

**THESE**

présentée à

**L'UNIVERSITE BORDEAUX 1**

ECOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES

**par Olivier LEPINE**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

SPECIALITE : POLYMERES

**Elaboration de nouveaux matériaux polymères microcellulaires**

---

**Application à la filtration d'aérosols**

Soutenue le 06 Décembre 2006

Après avis de :

Mme Odile Fichet, Professeur à l'Université de Cergy-Pontoise  
M. Dominique Thomas, Professeur à l'Université Henri Poincaré-Nancy 1

Rapporteur  
Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. Michel Dumon, Professeur à l'IUT Bordeaux 1  
Mme Odile Fichet, Professeur à l'Université de Cergy-Pontoise  
M. Dominique Thomas, Professeur à l'Université Henri Poincaré-Nancy 1  
Mme Valérie Héroguez, Directrice de Recherche à l'ENSCP-Bordeaux 1  
M. Patrick Contal, Maître de Conférences à l'Université Henri Poincaré-Nancy 1  
M. Hervé Deleuze, Maître de Conférences à l'Université Bordeaux 1

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Directeur de thèse

Membre invité :

M. Marc Birot, Chargé de Recherche à l'Université Bordeaux 1

*L'intelligence, c'est la chose la mieux répartie chez les hommes, parce que, quoiqu'il en soit pourvu, il a toujours l'impression d'en avoir assez, vu que c'est avec ça qu'il juge.*

Descarte

A mes parents

A mon frère

A toute ma famille

A Marie Laurence

Aux personnes de bonne volonté disparues trop tôt

## *Remerciements*

---

Le présent mémoire résulte des trois années de doctorat qui se sont déroulées au sein du Groupe Matériaux du Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique de l'Université Bordeaux 1 (UMR CNRS 5802) sous la direction du Dr Hervé Deleuze, Maître de Conférences à l'Université Bordeaux 1.

Je tiens à lui dédier mes premiers remerciements et à lui exprimer toute ma gratitude pour m'avoir accepté dans son équipe pendant ces trois années de thèse. Il a su aiguiller judicieusement ces recherches tout en me laissant une grande autonomie à la paillassette. L'expérience ainsi acquise sous son encadrement constituera, à n'en point douter, un atout de choix pour la suite de ma carrière professionnelle.

A ces remerciements, je souhaite associer Monsieur Marc Birot, Chargé de Recherche, pour sa grande disponibilité et son aide permanente, tant au point de vue expérimental qu'au niveau de la mise en forme des résultats obtenus.

Je tiens également à remercier Monsieur Michel Dumon, Professeur à l'IUT Bordeaux 1, pour avoir accepté de présider mon jury de thèse ainsi que Madame Odile Fichet, Professeur à l'Université de Cergy-Pontoise, et Monsieur Dominique Thomas, Professeur à l'Université Henri Poincaré-Nancy 1, pour avoir accepté la tâche de rapporteurs et ce malgré la diversité des domaines impliqués dans ce sujet. Mes remerciements vont également à Madame Valérie Héroguez, Directrice de Recherche à l'Université Bordeaux 1, pour être gentiment venue composer ce jury et pour avoir accepté le rôle de rapporteur de soutenance, et Monsieur Patrick Contal, Maître de Conférences à l'Université Henri Poincaré-Nancy 1, pour m'avoir accueilli à Nancy et pour avoir pris le temps de m'enseigner quelques bases de la filtration.

Je remercie ainsi l'ensemble des membres du jury pour le soin avec lequel ils ont examiné ce manuscrit et pour la pertinence de leurs remarques et commentaires.

Je souhaite également dire un très grand merci à l'ensemble des membres du groupe Matériaux, présent et passé, et au-delà aux personnes du Laboratoire qui ont fortement contribué au fait que ces trois années à Bordeaux se soient aussi bien déroulées, tant d'un point de vue scientifique qu'en terme d'ambiance. Merci pour leur aide, leur attention et pour m'avoir supporté (ou bien est-ce l'inverse avec certaines personnes ?!)...

Quoi que l'on en dise, une bonne ambiance dans un groupe concourt à l'efficacité au travail de chacun de ses membres.

## *Remerciements*

---

Merci à Gilles pour avoir participé à la bonne tenue orthographique de ce manuscrit et pour ses interrogations toujours très pertinentes.

Enfin, je terminerai par remercier mes parents et mon frère pour m'avoir soutenu et encouragé, bien au-delà de ces trois années de thèse. Ils ont par conséquent pris part à la bonne réalisation de cette thèse.

Un énorme merci à Marie Laurence pour avoir toujours été là et pour m'avoir soutenu tout au long de ces trois ans. Elle a ainsi contribué de façon non négligeable à la bonne réalisation du présent manuscrit en me supportant au cours de la dernière phase, plus difficile, de la rédaction. Merci beaucoup...

# **TABLE DES MATIERES**

|  |           |
|--|-----------|
| <b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>   | <b>1</b>  |
| <b>CHAPITRE I : GENERALITES FILTRATION ET MILIEUX POREUX .....</b>                                 | <b>7</b>  |
| <b>I-) POLLUTION - INTRODUCTION A LA FILTRATION.....</b>   | <b>9</b>  |
| <b>I-1) La pollution atmosphérique .....</b>   | <b>9</b>  |
| <b>I-2) Les particules atmosphériques, les aérosols .....</b>                                      | <b>11</b> |
| <i>a) Définition .....</i>   | <i>11</i> |
| <i>b) Classification des aérosols .....</i>  | <i>11</i> |
| <i>c) Origine .....</i>  | <i>12</i> |
| <b>I-3) Effets de la pollution sur la santé - Cas particulier de la pollution particulaire ...</b> | <b>13</b> |
| <b>I-4) Maîtrise de la pollution.....</b>  | <b>15</b> |
| <b>II-) LA FILTRATION DES AEROSOLS.....</b>  | <b>16</b> |
| <b>II-1) Principe de la filtration .....</b>   | <b>17</b> |
| <i>a) Perte de charge .....</i>  | <i>17</i> |
| <i>b) Efficacité .....</i>   | <i>17</i> |
| <i>c) Mécanismes de filtration des particules.....</i>   | <i>18</i> |
| <b>II-2) Géométrie des différents supports filtrants .....</b>                                     | <b>21</b> |
| <i>a) Les filtres fibreux .....</i>  | <i>22</i> |
| <i>b) Les lits granulaires .....</i>   | <i>23</i> |
| <i>c) Les membranes poreuses.....</i>  | <i>23</i> |
| <i>d) Les mousses.....</i>   | <i>24</i> |
| <b>II-3) Formulations des filtres .....</b>  | <b>24</b> |
| <b>II-4) Conclusions .....</b>   | <b>25</b> |
| <b>III-) MATERIAUX MICROCELLULAIRES.....</b>   | <b>25</b> |
| <b>IV-) LES EMULSIONS .....</b>  | <b>29</b> |
| <b>IV-1) Définition.....</b>   | <b>29</b> |
| <b>IV-2) Stabilité des émulsions .....</b>   | <b>29</b> |
| <i>a) Rôle de l'agent tensioactif .....</i>  | <i>30</i> |
| <i>b) Causes du vieillissement des émulsions.....</i>  | <i>33</i> |
| <b>IV-3) Classification des émulsions .....</b>  | <b>34</b> |
| <b>IV-4) Applications des émulsions.....</b>   | <b>35</b> |
| <b>V-) LES MATERIAUX DERIVES D'EMULSIONS.....</b>  | <b>36</b> |
| <b>V-1) Définition d'une émulsion inverse hautement concentrée .....</b>                           | <b>36</b> |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>V-2) Elaboration d'une émulsion HIPE</b> .....  | <b>36</b> |
| <b>V-3) Structure d'une émulsion inverse concentrée</b> .....  | <b>36</b> |
| <b>V-4) Stabilité d'une émulsion concentrée polymérisable</b> .....  | <b>38</b> |
| <i>a) Influence du tensioactif</i> .....   | 38        |
| <i>b) Influence de l'addition de sels dans la phase dispersée</i> .....  | 39        |
| <i>c) Influence de la nature de la phase continue</i> .....  | 40        |
| <i>d) Influence de la température</i> .....  | 40        |
| <b>V-5) Matériaux polyHIPEs</b> .....  | <b>41</b> |
| <i>a) Généralités</i> .....  | 41        |
| <i>b) Intérêt des polyHIPEs</i> .....  | 43        |
| <i>c) Applications des polyHIPEs</i> .....   | 43        |
| <b>VI-) OBJECTIF</b> .....   | <b>46</b> |
| <hr/>  |           |
| <b>CHAPITRE II : ELABORATION DE MATERIAUX MICROCELLULAIRES A</b>   |           |
| <b>BASE DE POLYURETHANE</b> .....  | <b>47</b> |
| <b>I-) GENERALITES</b> .....   | <b>49</b> |
| <b>I-1) Structure des polyuréthanes</b> .....  | <b>49</b> |
| <b>I-2) Propriétés des polyuréthanes</b> .....   | <b>51</b> |
| <b>I-3) Contribution à la synthèse de polyHIPEs</b> .....  | <b>52</b> |
| <b>II-) PREPARATION DE POLYHIPES DE POLYURETHANE</b> .....   | <b>55</b> |
| <b>II-1) Composants de l'émulsion</b> .....  | <b>55</b> |
| <i>a) Phase continue</i> .....   | 55        |
| <i>b) Phase dispersée</i> .....  | 58        |
| <b>II-2) Synthèse de polyHIPEs</b> .....   | <b>58</b> |
| <i>a) Formation de l'émulsion</i> .....  | 58        |
| <i>b) Polymérisation de l'émulsion et traitements du polymère</i> .....  | 59        |
| <b>II-3) PolyHIPEs purement polyurethanes</b> .....  | <b>62</b> |
| <i>a) Influence de la composition de la phase continue sur la stabilité de l'émulsion</i><br><i>concentrée</i> ..... | 62        |
| <i>b) Elaboration et caractérisation des matériaux issus des émulsions PU</i> .....                                  | 64        |
| <i>c) Intérêt et limite des formulations polyuréthane</i> .....  | 66        |
| <b>III-) RESEAUX INTERPENETRES DE POLY(STYRENE/DVB) ET</b>   |           |
| <b>POLYURETHANE (PS-PU)</b> .....  | <b>67</b> |



