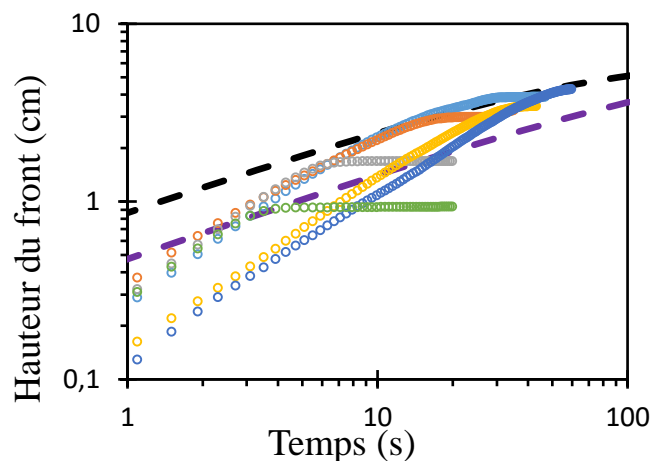


Figure 5-41 : Suivi gravimétrique de l'imbibition d'eau dans différentes structures biporeuses *BP85*. Deux courbes du modèle avec gravité avec en tiret : Noir : [$k = 6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$ & $R^* = 230 \text{ }\mu\text{m}$] ou Violet : [$k = 2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$ & $R^* = 230 \text{ }\mu\text{m}$].

Ces imbibitions présentent des vitesses d'imbibition parfois différentes en fonction des échantillons. Ces courbes d'imbibition sont comparées au régime prédit par Lucas-Washburn. Les courbes modèles sont présentées avec le rayon de courbure de $R^* = 230 \text{ }\mu\text{m}$ et des perméabilités de $6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$ en noir, et $2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$ prévu expérimentalement en violet, mais comme dans le cas du matériau macroporeux, le rythme d'ascension capillaire est ici très différent de celui prédit par le modèle, même s'il est bien plus rapide que dans le cas du mono-macroporeux.

Chapitre 5 – Pores larges connectés

Des arrêts courts et réguliers de l'ascension du front capillaire ont été observés. Le modèle d'imbibition utilisé avec la matrice LP est alors également appliqué ici. Ce modèle est présenté en Figure 5-42 avec différents temps de blocages.

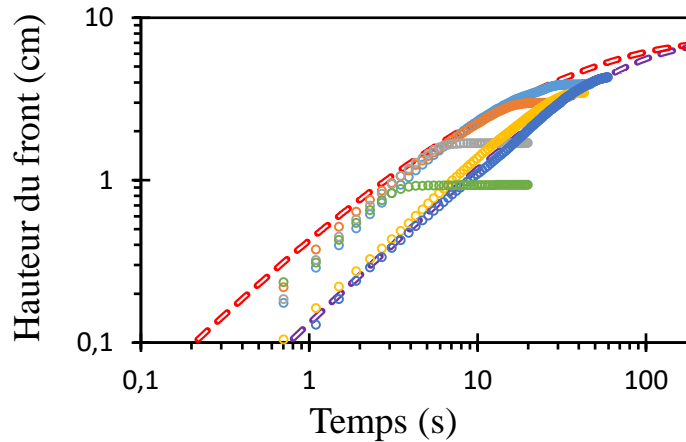


Figure 5-42 : Suivi gravimétrique de l'imbibition d'eau dans différentes structures biporeuses BP85. Deux courbes du modèle avec des temps de blocage en tiret avec $k = 9 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$ & $R^* = 230 \text{ }\mu\text{m}$, et : Rouge : $t_c = 0,08 \text{ s}$ et Violet : $t_c = 0,3 \text{ s}$.

Pour les différentes imbibitions présentées ici en exemple, les hauteurs atteintes sont élevées, à plus de 3cm sans présenter d'effets significatifs de la gravité. Un rayon de courbure supérieur à $200 \text{ }\mu\text{m}$ ne peut être fixé dans l'équation 5-7, qui prédit ainsi une perméabilité apparente de $9 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$ (prévoyant alors environ $N_0 = 3$ connexions par pores), avec des temps de blocage moyens allant de 0,08 s à 0,3 s. La perméabilité prévue ainsi est plus importante que celle mesurée. L'ascension capillaire prévoit ainsi un nombre de connexions entre les pores suffisant pour permettre cette ascension.

De plus, les temps de blocages sont ici bien plus courts que lors de l'imbibition du réseau macroporeux seul. Le temps nécessaire pour passer ces constriction n'est plus aussi dominant grâce au réseau microporeux imbibé présent autour de ces pores larges. Avec le double front d'imbibition, une légère avance du front microporeux est observée sur ces échantillons biporeux, bien avant de s'approcher de la hauteur maximale d'imbibition prévue vers 6 ou 7 cm. Les parois des pores larges sont considérées comme des surfaces composites d'air et de polymère, constitués de cette matrice microporeuse. Il est possible d'estimer la vitesse de pénétration de cette matrice par l'eau venant des pores larges saturés à proximité, en considérant que cette eau vient donc d'une source d'eau située à une hauteur $h \approx D_p$ dans l'Eq. 5-13. Cela mène à $v_{l,l} \cong v_l(h = D_p) \approx 2\sigma k / \varepsilon D_p \mu R^* \approx 2 \text{ cm.s}^{-1}$. Cette valeur étant bien plus importante que l'imbibition mesurée pour le réseau de pores larges dans le matériau biporeux, qui est donc le réseau limitant la cinétique d'imbibition. Alors que le squelette microporeux est très rapidement imbibé sur une faible hauteur par les larges pores saturés en dessous, il change l'angle de contact de l'interface d'eau dans les grands pores, comme présenté dans la Figure 5-43.

Pour mieux comprendre l'impact du squelette poreux imbibé sur le changement des propriétés de mouillage lors de l'imbibition des pores larges, la surface est considérée

Chapitre 5 – Pores larges connectés

comme un composite de polymère et d'eau. L'angle de contact effectif θ^* dépend alors à la fois de θ et de la porosité de la surface composite, φ , comme prédit par le modèle de Cassie-Baxter (Cassie and Baxter, 1944) :

$$\cos \theta^* = \varphi(\cos \theta + 1) - 1 \quad \text{Eq. 5-15}$$

En utilisant $\theta = 45^\circ$ et $\varphi = 0,8$ la porosité de la matrice microporeuse, l'angle effectif obtenu est de $\theta^* = 20^\circ$, diminuant le rayon de courbure R^* à moins de $200 \mu\text{m}$ ici. De plus, le temps estimé pour traverser la faible épaisseur de l'interconnexion en passant par la matrice microporeuse (en utilisant l'Eq. 5-13), soit approximativement $0,1 D_p$, donne alors un $t_{\text{passage}} \approx 0,1 D_p^2 \mu \varphi R^* / 2 \sigma k \approx 0,002 \text{ s}$: La matrice est presque immédiatement imbibée à l'approche du front des LP.

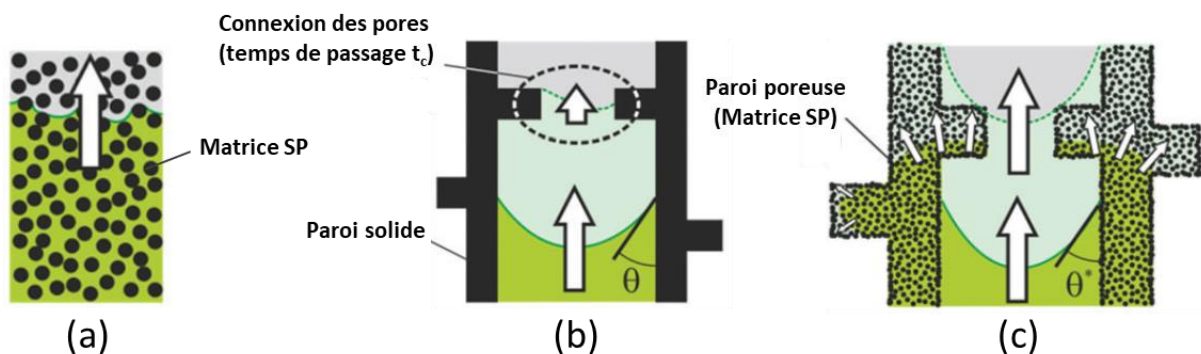


Figure 5-43 : Illustration des mécanismes d'imbibition pour les structures (a) Microporeuse (SP), (b) Macroporeuse (LP), et (c) Biporeuse (BP). Deux fronts de liquide montant sont présents dans cette dernière structure : l'un dans le squelette SP et l'autre dans le réseau de LP avec un retard.

La matrice microporeuse présente entre les pores larges aide donc à neutraliser le ralentissement de l'imbibition des constriction abruptes décrit pour la matrice LP seule, permettant ainsi l'instauration d'une synergie entre les deux réseaux. Le temps de blocage est ainsi considérablement réduit, permettant au film d'eau de rapidement franchir ce passage.

5.2.4.2.2 – BP70, progression du double front

Le volume de la structure microporeuse entre les pores larges connectés dans le matériau précédent est faible ($85 \%_{LP} - 12 \%_{SP}$). L'effet synergique est donc très important car il ne nécessite pas de drainer une quantité importante d'eau des LP vers le squelette. Dans la structure BP70, la proportion de micropores est plus importante ($70 \%_{LP} - 25 \%_{SP}$). L'imbibition d'une bande fine de 8 cm de hauteur par l'eau est alors observée en couplant le suivi gravimétrique et visuel, et présentée en Figure 5-44 par les courbes en trait pleins. Précisons que faute d'échantillons longs, les résultats du suivi visuel présentés ici n'ont été obtenus que sur un unique échantillon.

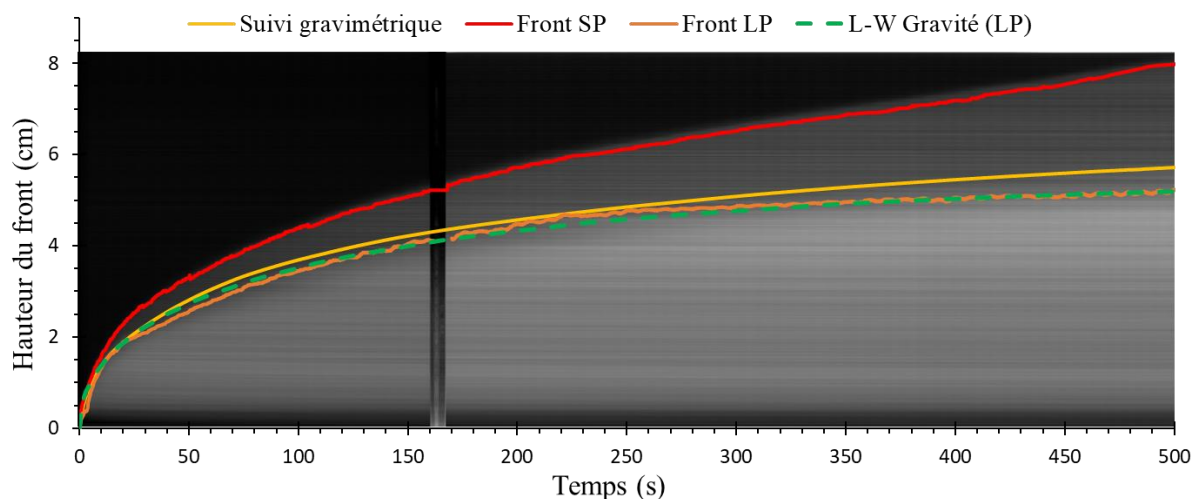


Figure 5-44 : Suivi en traits pleins, par gravimétrie (Jaune) et vidéo (Rouge : *SP* & Orange : *LP*) des fronts d'eau durant l'imbibition d'un échantillon *BP70*, et analyse Visio-spatial en arrière-plan. Modèle d'imbibition du front *LP* en pointillés Vert : Lucas-Washburn avec gravité, avec $R^* = 280 \mu\text{m}$ ($H_j = 5,6 \text{ cm}$) et $k = 1,75 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$.

Le suivi visuel montre un double front qui se sépare distinctement vers 2 cm de hauteur (comme pour le cas de l'imbibition à l'huile). Des observations visuelles (vidéo à l'échelle du pore et radiographie) et la comparaison avec la gravimétrie ont confirmé que le front brillant associé aux macropores est totalement saturé en liquide. Le suivi de masse fournit une hauteur du front moyen légèrement plus importante que le front *LP*, considérant la saturation des *SP* ($\phi_{SP} = 25\%$ de la surface poreuse, cf. 5.2.4.1 avec l'huile) en avance. En observant le front de près, aucun blocage n'est observé lors de l'imbibition des pores larges. La présence de micropores déjà imbibés permet au front capillaire des macropores de ne pas être ralenti par les connexions. De plus, ce front semble ralentir considérablement jusqu'à atteindre une hauteur de 5,6 cm, qui sera alors considérée comme hauteur de Jurin, ce qui correspond à un rayon de courbure $R_{LP}^* = 280 \mu\text{m}$. Il est alors possible de prédire l'ascension du front macroporeux par l'Eq. 5-14 avec une perméabilité de $k_{LP} = 1,75 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$, et avec des temps de blocages presque nuls, inférieur à 0,02s. Ce modèle fournit alors des valeurs très proches de celles estimées avec le modèle d'imbibition de Lucas-Washburn (avec gravité) décrit par Eq. 1-25.

La disparition de ces blocages peut signifier que les connexions entre les grains sont ici moins abruptes, amenant à des temps de blocages beaucoup plus courts (presque nuls), mais la perméabilité apparente sans considérer de blocage est plus faible que pour le *BP85*, contrairement aux mesures de perméabilité (cf. 5.2.2).

L'ascension capillaire dans le réseau de pores fins est plus rapide que celle du réseau *LP*, ce qui se distingue des prévisions de Lucas-Washburn avec deux réseaux isolés. L'explication est celle-ci : les micropores s'imbibent directement depuis des pores larges saturés proches. Cependant, ici, après plusieurs centimètres d'imbibition, la vitesse du front des micropores dépasse la vitesse d'ascension du front de macropores, qui chute à l'approche de sa hauteur maximale. Ceci n'avait pas pu être observé avec les pores sphériques, et explique la séparation naturelle des deux fronts. Pour prévoir l'imbibition

Chapitre 5 – Pores larges connectés

du réseau SP , un modèle très simple est choisi en considérant que toute l'eau permettant d'imbiber le réseau SP vient des pores larges remplis présents en dessous. En considérant que la matrice SP s'imbibe selon le modèle de Lucas-Washburn ($R_{SP}^* = 9 \mu\text{m}$ et $k_{SP} = 1,2 * 10^{-13} \text{ m}^2$), soit $h_{SP}^{LW}(t)$, depuis le haut du front des macropores, alors le front capillaire s'écrit simplement :

$$h_{front\ SP}(t) \approx h_{SP}^{LW}(t) + h_{LP}(t) \quad \text{Eq. 5-16}$$

qui peut s'interpréter comme l'ascension $h_{SP}^{LW}(t)$ dans le référentiel lié au front d'imbibition des macropores $h_{LP}(t)$. La courbe correspondante est présentée (courbe violette) sur la Figure 5-45. Nous remarquons alors que l'éq. 5-13 surestime l'ascension dans le réseau SP . Ce désaccord est sans doute lié au fait que les deux réseaux s'imbibent simultanément, avec des échanges plus complexes que ceux considérés dans l'approche précédente. On remarque toutefois qu'il est possible de décrire correctement l'ascension du front SP en sommant $h_{SP}^{LW}(t)$ et une fraction $\beta = 0,65$ de $h_{LP}(t)$ (cf. courbe pointillé gris Figure 5-45, issue de l'Eq. 5-17), ce qui revient à dire, d'une certaine manière, que le drainage des LP vers le réseau SP est en moyenne positionné à une hauteur effective $\beta h_{LP}(t)$.