|  |           |
|--|-----------|
| <b>III-1) Préparation d'IPNs PS-PU</b> .....   | <b>67</b> |
| <i>a) Choix des composants de l'émulsion</i> .....   | 69        |
| <i>b) Choix du « système d'amorçage »</i> .....  | 69        |
| <b>III-2) Analyses des données expérimentales relatives à la synthèse des émulsions concentrées précurseurs d'IPNs P(S/DVB)-PU</b> ..... | <b>70</b> |
| <i>a) Analyse des résultats de porosimétrie par intrusion de mercure</i> .....   | 71        |
| <i>b) Analyse en microscopie électronique à balayage</i> .....   | 73        |
| <i>c) Analyse de la surface spécifique</i> .....   | 75        |
| <i>d) Rendement de polymérisation et analyse élémentaire</i> .....   | 75        |
| <b>III-3) Intérêt et limite de l'interpénétration des réseaux PS et PU</b> .....   | <b>77</b> |
| <b>IV-) IPNS INTERCONNECTES DE PS-PU</b> .....   | <b>78</b> |
| <b>IV-1) Préparation des IPNs interconnectés</b> .....   | <b>78</b> |
| <b>IV-2) Analyses des résultats expérimentaux concernant la synthèse de polyHIPES IPNs PS-PU interconnectés</b> .....                    | <b>79</b> |
| <i>a) Analyse en porosimétrie par intrusion de mercure</i> .....   | 80        |
| <i>b) Analyse en microscopie électronique à balayage</i> .....   | 81        |
| <i>c) Analyse de la surface spécifique</i> .....   | 82        |
| <i>d) Rendement de polymérisation et analyse élémentaire</i> .....   | 83        |
| <b>IV-3) Intérêt et limite des IPNs interconnectés PS-PU</b> .....   | <b>83</b> |
| <b>V-) COMPARAISON ENTRE IPNS P(S/DVB)-PU NON CONNECTES ET INTERCONNECTES</b> .....  | <b>84</b> |
| <b>V-1) Comparaison structurale</b> .....  | <b>84</b> |
| <b>V-2) Analyse mécanique</b> .....  | <b>85</b> |
| <i>a) Influence de l'incorporation de polyuréthane</i> .....   | 86        |
| <i>b) Influence de la composition en P(S/DVB)</i> .....  | 87        |
| <i>c) Influence de la densité de greffage</i> .....  | 87        |
| <b>V-3) Corrélation formulation-propriétés</b> .....   | <b>87</b> |
| <b>VI-) ETUDE DE LA POTENTIALITE DE FILTRATION D'AEROSOLS SUBMICRONIQUES SUR DES SUPPORTS POLYMERES DE TYPE MICROCELLULAIRE</b> .....    | <b>88</b> |
| <b>VI-1) Transposition des théories de filtration aux milieux poreux</b> .....   | <b>88</b> |
| <b>VI-2) Méthodologie de test des filtres</b> .....  | <b>90</b> |
| <b>VI-3) Analyse des données expérimentales</b> .....  | <b>91</b> |
| <i>a) Détermination de la perméabilité des filtres polyHIPES</i> .....   | 92        |

---

|   |            |
|---|------------|
| <i>b) Etude de l'efficacité de filtration des matériaux microcellulaires.....</i>                         | 95         |
| <b>VI-4) Intérêt et limite des matériaux microcellulaires PS-PU en tant que filtres à particules.....</b> | <b>100</b> |
| <b>VII-) CONCLUSION .....</b>   | <b>101</b> |

---

**CHAPITRE III : CONDITIONS D'EMULSIFICATION ET MORPHOLOGIE DES EMULSIONS INVERSES CONCENTREES .....** 103

**I-) EVOLUTION DU SYSTEME D'EMULSIFICATION .....** 105

**II-) INFLUENCE DES CONDITIONS D'EMULSIFICATION SUR LA STRUCTURE POREUSE DES MATERIAUX POLYMERES.....** 106

**II-1) Influence de la fréquence de cisaillement (de la vitesse de translation) .....** 107

*a) Etude par microscopie électronique à balayage.....* 107

*b) Etude par porosimétrie par intrusion de mercure .....* 109

*c) Etude par adsorption d'azote.....* 110

**II-2) Influence de la durée de cisaillement .....** 111

*a) Etude par microscopie électronique .....* 112

*b) Etude par porosimétrie par intrusion de mercure .....* 113

*c) Etude en adsorption d'azote.....* 114

**II-3) Conclusions sur l'influence des conditions d'émulsification sur la structure poreuse.....** 114

**III-) INFLUENCE DE LA STRUCTURE POREUSE SUR LES PROPRIETES MECANIQUES .....** 116

**III-1) Généralités .....** 117

**III-2) Analyses mécaniques .....** 119

**IV-) CONCLUSION.....** 121

---

**CHAPITRE IV : ELABORATION DE NANOCOMPOSITES MICROCELLULAIRES .....** 123

**I-) GENERALITES.....** 125

**I-1) La matrice .....** 126

**I-2) Le renfort .....** 127

**I-3) Matériaux à renforts de taille nanométrique .....** 127

---

|  |            |
|--|------------|
| a) Structure des argiles .....   | 128        |
| b) Structure-propriétés des nanocomposites.....                                      | 130        |
| <b>II-) NANOCOMPOSITES MICROCELLULAIRES A MORPHOLOGIE POLYHIPE</b>                   |            |
| <b>A BASE DE POLY(STYRENE/DVB).....</b>  | <b>131</b> |
| <b>II-1) Modification de l'argile .....</b>  | <b>131</b> |
| a) Données bibliographiques .....  | 131        |
| b) Synthèse du chlorure de (vinylbenzyl)diméthylodécylammonium (VDAC) .....          | 133        |
| c) Fonctionnalisation de la montmorillonite par échange de cations .....             | 133        |
| d) Mise en évidence de l'échange de cations .....                                    | 134        |
| e) Conclusion.....   | 137        |
| <b>II-2) Elaboration de nanocomposites de type polyHIPEs.....</b>                    | <b>137</b> |
| a) Analyse structurale des polyHIPEs .....   | 138        |
| b) Analyse des propriétés mécaniques des matériaux.....                              | 143        |
| c) Conclusions .....   | 145        |
| <b>III-) HOMOGENEISATION DE LA DISPERSION D'ARGILE AU SEIN DE LA</b>                 |            |
| <b>MATRICE ORGANIQUE .....</b>   | <b>146</b> |
| <b>III-1) Elaboration des nanocomposites .....</b>                                   | <b>146</b> |
| <b>III-2) Analyse structurale .....</b>  | <b>147</b> |
| a) Caractérisation de la structure poreuse .....                                     | 147        |
| b) Caractérisation de la dispersion de l'argile au sein de la matrice polymère ..... | 149        |
| <b>III-3) Analyse des propriétés mécaniques des matériaux.....</b>                   | <b>154</b> |
| a) Comparaison des courbes $\sigma = f(\epsilon)$ .....                              | 154        |
| b) Détermination et comparaison des modules d'Young .....                            | 155        |
| c) Analyse des écarts-types sur les valeurs du module d'Young.....                   | 158        |
| d) Conclusion .....  | 159        |
| <b>III-4) Analyse thermique .....</b>  | <b>159</b> |
| <b>IV-) CONCLUSION.....</b>  | <b>161</b> |
| <hr/>  |            |
| <b>CHAPITRE V : ELABORATION DE MATERIAUX STRATIFIES .....</b>                        | <b>163</b> |
| <b>I-) GENERALITES SUR LES REVETEMENTS.....</b>                                      | <b>165</b> |
| <b>I-1) Imprégnation d'une phase liquide.....</b>                                    | <b>166</b> |
| <b>I-2) Imprégnation d'une phase vapeur.....</b>                                     | <b>167</b> |
| <b>I-3) Cas particulier de l'imprégnation par l'alcool furfurylique.....</b>         | <b>168</b> |

---

|   |            |
|---|------------|
| <b>II-) IMPREGNATION D'ALCOOL FURFURYLIQUE DANS UNE STRUCTURE DE TYPE POLYHIPE .....</b>                | <b>170</b> |
| <b>II-1) Méthodologie.....</b>  | <b>170</b> |
| <b>II-2) Etude préliminaire.....</b>  | <b>172</b> |
| <b>II-3) Etablissement d'une cinétique d'imprégnation .....</b>   | <b>173</b> |
| <i>a) Protocole d'imprégnation.....</i>   | <i>173</i> |
| <i>b) Résultats expérimentaux .....</i>   | <i>174</i> |
| <b>II-4) Influence des paramètres expérimentaux .....</b>   | <b>176</b> |
| <i>a) Rôle de l'acide p-toluène sulfonique.....</i>   | <i>176</i> |
| <i>b) Influence de la concentration en catalyseur .....</i>   | <i>177</i> |
| <i>c) Influence de la durée d'imprégnation de l'APTS.....</i>   | <i>183</i> |
| <i>d) Conclusion quant à l'effet des paramètres expérimentaux.....</i>                                  | <i>185</i> |
| <b>II-5) Caractérisation de la couche de polyalcool .....</b>   | <b>185</b> |
| <i>a) Variation de l'épaisseur de la couche avec la durée d'imprégnation.....</i>                       | <i>186</i> |
| <i>b) Etude de l'homogénéité de la couche de PAF .....</i>  | <i>187</i> |
| <b>II-6) Analyse mécanique des matériaux microcellulaires imprégnés d'alcool polyfurfurylique .....</b> | <b>190</b> |
| <i>a) Protocole expérimental.....</i>   | <i>190</i> |
| <i>b) Résultats expérimentaux .....</i>   | <i>191</i> |
| <b>III-) CONCLUSION .....</b>   | <b>193</b> |
| <hr/>   |            |
| <b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....</b>   | <b>195</b> |
| <br>  |            |
| <b>PARTIE EXPERIMENTALE .....</b>   | <b>203</b> |
| <br>  |            |
| <b>I-) INSTRUMENTATION .....</b>  | <b>205</b> |
| <b>I-1) Analyses structurales .....</b>   | <b>205</b> |
| <b>I-2) Analyses des propriétés des matériaux .....</b>   | <b>206</b> |
| <b>II-) SYNTHESE.....</b>   | <b>206</b> |
| <b>II-1) Préparation de polyHIPEs styrène/divinylbenzène.....</b>                                       | <b>206</b> |
| <b>II-2) Préparation de polyHIPEs poly(styrène-co-divinylbenzène)-polyuréthane .....</b>                | <b>207</b> |
| <b>II-3) Préparation de polyHIPEs nanocomposites.....</b>   | <b>207</b> |
| <i>a) Synthèse de l'agent intercalant chlorure de (vinylbenzyl)diméthylododécylammonium (VDAC).....</i> | <i>207</i> |

|   |            |
|---|------------|
| <i>b) Modification de l'argile .....</i>  | <i>208</i> |
| <i>c) Dosage des ions chlorure par la méthode de Mohr.....</i>                    | <i>208</i> |
| <i>d) Préparation des nanocomposites microcellulaires.....</i>                    | <i>208</i> |
| <b>II-4) Imprégnation de polyHIPES par l'alcool furfurylique .....</b>            | <b>209</b> |
| <b>ANNEXE .....</b>   | <b>211</b> |
| <b>I-) PROCÉDES D'ÉMULSIFICATION.....</b>   | <b>213</b> |
| <b>I-1) Procédés de production des émulsions .....</b>                            | <b>213</b> |
| <i>a) Disperseurs mécaniques .....</i>  | <i>213</i> |
| <i>b) Moulins colloïdaux.....</i>   | <i>213</i> |
| <i>c) Mélangeurs statiques .....</i>  | <i>214</i> |
| <i>d) Homogénéiseurs à ultrasons.....</i>   | <i>215</i> |
| <i>e) Homogénéiseurs sous haute pression .....</i>                                | <i>215</i> |
| <b>I-2) Conditions d'émulsification et structure de l'émulsion produite .....</b> | <b>216</b> |
| <b>II-) METHODES D'ELABORATION DES EMULSIONS INVERSEES</b>                        |            |
| <b>CONCENTREES .....</b>  | <b>217</b> |
| <b>II-1) Disperseurs mécaniques.....</b>  | <b>218</b> |
| <b>II-2) Mélangeurs statiques.....</b>  | <b>218</b> |
| <b>II-3) Emulsification au pousse-seringue .....</b>                              | <b>218</b> |
| <b>II-4) Conclusion : choix du procédé d'émulsification .....</b>                 | <b>219</b> |
| <b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>   | <b>221</b> |