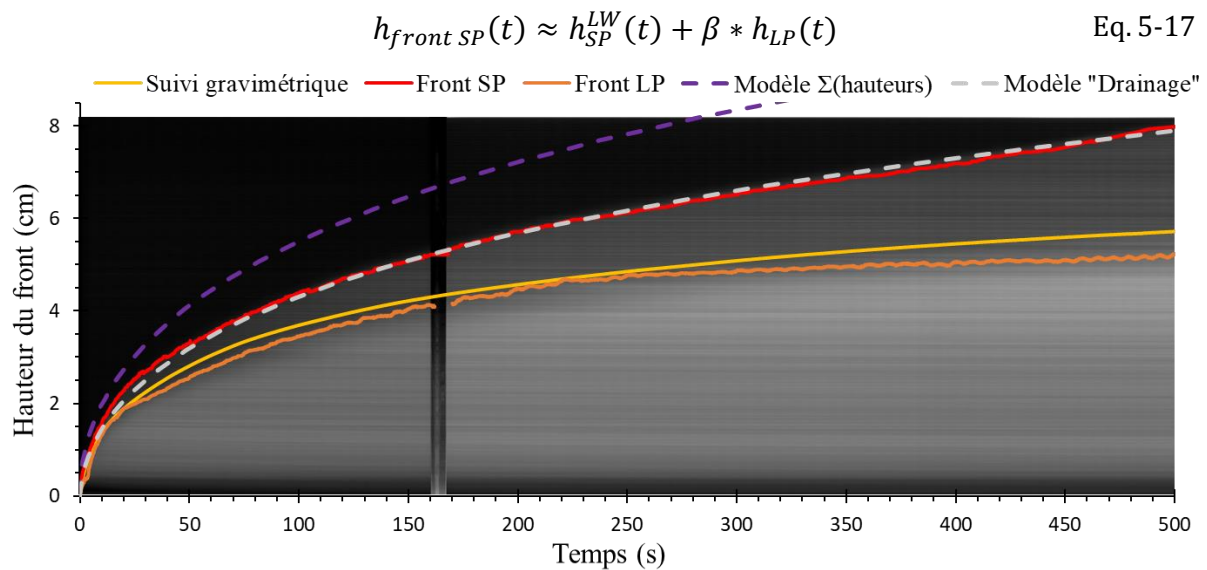


Figure 5-45 : Suivi en traits pleins, par gravimétrie (Jaune) et vidéo (Rouge : SP & Orange : LP) des fronts d'eau durant l'imbibition d'un échantillon BP70, et analyse Visio-spatial en arrière-plan. Modèle d'imbibition du front SP en pointillés avec $R^* = 9 \mu\text{m}$ et $k = 1,2 * 10^{-13} \text{ m}^2$, prenant source dans les LP saturés : (Violet) en haut du front LP , ou (Gris) à 65% de la hauteur du front LP .

Il serait nécessaire d'approfondir notre analyse de ce problème pour tenter de comprendre ce résultat.

5.2.5 – Conclusions sur la perméabilité

Chapitre 5 – Pores larges connectés

Les différentes observations (optique ou radiographie) des matériaux à base de pores cubiques n'ont révélées aucun défaut structurel. Pourtant, la perméabilité mesurée, $2 \text{ à } 5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$, est plus faible que celle prédite par le modèle de perméabilité basé sur la dissipation visqueuse au niveau des ouvertures. En effet, un nombre de 6 voisins par pores conduirait à une perméabilité de $1,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$.

Dans le cas des pores larges sphériques, des défauts occasionnels du frittage étaient en cause. Pour la structure *BP70*, les grains cubiques ne sont pas maintenus sous pression lors du frittage. Cela pourrait amener des connexions moins abruptes que pour le *BP85*, avec des temps de blocage presque nuls, mais même si aucun défaut macroscopique n'a été observé, la perméabilité apparente est faible, de $2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$, équivalente à celle mesurée. Grâce au frittage des particules par SPS (avec application constante d'une pression unidirectionnelle sur l'empilement granulaire), les perméabilités déduites des mesures d'imbibitions de *BP85* sont plus élevées que celles mesurées, de l'ordre de $7 \text{ à } 9 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$, ce qui amène à $N_0 = 2 \text{ à } 3$ voisins en moyenne, même si la vitesse d'imbibition est ralentie par les courts blocages

Ces faibles perméabilités (surtout dans le cas du frittage au four) pourraient être expliqués par un faible nombre moyen de voisins. Avec des particules indéformables, les contacts entre grains sont ponctuels, et durant le frittage, les particules se rapprochent de certains voisins pour former une connexion, pouvant ainsi s'éloigner d'autres particules. La forme cubique de nos empreintes pourrait être la cause de ce manque de connexions par pore. En effet, appliquer une pression sur un empilement de sphères lors du frittage peut permettre de maintenir les contacts entre sphères, voire de l'augmenter si de l'ordre est induit par cette pression de confinement (on pourrait imaginer obtenir localement 12 connexions par pore sphérique). Pour des cubes, l'organisation face contre face potentiellement induite par la compaction ne favorise peut-être pas la formation d'ouvertures (ou de connexions), et des pressions bien plus importantes seraient nécessaires pour augmenter la taille des ouvertures, permettant d'obtenir la perméabilité attendue comme l'ont accompli *Despois et Mortensen* avec des mousses métalliques issues de gabarit de NaCl fritté de tailles équivalentes (*Despois and Mortensen, 2005*).

Finalement, la seule hypothèse plausible pour comprendre la faible perméabilité mesurée est donc la faible valeur du nombre de connexions par pore. On peut ajouter qu'une répartition inhomogène de ces connexions peut conduire à des effets très importants sur la perméabilité, du fait de l'existence de zones dans lesquelles ce nombre ne permet plus la percolation de l'écoulement d'air. Cet effet a été étudié quantitativement pour les mousses (*Langlois et al., 2018*).

5.3– Modification de l'hydrophilie

Afin de contrôler les cinétiques du front d'imbibition dans les matériaux poreux précédents, la structure chimique du polymère a été modifiée de manière à faire varier le

Chapitre 5 – Pores larges connectés

caractère hydrophobe des matériaux résultants. Le monomère HEMA hydrophile utilisé pour préparer les architectures poreuses précédentes est graduellement remplacé par un méthacrylate plus hydrophobe : le méthacrylate d'eugényle (cf. Figure 5-46), issu de l'eugénol, i.e. un phénol hydrophile biosourcé issu du clou de girofle.

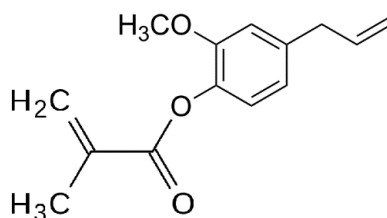


Figure 5-46 : Structure moléculaire du méthacrylate d'eugényle.

Ce monomère est synthétisé au laboratoire en suivant les protocoles expérimentaux déjà reportés dans la littérature (Deng et al., 2015; Rojo et al., 2006). Dans un ballon tricol, équipé d'une ampoule de coulée isobare, sont placés l'eugénol (56,75 g, 244 mmol, 0,9 éq.), la triéthylamine (59 mL, 425 mmol, 1,1 éq.) et le dichlorométhane (DCM) (100 mL). Le milieu réactionnel est refroidi à 0 °C à l'aide d'un bain de glace. Le chlorure de méthacryloyle (40,41 g, 390 mmol, 1 éq.) dilué dans 50 mL de DCM est ajouté goutte à goutte par l'ampoule à 0 °C sous atmosphère inerte. Après addition, la solution est amenée à température ambiante puis agitée toute une nuit. Le milieu est ensuite filtré pour éliminer le chlorhydrate de triéthylammonium formé. La solution organique est lavée avec 100 mL de solution aqueuse à 5% NaOH, puis 3 × 100 mL d'eau déminéralisée, séchée sur MgSO₄ puis filtrée sur fritté. Le produit est finalement distillé sous pression réduite. Des analyses de RMN ¹H, ¹³C et ATR-IRFT sont effectuées sur le produit final afin de s'assurer de sa pureté. Le monomère synthétisé à base d'eugénol est obtenu pur. L'analyse des différents spectres est disponible en Annexe 2.

Chapitre 5 – Pores larges connectés

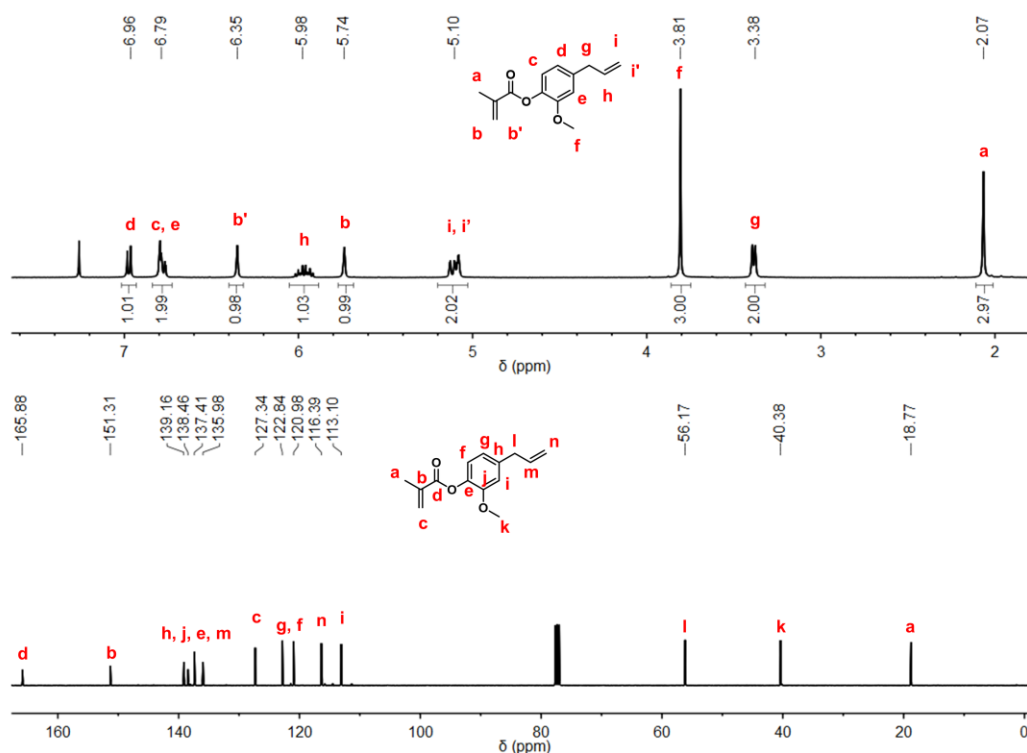


Figure 5-47 : Spectres RMN ^{13}C et RMN ^1H du méthacrylate d'eugényle synthétisé

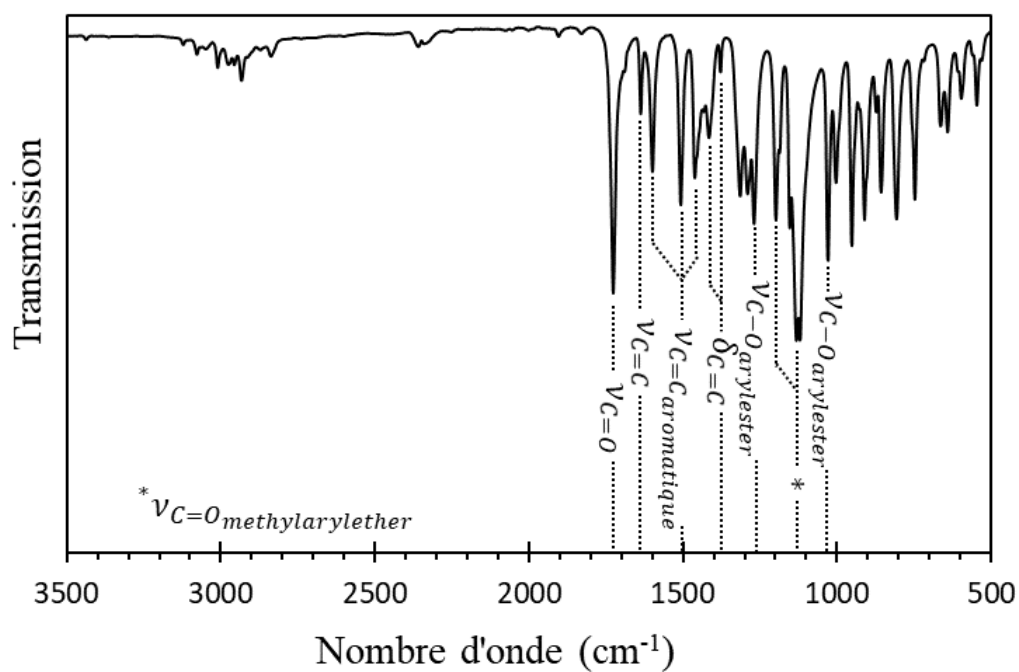


Figure 5-48 : Spectre IRFT du méthacrylate d'eugényle synthétisé

Chapitre 5 – Pores larges connectés

Une fois ce monomère synthétisé, il est utilisé pour substituer l'HEMA, et ceci en conservant un rapport molaire (HEMA+EgMA)/EGDMA : 70/30 de manière à obtenir un copolymère P(EGDMA_{30-co}-HEMA_{x-co}-EgMA_y), avec $x + y = 70$. Dans la suite, la composition de chaque matériau sera précisée par le pourcentage molaire d'HEMA présent dans sa structure, appelé %HEMA. Le matériau biporeux obtenu par SPS et les deux structures monoporeuses associées sont ainsi synthétisées avec différents taux d'EgMA comprises entre 0 et 70 % mol., à partir des méthodes précédemment décrites, en utilisant deux ou un seul agents porogènes, respectivement. Les clichés MEB du matériau préparé à partir de 70% mol. d'EgMA présentent une morphologie poreuse semblable à celle obtenue avec les matériaux préparés à partir de 70% mol. d'HEMA. Seule la surface des films minces entourant les particules de sel présente une morphologie plus globuleuse du côté de la matrice microporeuse.

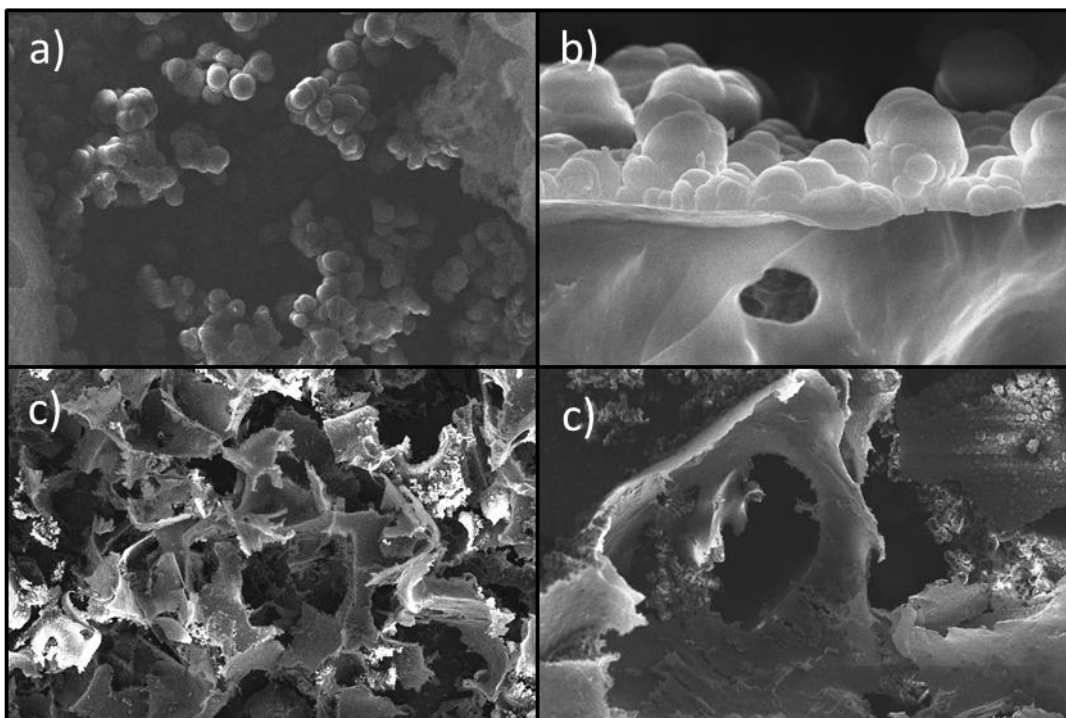


Figure 5-49 : Clichés MEB de la matrice biporeuse à pores larges cubiques obtenue à partir de 70% mol. de méthacrylate d'eugényle en utilisant des particules de sel frittée au SPS et l'*i*-PrOH comme agents porogènes. a) Microporosité. b) paroi polymère présente entre les deux gammes de tailles de pore. c) réseau de pores larges. d) connexions du réseau de pores larges.