# **NOMENCLATURES**

**Chapitre I : GENERALITES**

|                 |   |
|-----------------|---|
| HEPA            | High Efficiency Particulate Air   |
| HIPE            | Emulsion inverse hautement concentrée<br>( <i>High Internal Phase Emulsion</i> )            |
| HLB             | Balance hydrophile-hydrophobe d'un tensioactif<br>( <i>Hydrophilic-Lypophilic Balance</i> ) |
| Igépal CO-210   | Ether de poly(oxyéthylène) nonylphénol (tensioactif)  |
| PGPR 90         | Polyglycérol de polyricinoléate (tensioactif)   |
| PM <sub>x</sub> | Classe de particules dont le diamètre aérodynamique est inférieur à x<br>µm                 |
| Span 20         | Monolaurate de sorbitane (tensioactif)  |
| Span 80         | Monooléate de sorbitane (tensioactif)   |
| THE             | Très Haute Efficacité   |
| $\rho$          | Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )   |
| $\rho_s$        | Masse volumique du squelette (g.cm <sup>-3</sup> )  |
| ATG             | Analyses thermogravimétrique  |
| MEB             | Microscopie électronique à balayage   |
| MET             | Microscopie électronique à transmission   |
| $T_{pic}$       | Température au maximum du pic de dégradation  |

**CHAPITRE II**

|                       |  |
|-----------------------|--|
| C <sub>4</sub> -Diol  | Butane-1,4-diol  |
| C <sub>12</sub> -Diol | Dodécane-1,12-diol   |
| CycloHex-Diol         | Cyclohexane-1,4-diméthanol   |
| DBTDL                 | Dilaurate de dibutylétain : catalyseur de polycondensation                   |
| Desmodur N3400        | Biuret de diisocyanate d'hexaméthylène                                       |
| IPN                   | Réseaux interpénétrés ( <i>InterPenetrated Networks</i> ) non interconnectés |
| IPNc                  | Réseaux interpénétrés et interconnectés                                      |
| PS                    | Polystyrène (réseau de styrène-divinylbenzène)                               |
| PTFE                  | Poly(tétrafluoroéthylène) ou Téflon  |
| PU                    | Polyuréthane   |
| Tolonate HDT L.V.     | Biuret de diisocyanate d'isophorone  |
| $\varepsilon$         | Déformation (%)  |
| $\phi_y$              | Diamètre de y (y = pores, mésopores, cellules,...)                           |
| $\sigma$              | Contrainte (MPa)   |
| $E_c$                 | Module d'Young déterminé par analyse mécanique en compression                |
| $B$                   | Perméabilité du filtre (m <sup>2</sup> )                                     |
| $CE$                  | Coefficient d'épuration du filtre  |
| $E$                   | Rendement de collection du filtre (%)  |
| $P$                   | Perméance du filtre  |
| $Q_v$                 | Débit volumique de fluide (m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )                 |
| $R_t$                 | Force de résistance à l'écoulement du fluide (m <sup>-1</sup> )              |
| $T$                   | Température (K)  |
| $U_m$                 | Vitesse du fluide en fût vide (m.s <sup>-1</sup> )                           |
| $Z$                   | Epaisseur du filtre (m)  |

|            |  |
|------------|--|
| $\Delta P$ | Perte de charge : différence de pression de fluide avant et après le filtre (Pa) |
| $\Omega$   | Section du filtre (m)  |
| $\mu g$    | Viscosité dynamique du fluide (Pa.s <sup>-1</sup> )                              |

### **CHAPITRE III**

|       |   |
|-------|---|
| $N_p$ | Nombre de passage de l'émulsion en formation d'une seringue à l'autre |
| $f_p$ | Fréquence de cisaillement (Np.min <sup>-1</sup> )                     |

### **CHAPITRE IV**

|                    |  |
|--------------------|--|
| DMDA               | Diméthyl dodécylamine  |
| MMT                | Montmorillonite  |
| MMT <sub>Na</sub>  | Montmorillonite native, non modifiée, à cations sodium   |
| MMT <sub>VDA</sub> | Montmorillonite modifiée, à cations (vinylbenzyl)diméthyl dodécylammonium                                  |
| PS-M <sub>z</sub>  | Nanocomposite à matrice PS et à montmorillonite de type z  |
| VBC                | 4-chlorométhylstyrène  |
| VDAC               | Chlorure de (vinylbenzyl)diméthyl dodécylammonium  |
| $d$                | Distance entre deux plan de réticulation, entre deux feuillets   |
| $\theta$           | Angle entre les faisceaux incidents et diffractés au cours des expériences de diffraction des rayons X (°) |

### **CHAPITRE V**

|           |  |
|-----------|--|
| AF        | Alcool furfurylique  |
| APTS      | Acide <i>para</i> -toluène sulfonique                        |
| PAF       | Polymère de l'alcool furfurylique ou alcool polyfurfurylique |
| PS-PAF    | Matrice PS recouverte de PAF                                 |
| $e_{PAF}$ | Épaisseur de la couche d'alcool polyfurfurylique             |



# **INTRODUCTION GENERALE**



L'apparition et le développement de la vie sur Terre repose sur un équilibre très précis et très fragile entre un grand nombre de paramètres. L'un de ces paramètres-clés repose sur l'existence d'une atmosphère de composition adéquate, du moins au moment de sa formation. Depuis, sa composition a fortement été modifiée du fait de phénomènes naturels (éruption volcanique, érosion des sols, pollens,...) mais plus généralement, et dans des proportions beaucoup plus importantes, de facteurs issus de l'activité humaine (consommation d'énergie croissante, développement de l'industrie et des transport,...).

La maîtrise des phénomènes de pollution est devenue de nos jours une préoccupation majeure de la part d'un grand nombre de pays et résulte d'une prise de conscience des effets dus à ces polluants sur les organismes de la planète. La dangerosité des polluants, notamment particulaires, ne fait plus aucun doute. L'effet des particules solides sur la santé dépend de différents paramètres dont le plus important est leur taille. En effet, plus les polluants sont petits, plus ils sont susceptibles de pénétrer profondément dans le système respiratoire des organismes et y provoquer des réactions inflammatoires qui peuvent conduire jusqu'à la mort. Les particules solides de diamètre inférieur à 10  $\mu\text{m}$  constituent ainsi les sources de pollution les plus dangereuses, loin devant l'ozone.

La recherche dans le domaine de la dépollution des milieux connaît un essor croissant, encouragée par des réglementations de plus en plus strictes. Les méthodes de lutte contre la pollution sont nombreuses et variées : ainsi, toute une variété de matériaux filtrants a été mise au point afin de limiter les rejets de polluants liés à l'activité humaine. Le processus de filtration des particules est complexe et résulte de l'intervention de différents mécanismes de capture simultanément. L'efficacité de chacun de ces mécanismes n'est pas homogène pour tous les diamètres de particules. Les filtres commerciaux actuels permettent de retenir les particules les plus volumineuses, de forte masse, mais pas des particules de taille submicronique qui sont pourtant reconnues comme étant les plus dangereuses pour l'organisme.

Un matériau polymère original, développé initialement par Unilever et appelé polyHIPE, est l'objet d'intenses recherches au sein de notre laboratoire. Ce matériau hautement poreux présente une structure constituée de cellules, de dimensions de l'ordre du micron, interconnectées par des trous, ou pores. Cette structure particulière a été mise à profit dans une large gamme d'applications (supports catalytiques, absorbants, synthèse supportée,...) mais pas pour des procédés de séparation.

Dans le cadre de l'ACI 2003 Non pollution-Dépollution relative à la filtration des aérosols submicroniques sur couche filtrante, nous avons envisagé d'utiliser de tels matériaux en tant que filtres à particules : les cellules assureraient le passage du flux d'air au travers du matériau et les pores constitueraient l'unité filtrante en retenant les particules. L'intérêt de cette approche repose sur la possibilité de contrôler aisément la structure poreuse des matériaux, ce qui permettrait d'élaborer des filtres spécifiques pour une application donnée.

Les matériaux microcellulaires les plus couramment décrits dans la littérature sont obtenus à partir d'un système de monomères à base de styrène et divinylbenzène. Une telle formulation conduit généralement à des matériaux relativement fragiles et friables, ce qui constitue un inconvénient en vue d'applications en tant que filtres. La problématique de ce sujet a donc été d'améliorer, avant toute chose, la tenue mécanique des matériaux afin qu'ils puissent résister aux conditions des tests en filtration.

Dans le premier chapitre de ce travail, les bases nécessaires à la compréhension du sujet sont présentées. L'origine et les différents types de polluants sont ainsi rapidement abordés en se focalisant plus précisément sur les particules solides et les moyens disponibles actuellement pour les isoler. Nous introduisons par la suite les matériaux polymères microcellulaires en détaillant ce que sont les émulsions, et notamment les émulsions inverses.

La première voie d'amélioration des propriétés mécaniques des matériaux microcellulaires est ensuite détaillée dans le chapitre II. Pour cela, nous avons envisagé de modifier la formulation du matériau, et donc de l'émulsion, en remplaçant un réseau rigide de poly(styrène-co-divinylbenzène) par un réseau élastomère polyuréthane. La combinaison de ces deux réseaux a également été considérée afin de moduler les propriétés des matériaux résultant de cette association. Les premiers essais de filtration de particules de carbone sur des filtres à base de polyuréthane ont ensuite été menés.

Dans le chapitre III, nous avons tenté de moduler la structure poreuse, en termes d'homogénéité et de diamètres de cellules et de pores, en modifiant les conditions d'élaboration des émulsions. L'effet de ces changements de structure sur les propriétés mécaniques a été étudié.

Les modifications de structure apportées au chapitre III ont été mises à profit dans le chapitre IV pour élaborer des matériaux renforcés par des charges à base d'argile de taille nanométrique. L'effet de l'ajout de montmorillonite sur la structure microcellulaire et sur les propriétés des matériaux a été étudié en fonction d'un certain nombre de paramètres (nature et fraction de renfort utilisé, méthode de dispersion de l'argile,...).

Une troisième voie d'amélioration des propriétés mécaniques des matériaux microcellulaires ait l'objet du chapitre V. Après la modification de la formulation (chapitre II) et de l'ajout de charge (chapitre IV), nous avons essayé de préparer des matériaux de type stratifiés en déposant sur une matrice poreuse de polystyrène une couche de polymère plus résistant mécaniquement. Le polymère considéré est de l'alcool polyfurfurylique.

Nous concluons ce mémoire en rappelant les principaux résultats obtenus au cours de cette étude et en proposant quelques perspectives quant à la poursuite de ce travail et ses applications potentielles.



**CHAPITRE I :**  
**GENERALITES**  
**FILTRATION ET MILIEUX POREUX**





## **I-) POLLUTION - INTRODUCTION A LA FILTRATION**

L'air, élément fondamental et indispensable pour les êtres vivants, est consommé à raison de 15-20 m<sup>3</sup> par jour par notre organisme. Il est constitué d'un ensemble de composants (gaz et particules) dont la nature et la concentration sont telles qu'ils permettent le développement de la vie (**Tableau 1**).

**Tableau 1 : Composition de l'air sec<sup>[1]</sup>**

|                | <i>Gaz constituant</i>                  | <i>Concentration volumique (%)</i> |
|----------------|---|------------------------------------|
| Gaz principaux | Diazote (N <sub>2</sub> )               | 78,09                              |
|                | Dioxygène (O <sub>2</sub> )             | 20,95                              |
|                | Argon (Ar)                              | 0,93                               |
|                | Anhydride carbonique (CO <sub>2</sub> ) | 0,035                              |
| Gaz traces     | Néon (Ne)                               | 1,8.10 <sup>-3</sup>               |
|                | Hélium (He)                             | 5,24.10 <sup>-4</sup>              |
|                | Méthane (CH <sub>4</sub> )              | 1,7.10 <sup>-4</sup>               |
|                | Krypton (Kr)                            | 1,0.10 <sup>-4</sup>               |
|                | Dihydrogène (H <sub>2</sub> )           | 5,0.10 <sup>-5</sup>               |
|                | Xénon (Xe)                              | 8,0.10 <sup>-6</sup>               |
|                | Ozone (O <sub>3</sub> )                 | 1,0.10 <sup>-6</sup>               |
|                | Oxyde nitreux (N <sub>2</sub> O)        | 3,1.10 <sup>-8</sup>               |
| Radon (Rn)     | 6,0.10 <sup>-18</sup>                   |                                    |

L'air constitue un milieu en perpétuelle évolution du fait de la transformation de ses composants induite par les conditions météorologiques, les flux atmosphériques et les réactions chimiques. L'atmosphère terrestre a ainsi fortement évolué depuis la formation de notre planète sous l'action de phénomènes naturels astronomiques, géologiques et biologiques jusqu'à sa composition actuelle. Toutefois, il s'agit d'un équilibre très fragile qui peut être altéré à la faveur de phénomènes de pollution.

### **I-1) La pollution atmosphérique**

La pollution atmosphérique a été définie en 1967 par le Conseil de l'Europe comme résultant de « *la présence de substances étrangères dans l'air ou d'une variation importante dans les proportions de ses composants, susceptibles, compte tenu des connaissances scientifiques du moments, de provoquer un effet nocif, de créer une nuisance ou une*

**gêne** » [2]. Elle provient donc de la présence d'impuretés indésirables dans l'atmosphère ou, plus généralement, de modifications des proportions des différentes espèces la constituant. Cette « altération » de composition a deux origines possibles : des modifications importantes de l'équilibre climatique peuvent être provoquées par des événements d'origine naturelle (éruptions volcaniques, collisions météoritiques,...) ; toutefois, la première source d'altération de la composition de l'atmosphère terrestre, et ce généralement de façon plus rapide et en des proportions plus importantes que les sources naturelles précédentes, est l'œuvre de l'homme.

L'homme rejette dans l'air des quantités croissantes de composés chimiques nocifs pour sa santé et son environnement dans des proportions telles que la qualité de l'air, résultant d'un équilibre complexe entre les apports de polluants et les phénomènes de dispersion et de transformation dans l'environnement, se dégrade de plus en plus.

La pollution de l'air résulte d'un ensemble de facteurs dont les plus aggravants sont majoritairement d'origine humaine : croissance de la consommation d'énergie, développement des industries (extractives, métallurgiques et chimiques), de la circulation routière et aérienne, de l'incinération des ordures ménagères, des déchets industriels, des techniques de culture sur brûlis,... ; la production et la consommation de l'énergie restent les facteurs prépondérants.

Dans les grandes villes, la majeure partie de cette pollution (70-80 %) a pour origine le trafic routier (benzène dans les carburants, rejets de monoxyde de carbone, d'oxydes d'azote, d'hydrocarbures volatils et de particules)[3]. Le développement de l'industrie et l'accroissement de l'utilisation de composés chimiques dans un certain nombre de produits jouent également un rôle dans l'émission de particules, de gaz et de microorganismes.

Il est possible de distinguer deux types de polluants. Les polluants dits primaires correspondent à toutes les espèces qui sont produites directement par les sources de pollutions (exemples : industries, automobiles,...). Il s'agit principalement de gaz (oxydes de carbone, de soufre, d'azote) auxquels viennent s'ajouter des particules solides issues de processus de combustion incomplète (transports,...) ou d'origine naturelle (pollens, poussières dues à l'érosion des sols ou à l'activité volcanique). Les polluants primaires peuvent, une fois arrivés dans l'atmosphère, interagir les uns avec les autres par réactions chimiques, avec d'autres composants de l'atmosphère ou sous l'action de la chaleur et des rayonnements solaires. Les produits de ces réactions constituent les polluants dits secondaires qui, même à forte dilution dans l'air, sont particulièrement toxiques.

## I-2) Les particules atmosphériques, les aérosols

### a) Définition

Les polluants atmosphériques peuvent être à l'état gazeux mais également solides ou liquides. Différentes dénominations sont employées pour différencier ces polluants, principalement sur la base de leur diamètre, ou du moins du diamètre de la sphère de même comportement aérodynamique (**Figure 1**). Ce diamètre aérodynamique, ou taille particulaire dans le cas de polluants solides, influence sur les propriétés de ces polluants dans l'air et sur les écosystèmes.