Les angles de contact de l'eau ont été mesurés à l'aide d'un tensiomètre (Teclis) sur des surfaces planes préparées à partir de différentes proportions molaires en HEMA, où l'étalement de gouttes d'eau est forcé par une seringue sur un film dense ou un film de matrice microporeuse. Une caméra permet d'obtenir les images de l'interface liquide/air durant l'étalement. La mesure de l'angle d'avancée est réalisée sur les films denses (θ^*) et sur les films microporeux (θ_p).

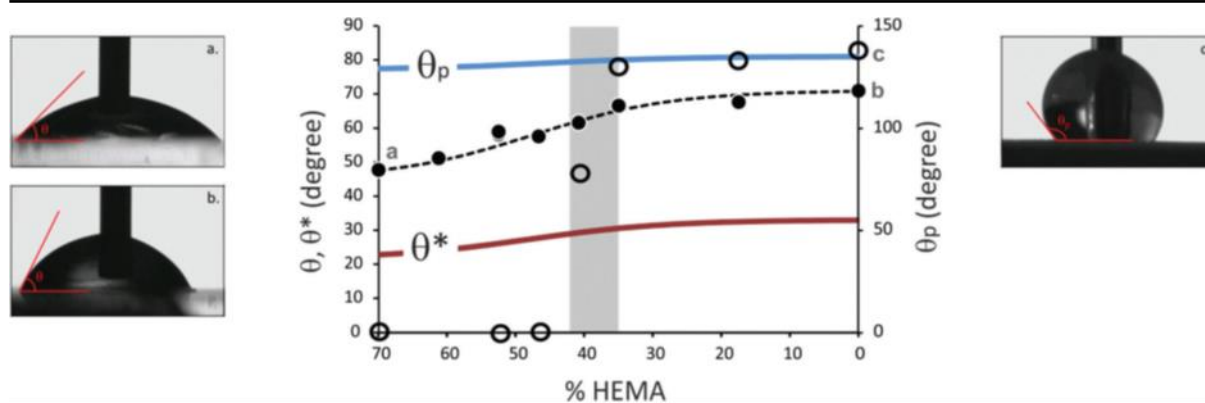


Figure 5-50 : Effet de l'augmentation du taux d'EgMA dans le copolymère P(EGDMA₃₀-co-HEMA_x-co-EgMA_y) sur l'angle de contact d'avancée d'une goutte d'eau sur un film de polymère dense θ^* (cercles pleins, par exemple (a) $\theta = 48^\circ$ et (b) $\theta = 70^\circ$) ou sur un film de matrice microporeuse θ_p (cercles vides (c) $\theta_p = 130^\circ$). Lorsque la goutte est absorbée dans la porosité du matériau, la valeur θ_p est fixée à 0° .

La substitution graduelle du monomère hydrophile i.e. HEMA, par le monomère hydrophobe, i.e. EgMA, induit une augmentation de l'angle de contact du polymère dense, de 48° pour %HEMA = 70% mol. à 70° lorsque la substitution par l'EgMA est totale. Des gouttes ont également été déposées sur de fines surfaces planes d'une matrice microporeuse. Pour des taux de %HEMA > 40% mol., la goutte est presque instantanément absorbée par la matrice, et l'angle de contact est choisi comme $\theta_p = 0^\circ$. Une situation de non-imbibition apparaît au-delà de %HEMA < 35% mol., avec $\theta_p \approx 130^\circ$.

Différents échantillons sont alors analysés par gravimétrie. Le rayon de courbure R^* dépend de la taille des pores et également des conditions de contact à l'interface entre l'eau et les parois du milieu poreux, donc sa morphologie et également l'angle de contact. L'évolution du rayon de courbure observé lors de l'imbibition des matériaux en fonction du taux de %HEMA devrait rendre compte de la variation de cet angle de contact. Différentes imbibitions sont présentées ci-dessous (Figure 5-51) pour des taux de %HEMA de 70 et certains taux de substitutions.

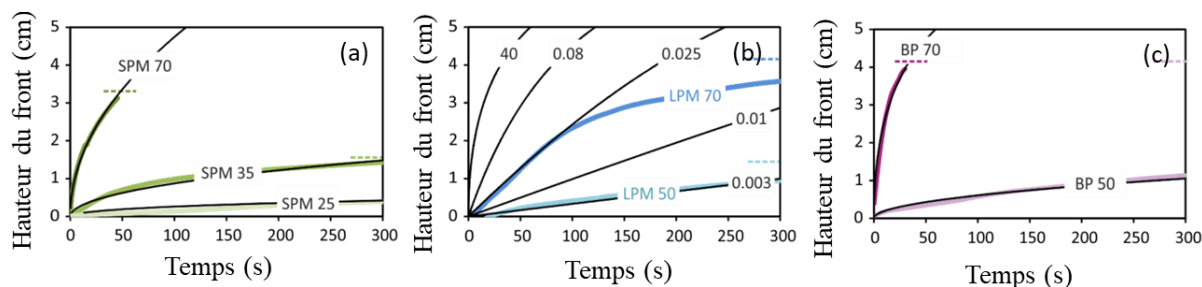


Figure 5-51 : Courbes d'imbibition : hauteur de l'interface d'eau en fonction de la racine du temps, et modèles associés : (a) Matrice microporeuse contenant 70% et 35% HEMA, (b) Matrice macroporeuse contenant 70% et 50% HEMA, (c) Matériau biporeux contenant 70% et 50% HEMA.

Chapitre 5 – Pores larges connectés

En utilisant le modèle de Washburn avec gravité (Eq. 1-25) pour l'échantillon SP35, un rayon $R^* = 140 \mu\text{m}$ est obtenu (Figure 5-51 (a), les autres paramètres étant $\varepsilon = 0,79$ & $k = 3 * 10^{-13} \text{ m}^2$), bien supérieur aux $7 \mu\text{m}$ obtenus avec de l'eau dans le chapitre 3. Le taux important d'EgMA dans cette structure implique une réduction drastique des forces capillaires motrices, ce qui s'explique par l'augmentation de l'angle de contact proche de 90° obtenu sur le polymère solide (dans la bande grise de la Figure 5-50). Cet effet est également présent sur la matrice macroporeuse, sur lequel l'Eq. 1-25 ne peut s'appliquer sans considérer des temps de blocage. Pour le matériau LP50, il est toujours supposé que l'interface d'eau nécessite un temps moyen t_c pour passer les connexions entre deux pores voisins. Afin de monter d'une hauteur D_p d'un pore, l'interface met donc un temps égal à $t_0 = D_p/v_l + t_c$. L'application de l'Eq. 5-13 fait apparaître ici une valeur de D_p/t_0 amenant à un temps $t_0 \approx 10 \text{ s}$ (Figure 5-51 b), les autres paramètres étant $\varepsilon = 0,85$, $k = 4 * 10^{-11} \text{ m}^2$, $R^* = 150 \mu\text{m}$ pour la vitesse). Ceci reflète aussi l'affaiblissement des forces capillaires pour passer la géométrie des connexions abruptes avec ces angles de contact.

Enfin, pour le matériau biporeux BP50 avec %HEMA = 50%, la cinétique d'imbibition est également fortement réduite par l'augmentation de l'angle de contact, avec $\theta = 60^\circ$. Pourtant, en considérant que le squelette microporeux est imbibé sur quelques pores, l'Eq. 5-15 de Cassie-Baxter prévoit un angle de contact sur cette matrice imbibée de $\theta^* = 30^\circ$. Cette valeur n'est finalement pas très différente des valeurs discutées précédemment pour les échantillons BP sans eugénol (45°), donc l'effet observé ne semble pas lié aux changements de conditions d'angle de contact dans le réseau de pores larges. La différence peut sans doute être liée à l'invasion de l'eau dans le squelette microporeux autour des grands pores, à une vitesse $v_{l,l}$. En effet, cette vitesse est grandement réduite, au moins d'un ordre de grandeur (en comparant SP70 et SP35 dans la Figure 5-51 c) précédente), ce qui suggère que c'est l'imbibition du squelette qui devient limitant dans le processus global. Sur la Figure 5-51 a), l'imbibition de BP50 est bien décrite par le modèle (Eq. 1-25) adapté au matériau SP, associé aux paramètres suivants : $k = 3 * 10^{-13} \text{ m}^2$ et $R^* = 160 \mu\text{m}$, sans influence des temps de blocages.

Les différentes structures poreuses décrivent une chute notable de la cinétique d'imbibition avec la diminution de %HEMA, l'augmentation de l'angle de contact. Ce comportement est résumé dans l'insert de la Figure 5-52 suivante, où la vitesse moyenne $\Delta h/\Delta t$, mesurée sur le premier centimètre, est tracé en fonction de θ . L'imbibition de la structure biporeuse est, pour des taux de %HEMA importants, bien plus rapide que la somme des deux matrices monoporeuses. Au-delà d'un angle de contact élevé, l'imbibition devient limitée par les forces capillaires dans le squelette.

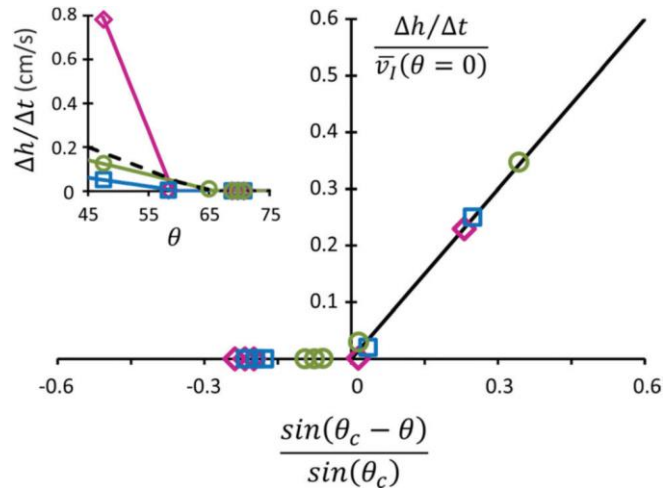


Figure 5-52 : effet de l'angle de contact sur la cinétique d'imbibition pour les matériaux étudiés : SP (cercles), LP (carrés) et BP (diamants). Insert : vitesse moyenne d'imbibition $\Delta h / \Delta t$ pour $h = 1 \text{ cm}$ en fonction de θ , les pointillés correspondent à la somme des deux matrices monoporeuses SP et LP.

De plus, il existe un seuil critique pour l'angle de contact, au-delà duquel l'imbibition n'a plus lieu. L'eau ne monte plus spontanément dans les réseaux poreux. Cette limite a été également observée lors du dépôt de gouttes sur la matrice SP (Figure 5-50), où les gouttes pénètrent dans la structure pour des angles inférieurs à cet angle limite θ_c et restent à la surface pour des angles plus élevés. Dans ce cas, la surface du matériau microporeux se comporte comme un composite polymère/air. L'angle de contact peut donc être déterminé par le modèle de Cassie-Baxter par l'Eq. 5-15. Utilisant $\theta = 60^\circ$ et $\varphi = 79\%$, alors l'angle prédit par Cassie-Baxter lorsque le matériau devient hydrophobe est $\theta_p = 130^\circ$, ce qui correspond aux valeurs observées. Le régime de non-imbibition est lié à une valeur θ_c qui dépend des caractéristiques microscopiques de la porosité.

Dans un modèle classique de capillaires droits et verticaux de rayon R , le rayon capillaire est obtenu par $R^* = R / \cos\theta = R / \sin(\pi/2 - \theta)$. Ainsi, lorsque l'angle critique $\theta_c = \pi/2$, l'interface est plane, donc $R^* = \infty$. Le liquide n'a donc plus aucune force motrice pour l'élever dans le matériau lorsque $\theta \geq \pi/2$. Lorsque la structure est plus complexe qu'un tube, avec des arrêtes et des sommets, cet angle critique peut être réduit significativement. Pour un pore cubique par exemple : (1) le liquide ne peut envahir naturellement le pore par une ouverture située sur une face pour un angle de contact non nul, autrement dit, tout angle ferait apparaître une force de Laplace positive, rejetant ainsi le liquide. (2) L'angle de contact doit être inférieur à 45° pour envahir un pore dont l'ouverture est situé sur une arrête (Herminghaus et al., 2008). Enfin (3) la configuration la plus favorable correspond à la pénétration par un sommet, pour lequel l'angle solide est plus faible, comme présenté sur Figure 5-53 suivante.

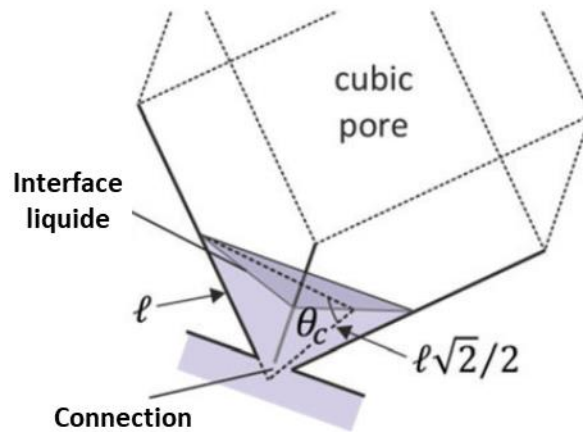


Figure 5-53 : Configuration géométrique d'une interface plane du liquide dans un pore cubique.

Lorsque l'angle critique est atteint, l'interface présente un rayon de courbure infini et aucune force ne continue à faire monter l'interface pour des angles de contact $\theta \geq \theta_c$, où θ_c est obtenu par $\tan(\theta_c) = l/(l\sqrt{2}/2)$. Cela donne donc un angle critique $\theta_c = 75^\circ$. Les angles mesurés sur le polymère dense étant $\theta \in [48^\circ - 70^\circ]$, les pores cubiques devraient être envahi principalement par les sommets. Pour le matériau biporeux, un régime d'imbibition en 2 étapes a été observé, où l'imbibition dans le squelette microporeux favorise l'imbibition des pores larges en diminuant l'angle de contact effectif sur les parois, à une valeur potentiellement inférieure à 45° . Dans ce cas, de nombreux chemins d'imbibitions sont possibles pour ce matériau, ce qui augmente sa vitesse d'imbibition par rapport à la matrice LP, qui fait face à de nombreux blocages qui doivent être contournés (Figure 5-36).

La vitesse d'imbibition étant inversement proportionnelle à R^* , un moyen simple d'identifier cet angle critique ainsi que R pour les matériaux étudiés est de tracer l'évolution de la vitesse d'imbibition comme fonction de $\sin(\theta_c - \theta)$. Le maximum de vitesse est obtenu pour $\theta = 0^\circ$, soit $v_I(\theta = 0)$, et la courbe $(\Delta h/\Delta t)/v_I(\theta = 0)$ en fonction de $\sin(\theta_c - \theta)/\sin(\theta_c)$ devrait montrer une dépendance linéaire d'une pente unitaire pour $\theta < \theta_c$, soit $s \sin(\theta_c - \theta) > 0$. La Figure 5-52 propose une telle courbe où $v_I(\theta = 0)$ et θ_c ont été ajustés pour obtenir cette dépendance linéaire pour chaque structure, respectivement avec $0,36 \text{ cm.s}^{-1}$ et 65° pour SP ; $0,20 \text{ cm.s}^{-1}$ et 60° pour LP et enfin $3,4 \text{ cm.s}^{-1}$ et 59° pour BP. La cinétique moyenne de l'imbibition dans la structure SP est en accord avec les valeurs théoriques discutées précédemment sur une hauteur $h = 1 \text{ cm}$ dans la structure BP, i.e. $v_I(\theta = 0, h) = 2\sigma k/\phi h \mu R^* \approx 0,4 \text{ cm.s}^{-1}$ avec $k = 3 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$ et $R^* = 3 \text{ }\mu\text{m}$ soit $R = 3,3 \text{ }\mu\text{m}$. Ces valeurs sont en accord avec les tailles de pores obtenues par porosimétrie à intrusion de mercure (Cf. 5.2.1.2).

Ces valeurs obtenues pour chaque structure démontrent également que :

- L'imbibition dans les réseaux microporeux est favorisée par une valeur de l'angle de contact critique légèrement plus élevés. C'est-à-dire que pour le même angle θ , la différence $\theta_c - \theta$ est plus importante, donc les forces capillaires le sont également.
- La cinétique d'imbibition dans la structure biporeuse est intrinsèquement plus élevée que celles des deux structures monoporeuses correspondantes.

5.4– Conclusions

Le matériau biporeux à pores larges sphériques possède une imbibition très rapide dans le réseau de pores larges, qui permet l'imbibition de la matrice microporeuse avec un retard très faible. Lorsque les macropores sont cubiques, avec des tailles de connexions similaires, alors les passages entre les pores agissent davantage comme des zones de blocage de l'imbibition. Ce phénomène a été décrit par l'ajout d'un temps de blocage moyen lors du passage de l'interface à chaque connexion entre pores. L'imbibition du réseau macroporeux (monoporeux) est considérablement ralentie par ces blocages, et les points d'entrée les plus favorables dans les pores sont a priori les sommets de cube. L'ajout d'un second niveau de porosité dans les parois, plus fin, va apporter un effet de synergie augmentant la vitesse d'imbibition de chaque réseau. En effet l'eau peut, sur de courtes distances depuis les pores larges, être absorbée dans le squelette microporeux voisin avec une vitesse élevée. Cela permet alors à l'interface du front capillaire de franchir les connexions sans être trop ralentie. Ce phénomène est mis en évidence par l'apparition d'un double front. Le front d'ascension au sein des micropores est visuellement légèrement en avance par rapport à celui dans les macropores, même pour des distances inférieures à la hauteur de Jurin de ce dernier. Lorsqu'elle puise l'eau dans les macropores, l'imbibition des micropores est bien plus rapide que l'imbibition dans la matrice SP purement monoporeuse. L'imbibition de cette structure biporeuse est donc considérablement plus rapide que celles observées dans ses deux structures monoporeuses constitutives. L'écart entre les deux fronts est augmenté lorsque la proportion de squelette microporeux augmente dans le matériau, impliquant un drainage plus important de l'eau des pores larges remplis vers la matrice microporeuse proche. Enfin, les cinétiques d'imbibition par l'eau des différents échantillons peuvent être contrôlées grâce à la substitution des monomères par un dérivé hydrophobe, qui ne modifie pas la structure des matériaux.

Les blocages de la structure macroporeuse cubique n'apparaissent pas lorsque le fluide utilisé à un angle de contact très faible, qui permet de mouiller la surface dans presque toutes les conditions.

L'imbibition au travers du biporeux à pores sphériques est la plus rapide, a priori grâce à des connexions moins abruptes que pour les pores cubiques. Toutefois, nous n'avons pu montrer ce gain de vitesse que sur des tronçons de matériau séparés par des strates très peu perméables (des défauts de synthèse des matériaux) ralentissant fortement l'imbibition sur l'ensemble de l'échantillon. Pour la structure à pores cubiques, le faible nombre moyen de connexions entre les pores n'a pas pu être expliqué, et

Chapitre 5 – Pores larges connectés

nécessiterait une analyse de la structure poreuse et des gabarits de NaCl, par Tomographie 3D par exemple.

5.5– Bibliographie

- Badetti, M., Fall, A., Chevoir, F., Roux, J.-N., 2018. Shear strength of wet granular materials: Macroscopic cohesion and effective stress: Discrete numerical simulations, confronted to experimental measurements. *Eur. Phys. J. E* 41, 68. <https://doi.org/10.1140/epje/i2018-11677-8>
- Cassie, A.B.D., Baxter, S., 1944. Wettability of porous surfaces. *Trans. Faraday Soc.* 40, 546. <https://doi.org/10.1039/tf9444000546>
- Deng, J., Yang, B., Chen, C., Liang, J., 2015. Renewable Eugenol-Based Polymeric Oil-Absorbent Microspheres: Preparation and Oil Absorption Ability. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 3, 599–605. <https://doi.org/10.1021/sc500724e>
- Despois, J., Mortensen, A., 2005. Permeability of open-pore microcellular materials. *Acta Mater.* 53, 1381–1388. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.11.031>
- Finney, J.L., 1970. Random Packings and the Structure of Simple Liquids. I. The Geometry of Random Close Packing. *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* 319, 479–493. <https://doi.org/10.1098/rspa.1970.0189>
- Gravelle, S., Joly, L., Detcheverry, F., Ybert, C., Cottin-Bizonne, C., Bocquet, L., 2013. Optimizing water permeability through the hourglass shape of aquaporins. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 110, 16367–16372. <https://doi.org/10.1073/pnas.1306447110>
- Herminghaus, S., Brinkmann, M., Seemann, R., 2008. Wetting and Dewetting of Complex Surface Geometries. *Annu. Rev. Mater. Res.* 38, 101–121. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.38.060407.130335>
- Langlois, V., Trinh, V.H., Lusso, C., Perrot, C., Chateau, X., Khidas, Y., Pitois, O., 2018. Permeability of solid foam: Effect of pore connections. *Phys. Rev. E* 97, 053111. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.97.053111>
- Ly, H.-B., Le Droumaguet, B., Monchiet, V., Grande, D., 2015. Designing and modeling doubly porous polymeric materials. *Eur. Phys. J.-Spec. Top.* 224, 1689–1706. <https://doi.org/10.1140/epjst/e2015-02491-x>
- Mehrabian, H., Gao, P., Feng, J.J., 2011. Wicking flow through microchannels. *Phys Fluids* 14.
- Ovarlez, G., 2002. Statique et rhéologie d'un milieu granulaire confiné. Paris 11.
- Rojo, L., Vazquez, B., Parra, J., López Bravo, A., Deb, S., San Roman, J., 2006. From Natural Products to Polymeric Derivatives of “Eugenol”: A New Approach for Preparation of Dental Composites and Orthopedic Bone Cements. *Biomacromolecules* 7, 2751–2761. <https://doi.org/10.1021/bm0603241>
- Sadjadi, Z., Jung, M., Seemann, R., Rieger, H., 2015. Meniscus Arrest during Capillary Rise in Asymmetric Microfluidic Pore Junctions 9.
- Sampson, R.A., 1891. On Stokes's Current Function. *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* 182, 449–518. <https://doi.org/10.1098/rsta.1891.0012>
- Sommer, J.L., Mortensen, A., 1996. Forced unidirectional infiltration of deformable porous media. *J. Fluid Mech.* 311, 193. <https://doi.org/10.1017/S002211209600256X>
- Wiklund, H.S., Uesaka, T., 2013. Microfluidics of imbibition in random porous media. *Phys. Rev. E* 87, 023006. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.87.023006>

Chapitre 6

Séchage des matériaux poreux

Sommaire

6	- SECHAGE DES MATERIAUX POREUX.....	182
6.1	- SUIVI DE L'EVAPORATION PAR GRAVIMETRIE	182
6.2	- SUIVI DU SECHAGE	183
6.2.1	- Paramètres RMN et séquences.....	183
6.2.2	- Analyse de contraction	185
6.3	- ETUDE DU SECHAGE	186
6.3.1	- Matrice microporeuse	186
6.3.2	- Matériaux biporeux à larges pores dispersés.....	187
6.3.2.1	- Séchage d'un matériau biporeux de concentration moyenne de pores larges cubiques dispersés	187
6.3.2.2	- Séchage de matériaux présentant différents taux de pores larges cubiques.....	189
6.3.2.3	- Séchage de matériaux présentant différents taux de pores larges sphériques	192
6.3.3	- Réseau connecté de pores larges, matériaux mono- et biporeux	193
6.3.3.1	- Séchage du réseau de macropores connectés	193
6.3.3.2	- Séchage du matériau biporeux à larges pores connectés.....	195
6.3.4	- Conclusions	197
6.4	-BIBLIOGRAPHIE.....	198

6 – Séchage des matériaux poreux

6.1– Suivi de l'évaporation par gravimétrie

Une étude préliminaire sur différentes structures a été établie afin de déterminer si le matériau possédait un comportement spécifique au séchage. Des structures poreuses sous la forme de galettes de 51 mm de diamètre, et 8 mm d'épaisseur ont été saturées en eau. L'impact de la gravité est négligeable par rapport à la capillarité sur cette faible épaisseur (cf. Chapitre 1). Les matériaux sont placés sur une balance, et seule la surface supérieure, dite libre, est en contact avec l'atmosphère. Un souffle d'air sec à débit constant permet de fixer l'humidité de l'atmosphère juste au-dessus de l'échantillon à un taux de 0%. Celui-ci sèche alors par évaporation, et la perte d'eau est enregistré au cours du temps. Les profils d'évaporation (perte d'eau) au cours du temps sont présentés ci-dessous pour les structures suivantes : matrice microporeuse (SP : 80%_{vol} de porosité), matrice macroporeuse de pores cubiques compactés par SPS (LP : 85 %_{vol} de porosité), et le matériau biporeux comme combinaison des deux structures précédentes (BP_{SPS} : 97,5%_{vol} de porosité), en Figure 6-1.

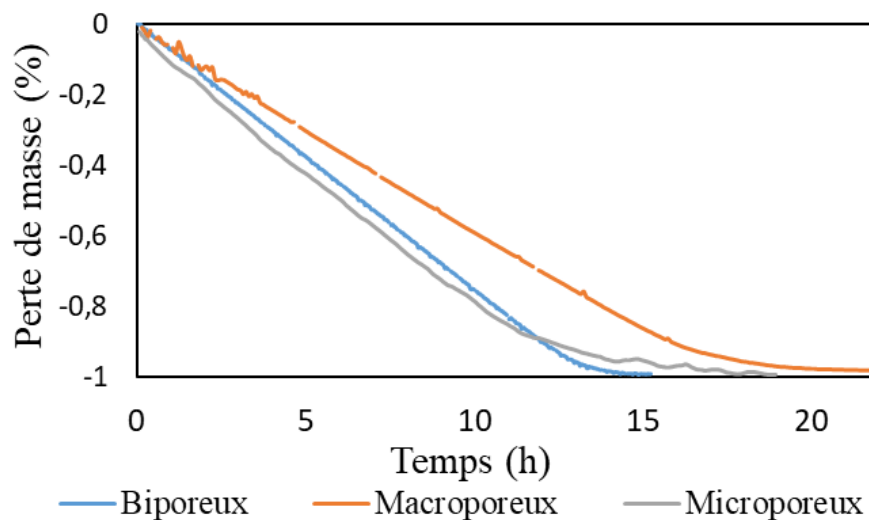


Figure 6-1 : Ratio de perte de masse au cours du temps pour trois galettes poreuses en pHEMA : la structure biporeuse obtenue à l'aide de l'*i*-PrOH et des particules de sel frittées par SPS comme agents porogènes, et les deux structures monoporeuses issues d'un seul agent.

Ces profils sont semblables à ceux prédits pour des structures monoporeuses simples dans le chapitre 1. La vitesse d'évaporation est constante jusqu'à atteindre une désaturation importante des matériaux, et après avoir évaporé de 85 % à 95 % de l'eau présente, le régime dit CRP (Constant Rate Period) laisse place au régime dit FRP (Falling-Rate Period) et la vitesse d'évaporation chute.

Pour rappel, la vitesse de séchage correspond au flux de vapeur au niveau de la surface libre supérieure, issue de la diffusion de vapeur qui est ici constante grâce au flux d'air sec. Le profil de densité de vapeur au niveau de la surface libre des matériaux est constant au cours du temps durant la CRP (Voir Figure 1-15). Ce régime continu n'est possible que

Chapitre 6 – Séchage des matériaux poreux

lorsque l'humidité relative est constante et maximum le long de la surface libre, et donc que cette région est réapprovisionnée en liquide par l'intérieur du matériau durant toute cette phase de séchage. Ces rééquilibres capillaires sont présentés dans le Chapitre 1.

La mesure seule de la perte de masse n'est pas suffisante dans ces structures. La désaturation du milieu poreux n'est pas équivalente à la perte de masse, à cause de la contraction éventuelle du matériau. Ainsi, deux méthodes de mesures sont mises à contribution en parallèle sur différents échantillons afin de comprendre les différents mécanismes mis en jeu au cours du séchage :

- Le suivi par relaxation RMN ^1H
- La mesure de contraction au cours du séchage

Les effets principaux qui seront étudiés ont lieu durant la CRP, où la distribution du liquide dans le milieu poreux est soumise aux effets capillaires, beaucoup plus rapides que l'évaporation à vitesse constante. Cette vitesse d'évaporation n'ayant pas d'impact sur les mécanismes observés, l'évolution des quantités d'eau est comparée sur une échelle de temps arbitraire entre différents échantillons. Le séchage a ainsi lieu au cours d'un temps caractéristique θ , d'une échelle de 10 à 20h pour la durée usuelle des séchages.

6.2– Suivi du séchage

6.2.1 – Paramètres RMN et séquences

Le principe du suivi de la relaxation par RMN est expliqué dans le Chapitre 2, avec le matériel utilisé. Des échantillons cylindriques sont insérés dans un tube en verre, sous un flux d'air sec à débit contrôlé. L'espace entre les échantillons et la paroi du cylindre est d'environ 1 mm, bien inférieur à leur diamètre ou hauteur (supérieur à 1 cm). L'air peut donc pénétrer par la surface latérale des cylindres, mais cette zone est rapidement saturée en vapeur d'eau sur presque toute la hauteur de l'échantillon, et l'évaporation est alors considéré comme n'ayant lieu que par la surface libre supérieure des cylindres. Parmi les différentes séquences accessibles, le choix s'est porté sur la CPMG. En effet, les temps T_1 et T_2 des deux composantes de la relaxation (longitudinale et transversale) sont presque identiques pour l'étude des phases liquides, néanmoins une séquence pour obtenir un temps T_1 est bien plus longue. Durant la séquence permettant d'obtenir un temps de relaxation T_1 (Inversion-Récupération, cf. Chapitre 2), une relaxation complète du milieu est nécessaire entre chaque point de mesure pour reconstruire la distribution en temps de relaxation, soit plus de 10 s d'attente par point pour nos matériaux biporeux. La séquence CPMG permet d'obtenir la distribution entière des temps de relaxation T_2 en moins de 10 s (et est répétée pour diminuer le bruit). Pour des mesures dynamiques comme le séchage du matériau, cette mesure rapide est choisie. Afin d'analyser le séchage des matériaux poreux par RMN, des séquences CPMG sont donc effectuées en boucle, en gardant les mêmes paramètres, à des intervalles de temps régulièrement espacés de quelques minutes, jusqu'au séchage complet du matériau.