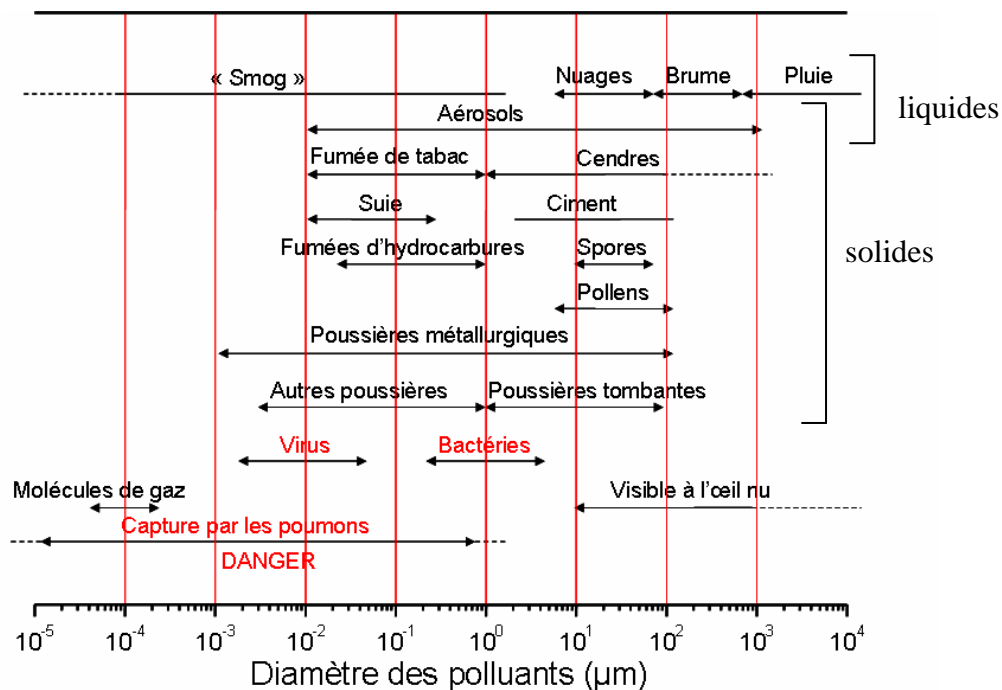


Figure 1 : Granulométrie de polluants atmosphériques<sup>[4]</sup>

Un aérosol est défini comme étant une suspension dans un gaz de particules solides ou liquides dont le diamètre aérodynamique est inférieur à 100 micromètres et dont la vitesse de sédimentation est au plus égale à 0,25 m.s<sup>-1</sup> dans les conditions normales : les particules sont considérées comme insédimentables. On distingue ainsi les aérosols secs, à base de particules solides, des aérosols humides constitués par une suspension de gouttelettes. Le brouillard, la fumée ou les nuages sont des exemples typiques d'aérosols « naturels ».

### b) Classification des aérosols

Les différentes « classes » de particules composant les aérosols sont discriminées par leur diamètre aérodynamique sous la notation PM<sub>x</sub>, où PM signifie « Particulate Matter » que

l'on pourrait traduire par « contenu en particule » et  $x$  correspond au diamètre maximum, en micromètres, des particules de la classe considérée.

Les très grosses particules de diamètre supérieur à  $10\ \mu\text{m}$  sont éliminées très rapidement de l'atmosphère du fait de leur masse élevée et ne présentent, en conséquence, pratiquement aucun danger pour la santé. Ceci n'est malheureusement pas le cas pour tous les aérosols. Ainsi, deux familles de particules sont couramment distinguées des autres en raison de leur potentielle nocivité.

Les grosses particules appelées  $\text{PM}_{10}$ , de diamètre aérodynamique inférieur à  $10\ \mu\text{m}$ , sont issues de la dégradation de fragments plus gros (altération atmosphérique, mécanique ou par dissolution). Les  $\text{PM}_{10}$  influent sur la modification de la physico-chimie de l'atmosphère du fait de leur activité catalytique et favorisent le transport des polluants gazeux qui s'absorbent et s'adsorbent sur ces particules. En raison de leur masse relativement importante, elles tendent à disparaître rapidement de l'air ambiant après leur émission (sédimentation, influence des précipitations,...). C'est le cas des particules routières (usure de la chaussée, des pneumatiques, des freins, supports des catalyseurs de pots d'échappement,...), des cendres volantes (combustion du charbon, du fioul lourd,...), des fibres d'amiante,...

Les particules plus fines de diamètre inférieur à  $2,5\ \mu\text{m}$ , ou  $\text{PM}_{2,5}$ , sont beaucoup plus légères et peuvent, par conséquent, parcourir de grandes distances sous l'action des vents. De masse négligeable, leur quantification reste difficile à obtenir. Toutefois, il a pu être établi qu'elles se composaient essentiellement de suie de carbone, dont la première origine est le trafic routier, ou du moins toute source de combustion incomplète. Des composés organiques comme les HAP, substances mutagènes et cancérigènes, des particules de soufre,... font également partie de cette catégorie.

### ***c) Origine***

Ces particules solides résultent généralement de l'association de substances et d'agrégats très variés : l'origine, la granulométrie et la composition chimique de ces précurseurs de particules variant avec le temps et l'environnement. Le nombre de configurations différentes possibles est très élevé, rendant difficile la détermination de la composition exacte en particules dans l'atmosphère. Les sulfates et le carbone constituent les éléments principaux, « indispensables », des particules, auxquels viennent s'ajouter les poussières issues de l'érosion ou d'activités volcaniques, les pollens, les résidus de combustion incomplète et ceux issus de l'activité industrielle.

Les particules de l'air ont donc deux origines : naturelle et anthropogène. Bien que l'apport naturel soit très largement supérieur à l'apport humain, le problème est que les apports dus à l'activité humaine se trouvent en fait concentrés sur des zones géographiques beaucoup plus restreintes<sup>[5]</sup>.

### **I-3) Effets de la pollution sur la santé - Cas particulier de la pollution particulaire**

La pollution de l'air a un effet néfaste sur l'environnement et le climat mais également sur notre santé. Les effets de cette pollution sur l'homme sont maintenant clairement mis en évidence<sup>[6-9]</sup>. Ainsi, une étude récente de 2002 menée en France, Suisse et Autriche a révélé que la pollution de l'air était la cause d'environ 6 % des décès, soit environ 40000 personnes par an dont 30000 en France<sup>[6]</sup>.

Il s'avère toutefois que les effets de la pollution atmosphérique sur la santé décrits dans une grande partie des études sont en fait « atténués » par les méthodes d'analyse employées. Ainsi, la plupart des études sont réalisées sur des périodes d'analyse relativement courtes, généralement sur quelques jours après l'évènement de pollution, conduisant à des résultats moins alarmistes que ceux de l'étude précédemment citée.

En effet, les pathologies rencontrées ne sont généralement pas liées à l'exposition à des doses élevées de polluants mais relève plutôt d'une toxicité chronique en rapport avec des expositions faibles mais répétées.

Le programme européen CAFE (Cleaner Air For Europe) définissant les futures normes européennes en terme de pollution atmosphérique a mis en évidence que les polluants les plus dangereux étaient les particules fines, PM<sub>10</sub> et PM<sub>2,5</sub>, prépondérantes devant l'ozone : dans l'Europe des 25 en 2000, quelques 21000 décès sont associés à l'ozone alors que 288000 morts prématurées sont liées à la pollution particulaire<sup>[10,11]</sup>. Une relation directe entre les niveaux de PM dans l'atmosphère et la santé a été mise en évidence et se caractérise par une augmentation de la mortalité en présence d'un taux de particules en suspension de l'ordre de 1000 µg.m<sup>-3</sup>, une aggravation des bronchites à des taux de 250-500 µg.m<sup>-3</sup> et de légères, mais réversibles, modifications de la fonction pulmonaire chez les enfants à partir de taux de PM de 200-420 µg.m<sup>-3</sup><sup>[12]</sup>.