Chapitre 6 – Séchage des matériaux poreux

Il est possible de distinguer différentes populations d'eau, correspondant à la vitesse de relaxation (longitudinale ou transversale) des protons dans des pores présentant une taille différente. Les équations 2-12 et 2-13 sont adaptées aux pores sphériques, mais de façon plus générale, ces modèles peuvent être adaptés à des pores non-sphériques par des approximations simples. Le modèle de la diffusion rapide (Eq. 2-12) est généralement utilisé pour des temps de relaxations très éloignés du temps bulk, et alors $T_{1,2}$ est proportionnel au ratio *Volume de liquide* sur *Surface mouillée* (V/S). Dans le cas de pores larges, lorsque la dimension des pores est trop importante par rapport au temps caractéristique de diffusion, le modèle de pores sphériques en r^2 est globalement adapté en $(V/S)^2$ (cf. Eq. 2-13), même si le terme T_{bulk} n'est plus nécessairement négligeable.

Avec les matériaux présentés ici (cf. Chapitre 5), la distribution des temps de relaxation de l'eau saturant le matériau biporeux présente deux signaux définis et bien distincts : la population au sein de la matrice microporeuse et celle dans les pores larges. Le signal issu de la CPMG peut être analysé simplement par des fits mono- ou bi-exponentiels (pour les échantillons mono- ou biporeux) issus de l'algorithme Levenberg-Marquardt, afin d'obtenir le temps de relaxation moyen d'une population et l'amplitude du signal émis par cette population. De plus, les deux populations sont très bien définies et séparées dans notre cas, ce qui nous permet alors d'étudier la forme de la distribution des temps de relaxation de chaque population par un traitement utilisant la méthode « CONTIN » développée au laboratoire (Faure and Rodts, 2008). Ce traitement résout par transformée inverse de Laplace (ILT) en minimisant la sensibilité du traitement vis-à-vis du bruit. Cette procédure non-négative (ces termes n'ayant aucun sens physique) a comme critère de qualité une méthode des moindres carrés optimisée par la régularisation de Tikhonov (Faure and Rodts, 2008; Provencher, 1982; Whittall and MacKay, 1989). La distribution des temps de relaxations T_2 obtenue montre alors l'eau dans la porosité fine présente un temps de relaxation autour de 150 ms, et l'eau dans les pores cubiques larges se distingue par un temps de relaxation plus élevé, autour de 1000 ms pour les grands pores cubiques saturés (cf. Chapitre 4, Figure 4-27). Ces valeurs issues des distributions de temps de relaxation sont équivalentes aux valeurs obtenues par les fit poly-exponentiels. L'amplitude de chaque population est alors déterminée en intégrant le pic correspondant, de 0 à 300 ms pour la matrice microporeuse et au-delà de 300 ms pour les grands pores cubiques.

La fraction de liquide présente dans chaque population de pores ($\Psi_i(t)$) est donc estimée par RMN grâce aux distributions, et est définie comme le ratio du volume d'eau actuel dans ce type de pores (SP ou LP) sur le volume total et initial de liquide Ψ dans le matériau. Initialement, il apparaît donc que $\Psi = \Psi_{LP}(t = 0) + \Psi_{SP}(t = 0) = 1$. La fraction volumique de grands pores présents dans les échantillons biporeux par rapport à la porosité totale est appelée n . Lorsque ceux-ci sont saturés, alors $\Psi_{LP} = n$ et $\Psi_{SP} = 1 - n$. Durant le séchage, de par la contraction, la fraction liquide Ψ_i ne représente pas nécessairement la saturation du milieu. Cette fraction liquide diminue lors de l'évaporation, mais le matériau reste globalement saturé, en se comprimant pour

Chapitre 6 – Séchage des matériaux poreux

compenser cette perte de liquide. Le temps caractéristique du séchage θ durant la phase CRP est donc qualifié comme :

$$\theta = \Psi^{-1} \quad \text{Eq. 6-1}$$

6.2.2 - Analyse de contraction

Durant des séchages préliminaires, des matériaux étaient placés dans des tubes courts en verre sous un flux d'air afin de ne sécher que par la surface libre supérieure, soit la même situation que durant le séchage suivi par RMN. Des échantillons identiques, totalement saturés également, sont suspendus sous une balance, comme pour l'imbibition, et placés face à un flux d'air constant, afin de sécher par l'intégralité de la surface. Dans les deux cas, le volume des cylindres est suivi par caméra, en supposant la contraction homogène sur le diamètre (voir Figure 6-2).

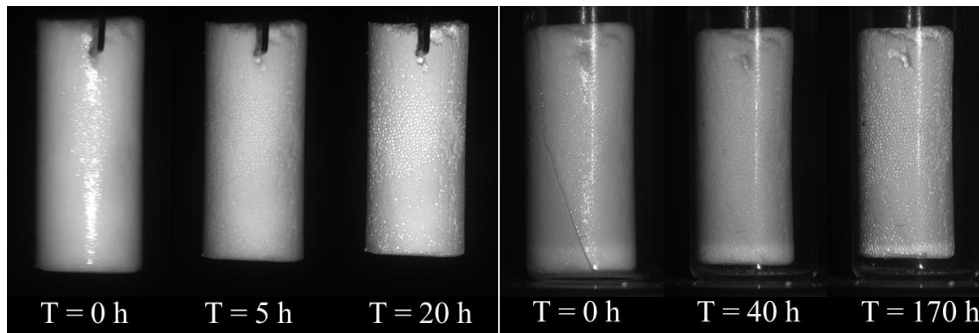


Figure 6-2 : Suivi de contraction d'échantillons biporeux dispersés ($n = 0,45$). Gauche - Suspendu, séchage par toute la surface. Droite - Dans un tube en verre, 1 mm libre sur les parois latérales, séchage par la surface supérieure.

Ces matériaux présentent une dynamique de séchage équivalente entre les deux méthodes, sans montrer de front sec ou de déformation spécifique à la direction de l'évaporation. La contraction du matériau τ^* mesurée est définie comme le ratio du volume apparent actuel sur le volume initial Ω_0 . Donc

$$\tau^* = \frac{(\Omega_0 - \Delta\Omega)}{\Omega_0} \quad \text{Eq. 6-2}$$

avec $\Delta\Omega$ la perte de volume. La contraction du matériau prend en compte l'espace non compressible occupé par la matière. Il est néanmoins préférable de déterminer la compression τ , de l'espace poreux occupé par la phase liquide (et potentiellement par l'air) Ω_L , afin de la comparer à la désaturation Ψ . Alors cette compression τ est :

$$\tau = \frac{(\Omega_L - \Delta\Omega)}{\Omega_L} \quad \text{Eq. 6-3}$$

Il s'en déduit que $\Omega_0 = \Omega_L + \Omega_S$, avec Ω_S le volume occupé par la phase solide, constant. De ces différentes équations ressort :

$$\tau = 1 - \frac{1 - \tau^*}{\left(1 - \frac{\Omega_S}{\Omega_0}\right)} \quad \text{Eq. 6-4}$$

Dans le cas de nos systèmes biporeux présentés jusqu'ici, la phase solide correspond à 20 %_{vol} de la matrice microporeuse, c'est-à-dire $\Omega_S / [\Omega_S + (1 - n)\Omega_L] = 0,20$, avec n la fraction de pores larges sur la porosité totale. Nous pouvons alors en déduire que $\frac{\Omega_S}{\Omega_0} = (1 - n)/(5 - n)$ et ainsi calculer la valeur de la contraction des pores τ dans l'équation précédente. Il est alors remarquable que pour l'absence totale de pénétration d'air lors du séchage, c'est-à-dire lorsque le matériau se contracte afin de toujours rester saturé, la perte de volume est égale à la perte de liquide par évaporation, et dans ce cas : $\tau = \Psi$.

Enfin, pour confirmer l'homogénéité du séchage entre les deux méthodes de mesure, la perte totale d'eau par masse est comparée à la diminution de la saturation totale Ψ observée en RMN. Ces deux diminutions sont équivalentes et permettent de fixer pour chaque mesure le temps caractéristique de séchage θ .

6.3 - Etude du séchage

6.3.1 - Matrice microporeuse

Le séchage est d'abord suivi à l'aide des deux méthodes présentées ci-dessus (contraction, et relaxation par RMN ^1H) sur une structure simple : la matrice microporeuse homogène du chapitre 3, dont la taille de pores est située autour de 2-4 μm . La distribution des temps de relaxation au cours du temps est présentée Figure 6-3, et les mesures de contraction et de désaturation sont présentées dans l'insert de cette même figure. La vitesse de désaturation est constante dans un premier temps, ce régime est présenté au début de ce chapitre et qualifié de CRP. Au début de cette période, le pic de la distribution de T_2 se décale vers des temps de relaxation plus courts, et son amplitude globale baisse. Cela se traduit par une baisse homogène du temps de relaxation de l'eau dans le matériau. En effet, si le séchage n'était pas homogène, la distribution des temps de relaxation s'étalerait vers les temps courts, mais sa limite supérieure (vers les temps les plus longs) resterait fixe : certaines régions de pores plus larges ne sécheraient pas de façon homogène avec le reste du matériau et garderaient leur temps de relaxation, ce qui n'est pas le cas ici. De plus, durant cette phase, l'évolution de la contraction est linéaire et équivalent à la perte d'eau : $\tau = \Psi$. Ainsi, cette première phase est une phase de contraction seule. La quantité d'eau diminue par évaporation, mais l'air ne pénètre pas dans la structure, qui se comprime pour compenser l'augmentation de pression capillaire du fluide (cf. Chapitre 1).

A la fin de cette première étape (en bleu sur la Figure 6-3), la contraction s'arrête et le séchage s'effectue alors de façon classique pour un milieu poreux incompressible, l'échantillon se désature et l'air pénètre dans la structure. Ces zones occupées par l'air sont rapidement saturées en vapeur, et l'évaporation n'a toujours lieu que par la surface supérieure du matériau. Le séchage s'effectue par la surface libre à vitesse constante et

Chapitre 6 – Séchage des matériaux poreux

réapprovisionnée par l'eau drainée du cœur. Les profils de distribution de T_2 (en rouge sur la Figure 6-3) s'étaient alors, en gardant une limite supérieure presque fixe. Ceci traduit un manque d'homogénéité du séchage à l'échelle des pores. La structure complexe du réseau poreux présente alors une interface liquide-air où des pores partiellement saturés peuvent être en contact avec des pores encore pleins.

Enfin, durant la dernière étape du séchage (en vert sur la Figure 6-3), le pic de distribution en T_2 de l'eau s'étale vers des temps très courts, et la limite supérieure de la distribution diminue également. Cela suggère que tous les pores sont alors partiellement désaturés, et se vident ensemble. Ce régime correspond à une phase où la contraction du matériau s'inverse légèrement lorsque l'air commence à pénétrer (certaines zones sous tensions sont alors libérées de la pression de capillarité, et le matériau se gonfle alors légèrement), puis à une nouvelle contraction finale de l'échantillon lors de l'évaporation des dernières traces d'eau lors de la progression d'un front sec depuis la surface libre. De plus, la vitesse de désaturation chute, impliquant le début de la FRP, et l'invasion d'un front sec.

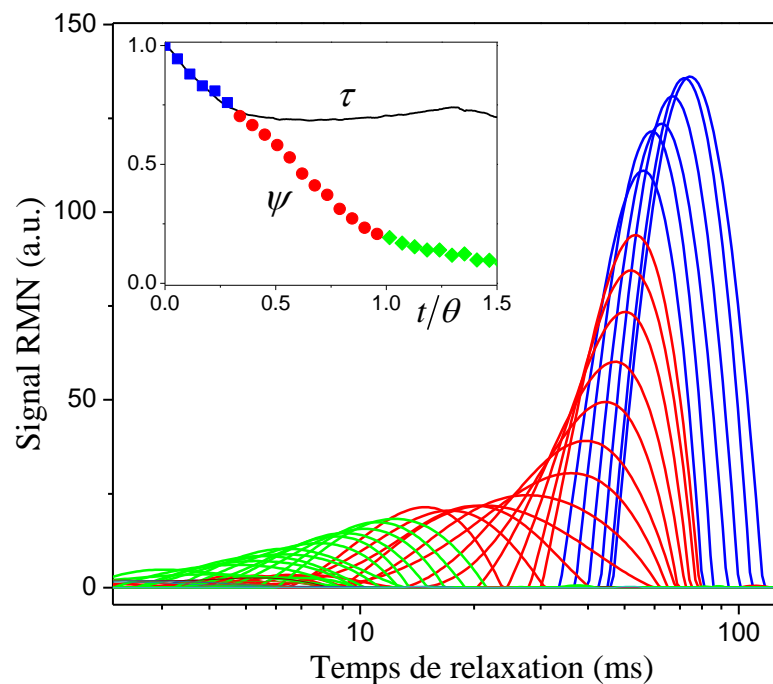


Figure 6-3 : Séchage d'une matrice microporeuse homogène : Distribution des temps de relaxation T_2 à différents temps (toutes les 21 min) durant le séchage. L'insert présente la fraction de liquide Ψ et le taux de contraction τ de la phase poreuse selon la même échelle de temps. Trois régimes sont observés : contraction du matériau (bleu), pénétration homogène de l'air (rouge) et front sec (vert).

6.3.2 – Matériaux biporeux à larges pores dispersés

6.3.2.1 – Séchage d'un matériau biporeux de concentration moyenne de pores larges cubiques dispersés

Afin de déterminer les mécanismes durant le séchage d'un matériau biporeux à pores larges dispersés, l'étude se porte d'abord sur une concentration moyenne de pores

Chapitre 6 – Séchage des matériaux poreux

larges dispersés de façon homogène dans la structure microporeuse, à une concentration de $n = 0,59$. La distribution de temps de relaxation est présentée en Figure 6-4, et les désaturations Ψ_i ainsi que la contraction τ sont présentées en Figure 6-5. Le séchage s'effectue également en plusieurs étapes malgré une désaturation globale Ψ constante que l'on observe en noir sur la Figure 6-5).

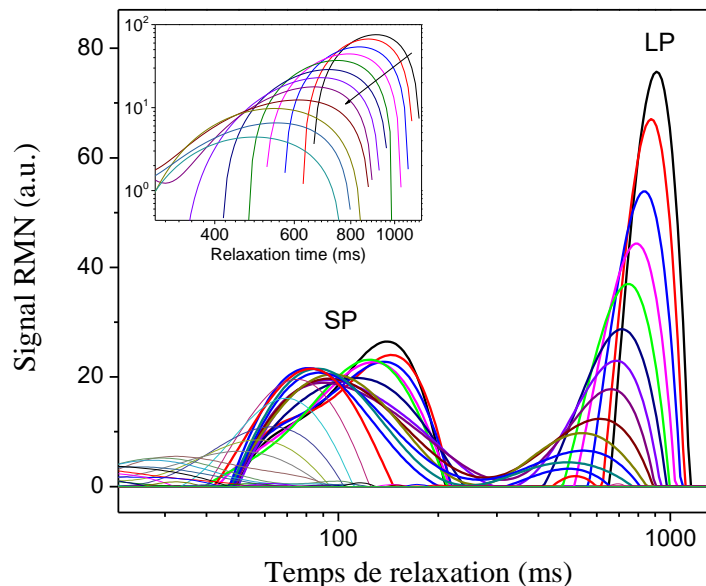


Figure 6-4 : Séchage d'un matériau biporeux ($n = 0,59$). Distribution des temps de relaxation T_2 à différents temps (toutes les 13 minutes) durant le séchage. L'insert présente le signal des grands pores uniquement, en amplitude logarithmique.