L'effet des particules sur la santé est fonction de leur concentration dans l'air, leur composition moléculaire et chimique, leur pH, leur solubilité. Le paramètre le plus important

concerne leur taille puisque c'est elle qui va conditionner la « profondeur » de pénétration des particules à l'intérieur notamment du système respiratoire.

Ainsi, les très grosses particules, classiquement de diamètre aérodynamique supérieur à 10  $\mu\text{m}$ , ne présentent pas de danger particulier pour la santé étant donné que, du fait de leur grande taille, elles ne pénètrent pas dans le système respiratoire.

Les  $\text{PM}_{10}$  sont généralement « assimilées » par digestion : elles se déposent sur les muqueuses de l'oropharynx et sont par la suite dégluties. Elles peuvent également pénétrer dans les poumons induisant, à court terme, des effets néfastes sur le système respiratoire et cardiovasculaire (inflammation,...) auxquels s'associe l'accroissement de la prise de médicaments, de l'hospitalisation et de la mortalité (exemple : cancer de l'amiante).

Les particules sont d'autant plus dangereuses pour la santé qu'elles sont petites. C'est ainsi que les  $\text{PM}_{2,5}$  constituent les polluants les plus agressifs car pénétrant profondément dans le système respiratoire (trachée, bronches jusqu'aux alvéoles pulmonaires). Plus les particules sont petites, plus elles vont pénétrer profondément et s'accumuler, plus l'inflammation résultante des voies respiratoires sera importante. Les concentrations importantes en  $\text{PM}_{2,5}$  dans l'atmosphère accroissent les risques de problèmes cardiovasculaires et respiratoires (asthmes, allergies,...), induisant une augmentation de la mortalité. L'étude des effets de la pollution particulaire effectuée par Pope et coll.<sup>[9]</sup> a révélé qu'une augmentation de la concentration en  $\text{PM}_{2,5}$  dans l'air de 10  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  induit, à long terme, un accroissement des risques de mortalité, notamment due aux maladies cardiovasculaires et au cancer du poumon. Les auteurs ont également démontré l'influence de facteurs accroissant les risques (indice de masse corporelle, consommation de tabac, d'alcool,...), auxquels peuvent également s'ajouter des facteurs génétiques propres aux personnes malades. Cependant, le type et la concentration d'éléments allergènes dans l'air, associés à l'amélioration de l'hygiène et de la santé publique, sont également considérés comme accroissant la prédisposition des personnes à développer des allergies et autres affections respiratoires<sup>[13]</sup>.

Il est intéressant de noter également que des taux de pollution de l'air très importants sont enregistrés à l'intérieur des habitations (exemple en **Tableau 2**). Dans les pays en développement, des polluants néfastes pour la santé sont rejetés au sein des habitations du fait de la combustion plus ou moins efficace de combustibles solides (bois, charbon, résidus agricoles,...), associée à une ventilation insuffisante. Au final, près d'un milliard de personnes sont régulièrement exposées, dans des locaux clos (habitations, lieux de travail,...), à des

niveaux excessifs de pollution qui peuvent être jusqu'à 100 fois supérieurs aux normes définies par l'Organisation Mondiale de la Santé<sup>[14]</sup>.

**Tableau 2 : Concentration en formaldéhyde dans différents environnements**

| <i>Environnement</i> | <i>[Formaldéhyde]<br/>(<math>\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</i> |
|----------------------|--|
| Air extérieur        | 1-20   |
| Air intérieur        | Sans fumeur<br>Avec fumeur   |
|                      | 30-60<br>50-350  |
| Fumée de tabac       | 60000-130000   |

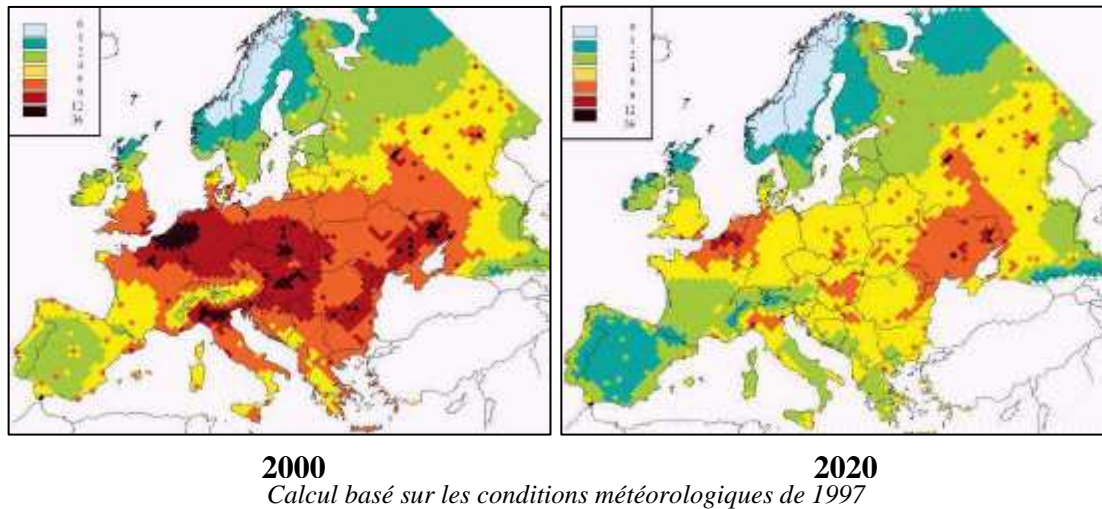
#### **I-4) Maîtrise de la pollution**

La maîtrise des phénomènes de pollution, notamment ceux liés à l'activité de l'homme, est devenue de nos jours une préoccupation majeure de la part d'un grand nombre de pays et résulte d'une prise de conscience des effets à plus ou moins long terme de ces polluants sur la planète et les organismes qui la peuplent. Les programmes d'étude et surtout ceux définissant les normes de pollution se sont ainsi multipliés : protocoles de Kyoto (décembre 1997) et de Göteborg (1999), Programme National de Réduction des Emissions de Polluants Atmosphériques (France, 2001) <sup>[15]</sup>, projet européen PEOPLE (Population Exposure to Air Pollutants in Europe, 2002)<sup>[16]</sup>,...

En France, la loi Lepage sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie du 30 décembre 1996 définit des moyens de prévention, de surveillance, de réduction ou de suppression des pollutions de l'air en commençant par définir la notion de « pollution atmosphérique » de la façon suivante : « **Art 2. - Constitue une pollution atmosphérique au sens de la présente loi l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives excessives.** »<sup>[17]</sup>.

Le programme CAFE est un programme européen lancé en 2001 définissant les futures normes en matière de pollution atmosphérique dont, dans le cas qui nous intéresse, les normes concernant les émissions de particules PM, notamment PM<sub>2,5</sub><sup>[10]</sup>. Le programme

prévoit ainsi, sous condition de l'application des normes CAFE, une amélioration notable de l'espérance de vie sur une période de 20 ans (**Figure 2**) [11].



**Figure 2 : Evolution de la diminution de l'espérance de vie attribuée aux PM<sub>2,5</sub> d'origine anthropiques (prévisions du programme CAFE)**

Les études de pollution ont démontré que le développement de systèmes de combustion et de rétention des polluants plus efficaces a permis de réduire une grande partie des émissions d'éléments polluants.

Il convient toutefois de considérer ces résultats avec beaucoup de précautions. En effet, la quantification des polluants, exprimée majoritairement en masse, tend à biaiser les analyses : la rétention des particules les plus grosses induit un effet plus marqué sur la masse totale retenue que dans le cas des polluants les plus petits. En conséquence, les études de pollution peuvent conduire à des résultats beaucoup moins alarmistes que ne l'est la réalité.