Durant la première étape, la Figure 6-4 montre que l'amplitude de la distribution de temps de relaxation T_2 des pores larges diminue progressivement jusqu'à devenir totalement nulle, alors que la distribution en T_2 des petits pores est légèrement déformée. Le signal de ces fractions liquides présenté en Figure 6-5 confirme que les pores larges sont vidés en premier, bien avant la fin de la CRP. Le drainage de l'eau contenue dans les petits pores quant à lui est faible durant cette phase, puis s'accélère lorsque le signal des grands pores est presque nul, donc lorsque les grands pores sont presque vides. Il est intéressant de remarquer que la distribution des temps de relaxation diminue drastiquement, et commence à s'étaler jusqu'à approcher celle des petits pores (insert de la Figure 6-4). Le temps de relaxation moyen des grands pores ($T_2(LP)$) diminue d'un facteur 2 au cours du séchage, et cela à plusieurs implications :

- L'eau présente dans les pores larges est drainée de façon homogène à travers l'échantillon, sinon la limite supérieure du signal ne diminuerait pas avec le reste de la distribution (cf. séchage de la matrice microporeuse).
- Ces pores larges sont vidés progressivement dans le temps, au vu de la diminution progressive de la distribution de $T_2(LP)$, qui implique une diminution du ratio volume d'eau sur surface d'échange.

Chapitre 6 – Séchage des matériaux poreux

Ces pores larges ne sont donc pas vidés les uns après les autres mais tous ensemble de façon homogène à travers le milieu poreux. En s'intéressant ensuite à la contraction du matériau, en vert sur la Figure 6-5, il apparaît que celle-ci suit de près la désaturation globale durant la désaturation des *LP*. La vidange des pores larges est donc principalement due à leur compression. Cette compression dans la direction du séchage impliquant alors une chute du volume d'eau plus rapide que celle de la surface de ces pores. Cette diminution du rapport V/S s'observe par la diminution du temps de relaxation $T_2(LP)$ sur la Figure 6-4.

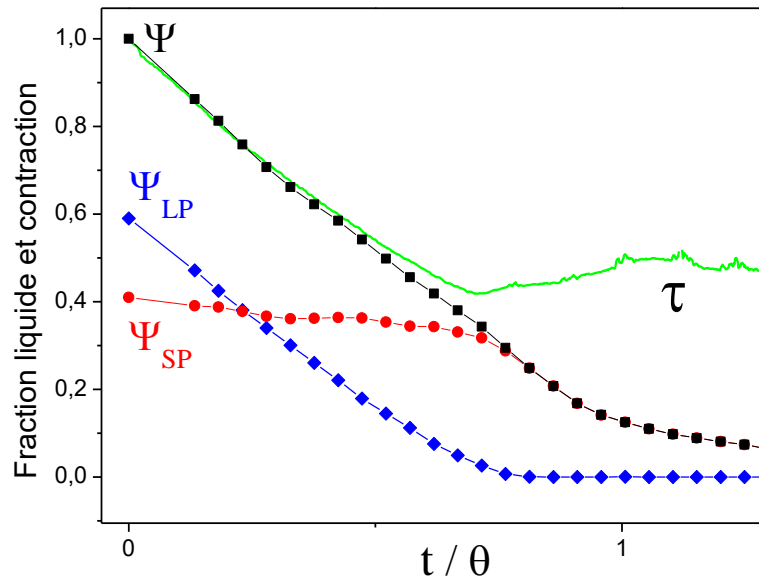


Figure 6-5 : Séchage d'un matériau biporeux ($n = 0,59$) : fraction totale de liquide (noir), fraction de liquide dans les petits pores (rouge) et grands pores (bleu) et contraction du volume poreux (vert).

Ensuite, lorsque le signal des pores larges a disparu, une seconde étape commence dans le séchage. La distribution des pores fins ($T_2(SP)$) commence à s'étaler et se décaler vers des temps plus courts, pendant que son amplitude Ψ_{SP} baisse. Ici et contrairement à ce qui a été observé précédemment pour la matrice microporeuse seule, cette décroissance est homogène (et la limite supérieure de la distribution diminue directement). La saturation diminue de façon homogène dans le réseau de pores fins, qui s'était déjà légèrement contracté durant la phase précédente. Cela peut s'expliquer par la présence de pores larges qui sont bien dispersés dans la structure. La contraction se relaxe une fois ces pores larges désaturés, qui regonflent, et ceux-ci forment alors des sources d'air pouvant pénétrer dans le réseau de petits pores de façon plus homogène que dans l'étude précédente, où l'air ne pénétrait que par la surface.

6.3.2.2 – Séchage de matériaux présentant différents taux de pores larges cubiques

Chapitre 6 – Séchage des matériaux poreux

Des effets similaires à ceux présentés ci-dessus ont été observés pour différents ratios de pores larges (soit différentes valeurs de n). Les pores larges sont majoritairement désaturés dans un premier temps, et le réseau de pores fins est partiellement drainé en même temps, puis ceux-ci se sèchent très vite lorsque l'eau n'est plus détectée dans les pores larges, afin de garder une vitesse d'évaporation constante, imposée par la surface libre. Ces régimes sont compilés dans la Figure 6-6, où la saturation totale de chaque échantillon est présentée par des symboles vides. Ceci montre bien que l'évaporation (représentée par la diminution de Ψ) est constante (CRP) durant une grande partie du séchage, et garde la même vitesse lorsque le réseau de petit pores sèche rapidement à son tour, quel que soit le ratio de pores larges. Sur cette figure est également représentée la diminution de l'eau dans le réseau de micropores, par des symboles pleins. L'eau dans les pores larges en est déduite par l'écart: $\Psi_{LP} = \Psi - \Psi_{SP}$, et la proportion n de pores larges correspond à cette écart initial, lorsque le matériau est saturé : $\Psi_{SP}(t = 0) = (1 - n)$.

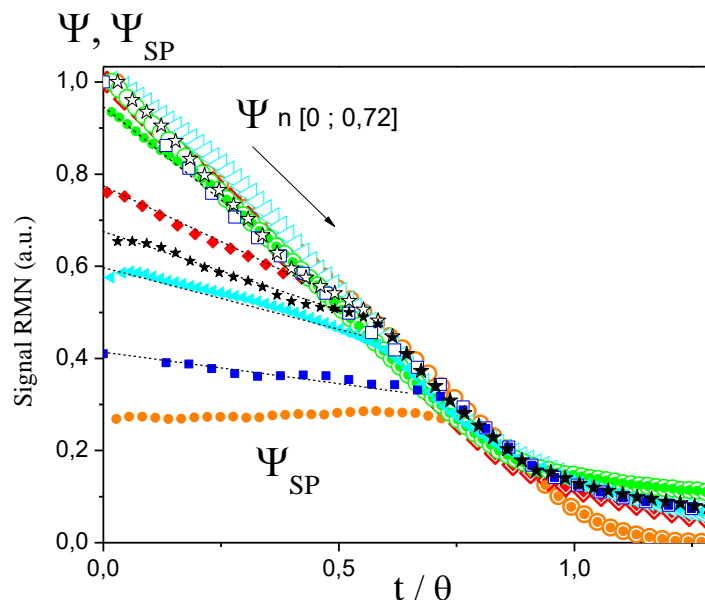


Figure 6-6 : Saturation Ψ totale (symboles vides) ou ratio de liquide des petits pores Ψ_{SP} (symboles colorés) au cours du séchage pour différentes structures biporeuses dispersées (cubiques), de $n = 0,08$ à $n = 0,72$ (empilement).

Une observation importante à également été faite sur ces différentes structures : A chaque fois, une contraction importante se produit dans la 1^{ère} phase, le drainage des pores larges. Une fois le signal RMN de ces pores disparu, la contraction s'arrête alors, comme présenté sur la Figure 6-7 pour quelques structures. Cette première phase de contraction est associée à une compression des LP quel que soit leur ratio volumique n . Néanmoins :

- Pour certaines structures, l'observation de la contraction globale des matériaux montre que $\tau = \alpha \cdot \Psi$ avec α entre 0,7 et 1. La perte de d'eau n'est donc pas toujours compensée uniquement par la contraction, mais pour certains échantillons ($\alpha < 1$), de l'air pénètre. Il n'est donc pas possible d'affirmer que l'air ne rentre pas dans

Chapitre 6 – Séchage des matériaux poreux

le matériau. Sur l'ensemble des courbes de contractions obtenues, une tendance semble apparaître, telle que davantage d'air pénètre durant cette phase lorsque le ratio n de pores larges diminue, au profit de la matrice microporeuse durant ce 1^{er} régime de séchage.

- En observant la perte de liquide simultanée des pores larges et du réseau micrométrique durant le 1^{er} régime sur la Figure 6-6, la contraction pourrait se produire simultanément dans les deux niveaux de porosité. Un modèle simple considère une contraction linéaire de chaque réseau en fonction du temps, avec les pores larges clos à la fin de cette 1^{ère} phase, et les pores fins contractés comme la matrice microporeuse seule présentée Figure 6-3, soit d'un facteur 0,75. Sous ces conditions, Ψ_{SP} devrait varier linéairement selon entre $(1 - n)$ (sa valeur initiale) et $0,75 * (1 - n)$ durant cette phase. Ce modèle est présenté en pointillés noirs fins sur la Figure 6-6 et s'adapte très bien aux données expérimentales pour chaque structure.

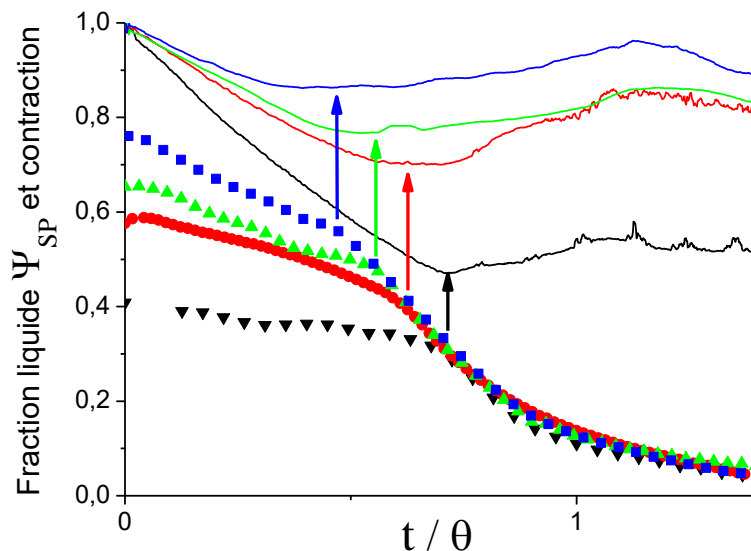


Figure 6-7 : Séchage de plusieurs matériaux biporeux dispersés, chaque couleur correspond à une fraction $n = 1 - \Psi_{SP}(t/\theta = 0)$. En pointillés : Fraction liquide Ψ_{SP} . En trait continu : contraction τ . La contraction initiale s'arrête lorsque les grands pores sont vidés et que la désaturation des micropores s'accélère.

La contraction initiale est donc bien issue de la compression des deux niveaux de pores simultanément durant cette 1^{ère} phase. La seconde contraction se produit lors de l'entrée en FRP, et l'eau n'est présent que dans la matrice microporeuse. Cette seconde contraction est moins importante lorsque le volume de la matrice microporeuse est faible (n élevé) comme présenté sur la Figure 6-7.

Pour les matériaux présentant un taux élevé de pores larges, empilés ($n = 0,72$, orange sur Figure 6-6, et la noir sur la Figure 6-9 pour les pores sphériques), aucune baisse de la quantité d'eau des SP n'est observée. Deux hypothèses sont proposées : l'abondance de pores cubiques casse la continuité de la matrice microporeuse, qui ne se

Chapitre 6 – Séchage des matériaux poreux

contracte plus ; ou alors sa contraction est très faible, et le signal RMN des minces films d'eau contenus dans les pores larges, avec des temps de relaxation faibles, compenserait la faible perte observée. Cette hypothèse vient de l'observation des matrices de pores larges connectés étudiés ensuite.

6.3.2.3 – Séchage de matériaux présentant différents taux de pores larges sphériques

Lorsque le temps de relaxation T_2 de l'eau présente dans les grands pores diminue, sa distribution fini par chevaucher celle des pores fins. Il devient plus difficile de déterminer parfaitement les populations d'eau. Cela apparait bien plus vite pour les milieux biporeux synthétisés avec des pores sphériques, car ceci sont plus petits. Ce recouvrement est présenté dans l'insert de la Figure 6-8. Néanmoins le comportement observé lors du séchage de ces pores sphériques est le même que pour les pores cubiques, comme le présentent les différentes distributions de T_2 observés ci-dessous et les intégrales des fractions liquides présentées sur la Figure 6-8 et la Figure 6-9.

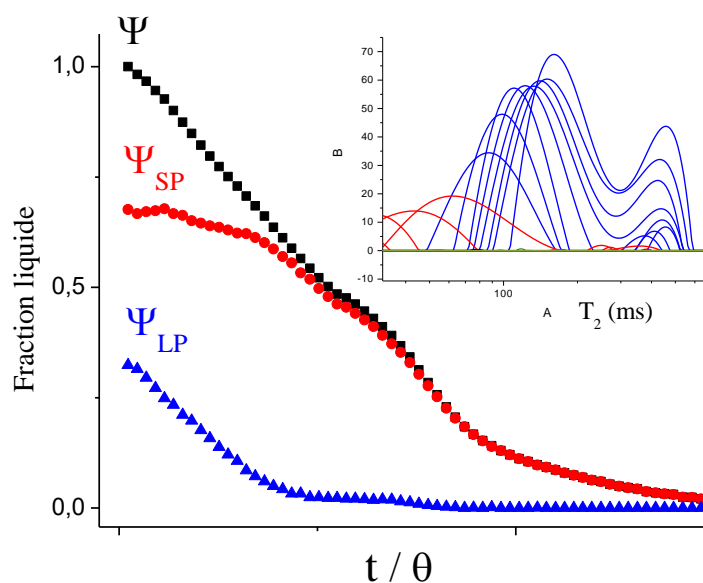


Figure 6-8 : Séchage d'un matériau biporeux à pores larges sphériques ($n = 0,32$). Fraction totale de liquide (noir), fraction de liquide dans les petits pores (rouge) et grands pores (bleu). Dans l'insert : Distribution des temps de relaxation T_2 à différents temps durant le séchage.

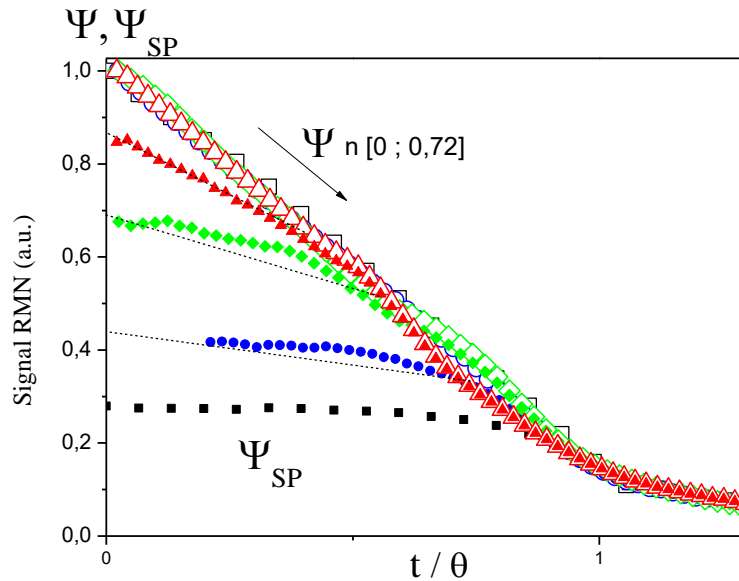


Figure 6-9 : Saturation Ψ totale (symboles vides) ou ratio de liquide des petits pores Ψ_{SP} (symboles colorés) au cours du séchage pour différentes structures biporeuses dispersées sphériques, de $n = 0,15$ à $n = 0,72$ (empilement).

Les mêmes conclusions sont apportées pour les pores sphériques non connectés de $140 \mu\text{m}$ et pour les pores cubiques plus larges, de $250\text{-}400 \mu\text{m}$. De même, la contraction des pores fins n'est pas observée par RMN pour un empilement de pores larges ($n \approx 0,72$).

6.3.3 – Réseau connecté de pores larges, matériaux mono- et biporeux

Les pores larges sont alors connectés par frittage du gabarit de particules, et forment un réseau ouvert. Ce réseau peut être entouré de pHEMA dense dans le cas du réseau de macropores seul, ou être entouré de matrice microporeuse. Ces échantillons ont été présentés au début du chapitre 5.2.

6.3.3.1 – Séchage du réseau de macropores connectés

Pour une matrice monoporeuse constitué uniquement de pores cubiques connectés, le séchage est analysé par RMN et présenté en Figure 6-10. La structure étant très dense, et les pores très larges, ce matériau ne se contracte pas durant le séchage. Pour rappel, cette matrice est l'empreinte d'un gabarit de NaCl obtenu par SPS, et est donc poreuse à 85%.

Chapitre 6 – Séchage des matériaux poreux

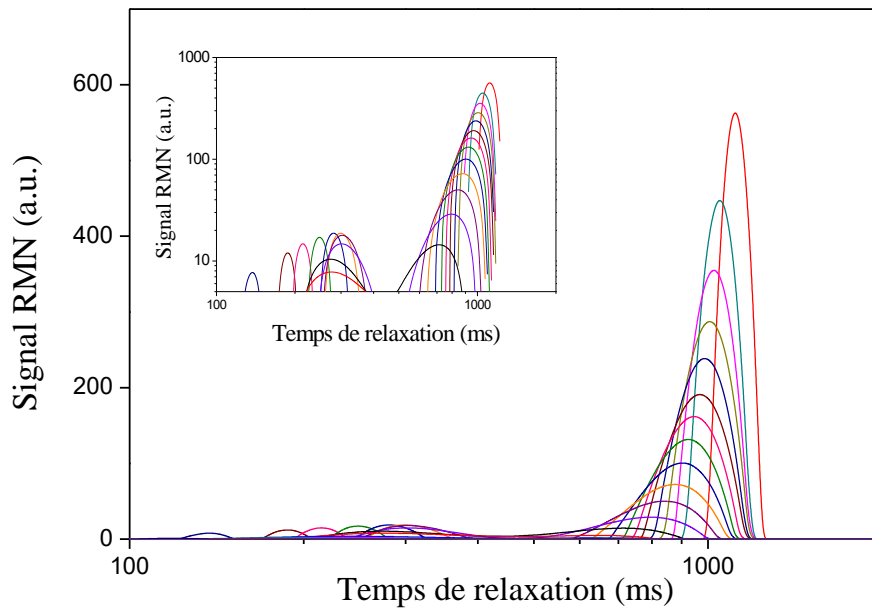


Figure 6-10 : Séchage d'un matériau macroporeux. Distribution des temps de relaxation T_2 (toutes les 22 minutes) durant le séchage. L'insert présente le signal en amplitude logarithmique, et un signal apparaît à des faibles temps de relaxation durant le séchage.

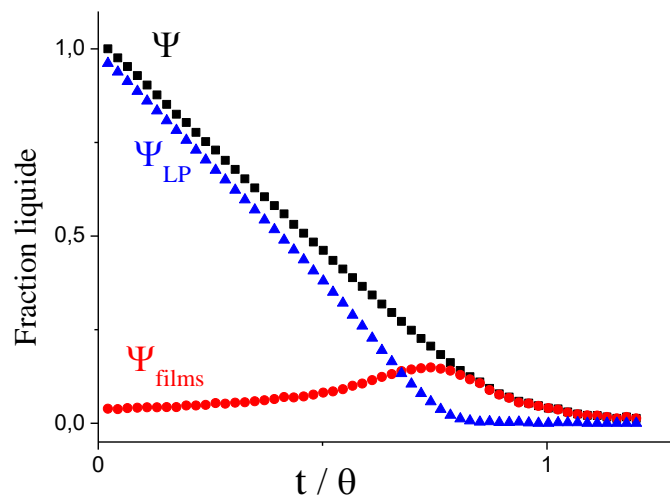


Figure 6-11 : Séchage d'un matériau macroporeux. Fraction totale de liquide (noir), fraction de liquide dans les grands pores (bleu) et films fins d'eau (rouge).

Le pic de distribution en T_2 associé aux pores larges, vers 1080 ms, décroît alors fortement en amplitude durant le séchage. Il apparaît également que l'amplitude de la fraction liquide totale, présentée Figure 6-11, baisse linéairement. Le séchage se produit à vitesse constant (CRP) jusqu'à 15% en fraction liquide. Cependant cette fois, le temps de relaxation moyen ne baisse que très peu, de 1050 ms à 850 ms, et la distribution en T_2 ne s'élargie pas beaucoup. Contrairement à la structure précédente, les grands pores ne se désaturent pas progressivement ensemble de façon homogène. En effet, ce comportement implique que les grands pores se vident successivement, des plus proches aux plus profonds, et sans contraction de la matrice. Ainsi les pores larges encore saturés

Chapitre 6 – Séchage des matériaux poreux

présentent toujours un signal RMN avec un temps de relaxation élevé. Une désaturation graduelle de l'échantillon, pore par pore, se produit, cependant la vitesse de séchage est constante selon la Figure 6-11, impliquant un séchage depuis la surface supérieure, toujours abreuvée en liquide. L'insert de cette figure fait apparaître un signal faible en intensité, mais grandissant avec la désaturation de l'échantillon, correspondant à des ratios de Surface sur Volume bien plus élevés (i.e. des faibles valeurs de T_2). La matrice ne possédant aucun pore de faible taille, ce signal correspond ici à des films d'eau laissés dans un pore après le drainage d'une majorité de son contenu vers la paroi. Chaque pore laisse en se vidant une fine couche d'eau, gardant un fin réseau connecté d'eau à travers l'échantillon qui draine l'eau des pores en profondeur jusqu'à la surface libre, ce qui permet de maintenir une évaporation à régime constant (CRP) à la surface libre. L'intensité de ce signal atteint jusqu'à 15 % de fraction liquide (rouge sur la Figure 6-11) initiale lorsque les grands pores sont totalement désaturés. Ce mécanisme de désaturation est proche de celui présenté dans le chapitre 1 en Figures 1-12 et 1-13. Le régime CRP est ainsi maintenu tant que les films liquides existent et peuvent transporter du liquide suffisamment rapidement pour compenser le séchage aux parois.

Ce mécanisme de séchage non-homogène, progressant pore par pore, est induit par la forme du réseau poreux. Une fois un pore désaturé, l'air doit passer par une connexion de faible taille vers le pore voisin, bien plus petite que le rayon du pore. En effet, durant les 1ers instants du séchage, l'extraction de liquide dans un pore large mène à une interface air-liquide courbe dont le rayon de courbure augmente afin de s'équilibrer, en vidant partiellement le pore. Cette interface ne va néanmoins pas pénétrer de suite dans le pore suivant. Franchir une connexion abaisserait grandement le rayon de courbure, nécessitant de fortes pressions capillaires (plus grandes pour des plus petites connexions). Lorsque la désaturation du pore est suffisamment importante, amenant à la formation de minces films en paroi avec une pression capillaire critique, l'interface air-liquide va alors pouvoir pénétrer dans un pore voisin par la plus grande connexion disponible, enclenchant un procédé de rééquilibrage des pressions très rapide entre les pores. Une fois ces deux pores vidés, le volume d'air va à nouveau augmenter jusqu'à pouvoir pénétrer par la 2nd connexion la plus large aux parois de ces pores, et ainsi de suite. Ces drainages successifs vont former des chemins complexes se propageant à travers le réseau, et drainant l'eau dans tous ces pores désaturés afin d'y équilibrer les pressions capillaires (cf. Chapitre 1) jusqu'à la surface libre, tant que ces films d'eau existent. Ce mécanisme est très différent de celui homogène observé dans le réseau monoporeux de micropores, mais les deux mécanismes permettent de maintenir un régime de séchage à vitesse constante.

6.3.3.2 – Séchage du matériau biporeux à larges pores connectés

Chapitre 6 – Séchage des matériaux poreux

Dans le cas d'un matériau biporeux possédant également un réseau connecté de pores larges entremêlé et connecté avec le réseau microporeux, l'évaporation se passe alors de façon similaire à celle ayant lieu dans le réseau de macropores seul (cf. Figure 6-12). L'amplitude du pic des temps de relaxation T_2 des pores larges chute, mais le temps de relaxation moyen ne baisse que très peu durant le séchage. La contraction observée dans l'insert est très faible dans ce matériau. En effet, le réseau de LP n'a pas besoin de se contracter pour chasser l'eau, qui se fait uniquement pousser par l'air qui progresse de pores en pores. Le réseau SP n'occupe qu'un faible volume, comme dans le cas du matériau biporeux à pores empilés ($n = 0,72$), et a peu d'influence sur la contraction du matériau, mais permet de stocker plus de liquide qui sera évaporé durant la fin de la CRP et durant la FRP.

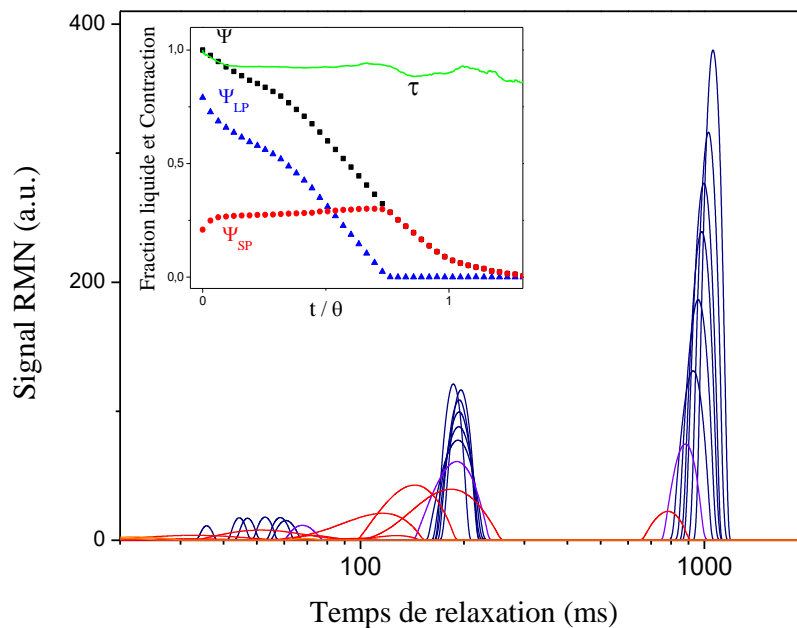


Figure 6-12 : Séchage d'un matériau biporeux connecté. Distribution des temps de relaxation T_2 (toutes les 25 minutes) durant le séchage. L'insert présente Fraction totale de liquide (noir), fraction de liquide dans les petits pores (rouge) et grands pores (bleu).

Dans cette structure, l'eau drainée vient d'abord des grands pores, comme pour les biporeux dispersés. Pourtant, la faible diminution de la distribution en T_2 amène aux mêmes conclusions qu'avec le réseau macroporeux LP, d'un séchage non-homogène mais plutôt de proche en proche dans les grands pores, bloqué à chaque connexion. Nous pouvons également remarquer que la fraction liquide Ψ_{SP} dans les pores fins augmente durant le séchage des pores larges. Le signal des films d'eau restant dans ces pores larges présentait dans le cas de la matrice LP un temps de relaxation équivalent à celui de l'eau dans la matrice SP. L'augmentation de Ψ_{SP} est donc induite par l'apparition de ces films durant la désaturation graduelle des pores larges.

Cette fois, l'eau peut même se transférer dans le réseau de pores larges par les films d'eau présents sur les parois des pores larges, et également par le réseau microporeux.

Chapitre 6 – Séchage des matériaux poreux

Nos mesures correspondent à une distribution spatiale « instantanée » et ne permet pas de répondre à cette question sur la dynamique du drainage.

6.3.4 – Conclusions

Le séchage dans ces matériaux mono- ou biporeux a démontré plusieurs mécanismes distincts selon la structure, et qui peuvent se combiner. Ces mécanismes ont pu être expliqués par l'utilisation jumelée de plusieurs mesures lors du séchage : La contraction du matériau suivie par caméra simultanément à la désaturation globale par gravimétrie ont été analysé en parallèle du suivi des fractions liquides dans chaque niveau de porosité par relaxation RMN ^1H . La RMN à bas champ est ici un outil bien adapté au suivi du séchage de l'eau dans ces matériaux, séparant efficacement ces différentes populations d'eau, avec un suivi présentant un intervalle de temps court vis-à-vis de la vitesse de séchage. Les différentes structures poreuses présentent une vitesse d'évaporation en 2 étapes, comme présentée par les modèles connus (cf. Chapitre 1), démarrant par une CRP, et se finalisant pour les dernières traces d'eau (environ 10 %) par une FRP.

Les séchages des deux matrices monoporeuses présentent tous deux une vitesse de séchage constante, mais pourtant avec des mécanismes de désaturation très différents, qui ne sont pas induits par la taille des pores mais par la différence structurelle des réseaux. Avec un réseau de pore fin homogène, l'eau est d'abord globalement drainée entraînant une contraction de la matrice, avant la pénétration de l'air. Lorsque les pores sont séparés par des connexions de faible taille, les pores se retrouvent vidés les uns après les autres.

Dans le cas des matériaux biporeux, lorsque les pores larges ne forment pas un réseau connecté (ou ne sont même pas présents), le séchage durant la CRP est observé comme ayant deux mécanismes distincts, qui s'enchainent parfaitement. La vitesse de séchage étant maintenu par le drainage vers la surface libre. Durant la 1^{ère} étape, une contraction de la structure (en simultanément des grands pores dispersés et de la matrice microporeuse) compense en majorité la perte d'eau dans le milieu poreux. Ensuite, lorsque les grands pores et la matrice ne peuvent plus se contracter, une désaturation homogène se poursuit par cette matrice, et le matériau regagne une partie de son élasticité, car des ménisques d'eau de haute pression capillaire disparaissent. De fines couches d'eau pourraient être encore présentes dans les grands pores, mais le signal serait superposé à celui des pores fins. Enfin, lorsque le matériau est hautement appauvri en liquide, le séchage entre en FRP et la matrice microporeuse se contracte de nouveau, en fonction de son ratio volumique n .

Lorsque les pores larges forment un réseau connecté, alors l'eau peut en être chassée grâce à l'air pénétrant dans ce réseau. La contraction est alors bien moindre. Le séchage n'est plus homogène dans l'échantillon, car le drainage de l'eau se fait de proche en proche, car le saut de pression nécessaire pour envahir le pore suivant dépend des

Chapitre 6 – Séchage des matériaux poreux

connexions de faibles tailles entre ces pores, et doit être dépassé après chaque rééquilibrage.

Enfin, l'élasticité du matériau, dont l'impact était faible durant l'imbibition de matériaux pré-gonflés, a été observée ici. Les pressions capillaires mises en jeu durant le drainage de l'eau vers les surfaces libres sont suffisantes pour déformer la matrice poro-élastique du réseau microporeux. Afin de ne pas être gêné durant l'imbibition par la prise en compte du gonflement, un séchage homogène sous vide, ne présentant donc pas les mêmes pressions capillaires, est préférable avant d'imbiber ces derniers, afin de moins les déformer et de conserver leur dimension.

6.4–Bibliographie

- Faure, P.F., Rodts, S., 2008. Proton NMR relaxation as a probe for setting cement pastes. *Magn. Reson. Imaging* 26, 1183–1196. <https://doi.org/10.1016/j.mri.2008.01.026>
- Provencher, S.W., 1982. A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations. *Comput. Phys. Commun.* 27, 213–227. [https://doi.org/10.1016/0010-4655\(82\)90173-4](https://doi.org/10.1016/0010-4655(82)90173-4)
- Whittall, K.P., MacKay, A.L., 1989. Quantitative interpretation of NMR relaxation data. *J. Magn. Reson.* 1969 84, 134–152. [https://doi.org/10.1016/0022-2364\(89\)90011-5](https://doi.org/10.1016/0022-2364(89)90011-5)

Conclusion générale

Les différentes matrices mono- et biporeuses ont été caractérisées et leur structure est bien comprise, sauf pour les fines coques entourant les pores larges par cette méthode de synthèse, mais dont l'impact sur les transferts de fluide ont été négligés. La perméabilité mesurée de ces échantillons est assez variable pour un même type d'échantillon, sans que l'on ait obtenu d'explication nette. Dans le cas des matrices microporeuses, nous n'avons pas identifié de paramètres pour parfaitement contrôler cette perméabilité, malgré une taille de pores homogène et une valeur moyenne proche de la prédiction par le modèle de Kozeny-Carman.

Les mécanismes d'imbibition spontanée au sein de ces différentes structures à double porosité sont très différents en fonction de la structure. L'ascension capillaire au sein de la matrice microporeuse (réseau SP) est en excellent accord le modèle de Lucas-Washburn avec différents liquides, saturant le matériau sous un front d'ascension uniforme, cela sur une hauteur attendue de plusieurs mètres qui n'a pas pu être observée. Cependant, l'ajout de pores larges dispersés au sein de cette matrice ne modifie pas les mécanismes d'imbibition. L'eau progresse au sein de la structure microporeuse, ne pénétrant que faiblement dans les grands pores, qui emprisonnent alors de larges quantités d'air dans le matériau. Celui-ci est alors de moins en moins saturé avec l'augmentation du volume poreux occupé par les pores larges non-connectés.

Lorsque les macropores larges forment un réseau connecté (réseau LP), la perméabilité tout comme l'imbibition d'un matériau biporeux sont alors influencées par la forme du réseau de grands pores et également par l'homogénéité des connexions dans ce réseau LP. Dans le cas d'empilements de pores sphériques avec de larges connexions, le front d'ascension observé est très rapide à travers le réseau LP, et drainé horizontalement dans la paroi poreuse SP, qui s'imbibe alors bien plus rapidement par cette synergie qu'isolée. Dans notre cas, la diminution de débit par drainage du réseau LP par les parois est négligeable vu le faible volume de la matrice poreuse, et l'ascension globale est bien décrite par le modèle de Lucas-Washburn en considérant uniquement ce réseau LP. Les résultats obtenus ont cependant mis en exergue la présence de défauts de connexion dans ce réseau de pores sphériques issus des conditions de frittage des agents porogènes.

Dans le cas de pores larges cubiques, souvent connectés par des faces et présentant donc des changements très abrupts d'orientation des parois, l'imbibition est limitée par ces connexions. Si l'imbibition avec un liquide parfaitement mouillant comme l'huile est à nouveau prédite par les modèles usuels, l'utilisation d'un fluide de plus faible mouillabilité comme l'eau change ce comportement. Lorsque le réseau macroporeux est seul, la progression du front d'eau d'un pore à son voisin est dominée par un temps de blocage, pouvant être très long selon la forme de la connexion. Le front est alors irrégulier au travers du matériau, et très lent malgré la taille des pores. L'ajout d'un réseau poreux dans les parois entre ces macropores apporte alors un effet de synergie entre les deux réseaux

Conclusion

poreux, qui réduit grandement, voire supprime, ces temps de blocage. La matrice microporeuse s'imbibe rapidement depuis les pores larges saturés les plus proches, elle sature la paroi avant l'arrivée du front dans les pores larges. Ce phénomène fait alors apparaître un double front durant l'ascension, permettant à l'eau de franchir ces connexions abruptes avec une vitesse d'ascension capillaire élevée. Ce double front ne s'agrandit qu'à l'approche de la hauteur limite d'ascension dans les grands pores, ici d'une dizaine de centimètres.

Des études avec des structures biporeuses différentes permettraient de compléter ce travail, comme la présence de réseaux de pores larges connectés mais de proportion volumique bien plus faible, qui amènerait à un impact plus important de la porosité fine durant l'imbibition ou la perméabilité.

Enfin, l'utilisation de la RMN à bas champ, jumelée au suivi de la contraction, était idéale pour comprendre les mécanismes du séchage, en distinguant les populations d'eau au sein des différentes tailles de pores saturées en eau. Dans toutes ces structures, la vitesse de séchage est constante jusqu'à l'évaporation d'environ 90% du volume initial d'eau, mais le séchage est très différent en fonction de la forme et l'organisation des pores. Dans le cas de la matrice microporeuse seule, l'évaporation de l'eau en surface provoque une compression de la matrice poro-élastique, induite par l'augmentation de la pression capillaire au sein du matériau quand l'eau est drainée vers la surface. Cette compression finie par s'arrêter et le drainage de l'eau vers la surface libre est compensé par la pénétration de doigts d'air au sein de la structure. Avec l'ajout de pores larges, isolés entre eux, au sein de cette matrice, nous remarquons que ces pores larges se contractent tous de façon homogène afin de compenser le drainage de l'eau vers la surface; puis la pénétration d'air par les parois s'enchaîne lorsque les pores larges sont presque vides. Plus le volume poreux occupé par ces pores est élevé, moins la matrice microporeuse se contractera en parallèle de la vidange des grands pores. Dans l'autre cas, lorsque les grands pores (ici les pores cubiques) sont connectés, entre eux, par des connexions de taille très inférieure à la dimension du pore, le séchage n'est plus homogène et aucune contraction n'intervient dans le matériau. Le drainage de l'eau se fait de proche en proche dans les grands pores, et ces drainages successifs vont former des chemins complexes se propageant à travers le réseau. Malgré la désaturation inhomogène du milieu, la vitesse de ce séchage est maintenue constante par la présence de films d'eau en surface des grands pores, connectant l'eau chassée vers la surface libre où le séchage s'effectue. Ces films d'eau interviennent jusqu'à la vidange de tous les pores larges connectés, et un front sec n'apparaît qu'alors.

L'étude des transferts de fluide au sein de ces structures à double porosité a mis en évidence l'importance de la forme et du nombre des connexions dans le réseau de pores larges sur la dynamique d'imbibition ainsi que les synergies entre les niveaux de pores. Étudier spécifiquement ces connexions par d'autres méthodes de frittage permettrait d'optimiser les transferts liquides selon les besoins. De plus, afin de pouvoir perfectionner les qualités des matériaux de construction (comme le ciment aéré ou le

béton de chanvre), les propriétés mécaniques, et les transferts thermiques et acoustiques au sein de ces différentes structures à double porosité contrôlée doivent également être étudiées avec l'aide de matériaux modèles.

Annexes

Annexe 1 : Modèle d'ascension du front capillaire

Comme proposé dans le chapitre 5 (cf. 5.1.3.3), le suivi de l'ascension verticale du front d'imbibition dans le réseau de pores larges LP sphériques est proposé ici pour la mise en contact du matériau avec le liquide, lorsque le drainage par la matrice microporeuse SP s'effectue horizontalement sur toute la hauteur h du front (voir Figure 5-21).

Pour rappel, la pénétration de l'eau dans chaque milieu isolé se fait selon l'équation de Washburn tel que $h_i(t) = \sqrt{\alpha_i t}$ (voir Eq. 5-8) avec le coefficient $\alpha_i = \frac{2\sigma k_i}{\mu R_i}$ avec R_i le rayon de courbure dans la matrice i (prenant en compte l'angle de contact). Un temps caractéristique T de pénétration dans le milieu SP à partir du milieu LP pour atteindre la profondeur moyenne H_{SP} est déterminé comme $T = H_{SP}^2 / \alpha_{SP}$. Pendant ce temps caractéristique, le liquide pénètre rapidement dans la direction principale (jusqu'à une hauteur $h_0 = \sqrt{\alpha_{LP} T} = H_{SP} \sqrt{\alpha_{LP} / \alpha_{SP}}$) mais envahit aussi progressivement le milieu SP horizontalement. Une fois cette hauteur atteinte, le drainage sera interrompu sur une partie de la paroi entre les deux niveaux de porosité. Nous allons donc présenter un modèle expliquant l'ascension du front pour $t < T$, i.e. $h < h_0$.

Dans un premier temps, considérons que le milieu LP est envahi au même rythme que s'il était seul à s'imbiber, à une vitesse V . Ensuite, nous ferons une correction sur le débit qui est diminué par le drainage. Le liquide est supposé pénétrer les micropores à partir du réseau LP, uniquement de façon transversale. On néglige donc la propagation verticale du liquide dans la matrice SP à partir des couches inférieures. On peut considérer cette approximation raisonnable dans ce régime à partir du moment où $\alpha_{LP} > \alpha_{SP}$ durant ce 1^{er} régime.

Dans ces conditions on a $\frac{\sigma}{H_{SP} R_{SP}} = \frac{\mu}{k_{SP}} v(x, t)$ selon l'équation de Darcy dans la matrice SP à la hauteur x , avec $v(x, t)$ la vitesse moyenne d'écoulement transversal dans le milieu SP. La conservation de la masse dans une couche d'épaisseur dx dans le réseau LP d'épaisseur H_{LP} implique que $(V(x) - V(x + dx))H_{LP} = v(x)dx$, soit

$$\frac{dV}{dx} = -v(x)/H_{LP}$$

Posons $\psi = \frac{H_{SP}}{H_{LP}}$, représentant l'importance de la fraction de porosité SP sur la fraction de porosité LP. Si $\psi < 1$, il y a moins de matrice SP et donc moins de drainage. Des équations ci-dessus, on déduit l'équation différentielle régissant la pression dans le réseau de pores larges connectés :

$$\frac{d^2 p}{dx^2} - \beta = 0$$

avec $\beta = (k_{SP}/k_{LP})(\sigma\psi/R_{SP}H_{SP}^2)$. En prenant en compte les conditions aux limites ($p(0) = p_0$ et $p(h) = p_0 - \sigma/R_{LP}$), la solution est alors entre 0 et h

$$p(x) = p_0 - \frac{\beta x^2}{2} + x \left(\frac{\sigma}{hR_{LP}} + \frac{\beta h}{2} \right)$$

En reportant cette pression dans la loi de Darcy pour le réseau de macropores, on trouve la vitesse $V(x) = \frac{k_{LP}}{\mu} \frac{dp}{dx}(x)$, dont on peut écrire les valeurs aux bornes (0 et h). Commençons par $V(h)$:

$$V(h) = \frac{k_{LP}}{\mu} \left(\frac{\sigma}{hR_{LP}} - \frac{\beta h}{2} \right) = \frac{dh}{dt}$$

Cette équation décrit la montée dans le milieu LP. Elle s'écrit aussi $h \frac{dh}{dt} = \frac{\alpha_{LP}}{2} - \frac{\psi \alpha_{SP}}{4H^2} h^2$ et qui se résout en :

$$h(t) = H_{SP} \sqrt{\frac{2\alpha_{LP}}{\psi\alpha_{SP}} \left(1 - \exp\left(-\frac{\psi\alpha_{SP}}{2H_{SP}^2} t\right) \right)}$$

Pour des temps courts, ou plus généralement pour des valeurs de $\alpha_{SP} t$ suffisamment faibles, le milieu 2 n'a pas eu le temps de s'imbiber, on retrouve alors $h(t) = \sqrt{\alpha_{LP} t}$ comme prévu par le modèle de Washburn sans fuites. Pour des temps longs la hauteur tend vers une valeur constante, mais ce résultat qui n'a pas de sens reflète les limites de validité du modèle. Rappelons que l'hypothèse de départ était $t < T = \frac{H_{SP}^2}{\alpha_{SP}}$. Ensuite, avec le front en position h , on peut écrire la vitesse dans les macropores en $x = 0$: $V(0)$:

$$V(0) = \frac{k_{LP}}{\mu} \left(\frac{\sigma}{hR_{LP}} + \frac{\beta h}{2} \right) = \frac{\psi}{\rho H_{SP}} \frac{dm}{dt}$$

Cela permet alors d'obtenir la quantité de liquide (par unité de profondeur, en 2D) ayant pénétré dans le système en fonction du temps :

$$m(t) = \frac{\rho H_{SP}}{\psi} \int_0^t \frac{\alpha_{LP} \left(1 - \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{\psi\alpha_{SP}}{2H_{SP}^2} t\right) \right)}{H_{SP} \sqrt{\frac{2\alpha_{LP}}{\psi\alpha_{SP}} \left(1 - \exp\left(-\frac{\psi\alpha_{SP}}{2H_{SP}^2} t\right) \right)}} dt$$

Sans aucune donnée de gain de masse durant ces temps très court, moins de 20 ms après la mise en contact dans notre cas, l'étude de cette fonction complexe s'est arrêté ici. Elle pourrait être appliquée dans le cas d'autres matériaux, avec des pores de taille bien inférieure (de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres), une absorption plus lente (fluide peu mouillant) et un faible taux de pores larges.

Annexe 2 : Analyse des spectres RMN ^{13}C , ^1H et ATR-IRFT du méthacrylate d'eugényle synthétisé

L'analyse des spectres RMN et ATR-IRFT du méthacrylate d'eugényle synthétisé au laboratoire nous a apporté les informations suivantes

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) 6,97 (1H, d, $J = 7,9$ Hz, H_{ar}), 6,82-6,74 (2H, m, H_{ar}), 6,35 (1H, s, H), 5,97 (1H, ddt, $J = 16,8, 10,1$ & $6,7$ Hz, H), 5,77-5,71 (1H, m, H), 5,15-5,04 (2H, m, H), 3,81 (3H, s, $\text{CH}_3\text{-O-}$), 3,39 (2H, d, $J = 6,7$ Hz, $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 2,07 (CH_3 , R).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : δ (ppm) 165,69 (C=O), 151,12 ($\text{C}_{\text{ar}}^{\text{IV}}$), 138,97 ($\text{C}_{\text{ar}}^{\text{IV}}$), 138,27 ($\text{C}_{\text{ar}}^{\text{IV}}$), 137,23 (CH=CH_2), 135,79 ($\text{CH}_2=\text{C-CH}_3$), 137,15 ($\text{CH}_2\text{C-CH}_3$), 122,66 (CH_{ar}), 120,79 (CH_{ar}), 116,21 (CH=CH_2), 112,91 (CH_{ar}), 55,99 ($\text{CH}_3\text{-O-Ph}$), 40,21 ($\text{CH}_2\text{-Ph}$), 18,60 ($\text{CH}_3\text{-C=CH}_2$).

ATR-FTIR (cm^{-1}): 1726 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1638 ($\nu_{\text{C=C}}$), 1600-1508-1462 ($\nu_{\text{C=C}_{\text{aromatique}}}$), 1415-1380 ($\delta_{\text{C=C}}$), 856 & 806 ($\delta_{\text{CH}_{\text{aromatique}}}$), 1200 & 1130 ($\nu_{\text{C=O}_{\text{methylarylether}}}$), 1265 & 1035 ($\nu_{\text{C-O}_{\text{arylester}}}$).