La dangerosité des polluants, notamment particulaires, ne fait donc aujourd'hui plus aucun doute. Les méthodes de lutte contre la pollution sont nombreuses et variées. Les techniques de filtration sont ainsi largement répandues et utilisées contre une large gamme de polluants.

## **II-) LA FILTRATION DES AEROSOLS**

La filtration de l'air, et des aérosols en général, représente une préoccupation importante de nos jours et par conséquent l'élaboration de systèmes assurant cette filtration



connaît un essor croissant et fait l'objet de nombreuses recherches et développements. Ainsi, la vente des filtres à air croît à raison de 8 % par an depuis environ 4 ans, soit un peu moins de 1,3 milliard de dollars en 2003 et 6,2 milliards de dollars attendus en 2007<sup>[18]</sup>.

## **II-1) Principe de la filtration**

La filtration des aérosols consiste à séparer les particules du fluide ou gaz vecteur dans lequel elles sont en suspension en leur opposant un matériau filtrant. Ce dernier doit présenter une certaine porosité afin de permettre le passage du gaz vecteur au travers du filtre avec le minimum de perturbations, tout en retenant les particules solides. Idéalement, le flux du gaz vecteur ne doit être modifié ni en direction ni en intensité et les particules retenues uniquement à la surface du filtre.

L'objectif principal pour les équipes de recherche travaillant sur l'élaboration de filtres est d'obtenir des matériaux présentant les meilleures caractéristiques possibles en vue de l'amélioration de la capture des particules, qu'elles soient solides ou liquides, et donc une efficacité de filtration accrue.

La performance d'un filtre se caractérise par deux paramètres : sa perte de charge et son efficacité. Ces deux caractéristiques sont globalement liées à la nature et la composition du filtre.

### **a) Perte de charge**

La perte de charge se définit comme la différence de pression existant entre les compartiments situés en amont et en aval du filtre **(1)**.

$$(1) \Delta P = P_{\text{amont}} - P_{\text{aval}}$$

La modification de pression provient de la présence du filtre qui tend à s'opposer au passage du flux de gaz vecteur de l'aérosol, ou du moins à le ralentir. Les composants du matériau (fibres, sphères,...) créent une force  $R_t$  de résistance à l'écoulement de l'air de viscosité dynamique  $\mu_g$  au travers du filtre de surface  $S$ . La relation **(2)** exprime cette résistance en fonction de la perte de charge et du débit volumique d'air circulant  $Q$  :

$$(2) R_t = \frac{\Delta P \cdot S}{Q \cdot \mu_g} \text{ en m}^{-1}$$

### **b) Efficacité**

L'efficacité d'un filtre traduit sa capacité à retenir les particules. Elle peut se définir de différentes manières :

- ◆ Rendement de collection  $E = \frac{[particules]_{amont} - [particules]_{aval}}{[particules]_{amont}} \times 100$
- ◆ Perméance  $P = \frac{[particules]_{aval}}{[particules]_{amont}}$ , c'est-à-dire correspondant à la proportion de particules étant capables de traverser le filtre, d'où  $P=1-E$ .
- ◆ Coefficient d'épuration  $CE = \frac{[particules]_{amont}}{[particules]_{aval}} = \frac{1}{P}$

Le paramètre-clé contrôlant l'efficacité d'un filtre à retenir une classe de particules est sa porosité intrinsèque, c'est-à-dire la dimension des espaces libres, qui doit être telle qu'elle permette la circulation de l'air au travers du support tout en retenant les particules. La nature des composants du filtre joue également un rôle important.

A partir de ces considérations, les différents filtres peuvent être classés en fonction de leur efficacité. Historiquement, le test d'efficacité était réalisé avec un aérosol dioctylphthalate (DOP) car ce dernier est bon marché et le test est assez aisé à mettre en place. Des tests réalisés par l'institut Triangle aux Etats-Unis ont montré que la quantité de DOP réémise par un filtre à très haute efficacité HEPA (High Efficiency Particulate Air) n'est pas différente de la quantité de DOP naturellement présente dans l'atmosphère. Ainsi, d'après la norme américaine, un filtre est dit Très Haute Efficacité (THE) lorsque son rendement de collection pour l'aérosol DOP de diamètre égal à 0,3  $\mu\text{m}$  est d'au moins 99,97 %. Aujourd'hui, d'autres types d'aérosols peuvent être utilisés en lieu et place du DOP, en raison notamment de rumeurs concernant le caractère cancérigène de ce composé.

### **c) Mécanismes de filtration des particules**

Le mécanisme de capture des particules par un filtre se révèle être très complexe car résultant très généralement de plusieurs phénomènes intervenant simultanément. La nature et l'intensité de ces différents phénomènes sont fonction, d'une part de paramètres liés directement à la nature de la particule à capturer (principalement son diamètre et sa masse volumique) et, d'autre part, des conditions de filtration (vitesse de filtration, taille des fibres et des sphères, température,...).

#### **$\alpha$ ) Généralités<sup>[19]</sup>**

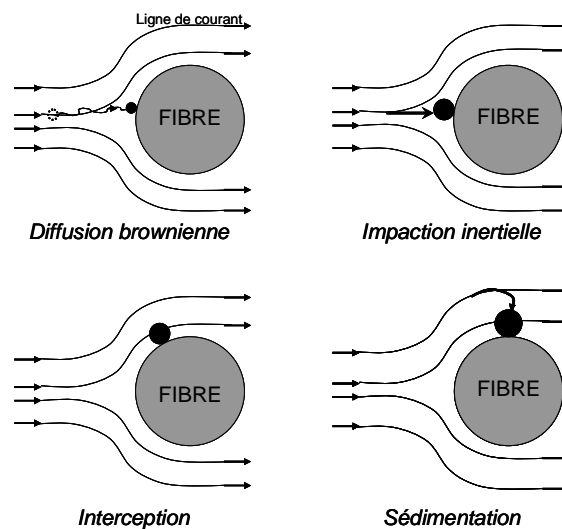
Le processus de capture des particules peut être décomposé en différents mécanismes, majoritairement corrélés à la dimension des particules à isoler.

Le ***tamissage de surface*** se traduit par le dépôt en surface du filtre des particules du fait de leur diamètre supérieur à la dimension des pores. A l'inverse, si leur diamètre est inférieur aux pores de surface, les particules peuvent pénétrer à l'intérieur du filtre où elle pourront éventuellement retrouver sur leur route des pores de diamètre inférieur à celui des particules : on parle alors de ***tamissage en profondeur***.

La capture de particules plus petites que la dimension des pores s'effectue également par l'intervention d'un mélange complexe de mécanismes physiques, définis ci-après, qui concourent à amener les impuretés en contact avec le matériau filtrant. On parle alors de ***filtration en profondeur***. Les particules s'accumulent à la surface du filtre créant ainsi une fine couche, un ***gâteau*** qui, par la suite, assurera la filtration ; le filtre initial ne sert alors plus que de support mécanique au gâteau.

### *β) Mécanismes physiques de capture des particules*

Les filtres les plus courants reposent sur un empilement de fibres aléatoirement disposées dans l'espace. Les études réalisées à partir d'un tel système ont mis en évidence l'existence de différents mécanismes de capture physique<sup>[20]</sup>, discriminés de par la dimension des particules à isoler, et ce en l'absence de tout champ de force extérieur autre que la gravité (**Figure 3**).



**Figure 3 : Les différents mécanismes de capture des particules (cas d'un filtre à fibres)**

Les très petites particules, de diamètre inférieur à  $0,1 \mu\text{m}$ , présentent une masse relativement faible les rendant particulièrement sensibles au flux gazeux. Ainsi, leurs collisions avec les molécules de gaz vecteur ou bien l'agitation thermique perturbent leur

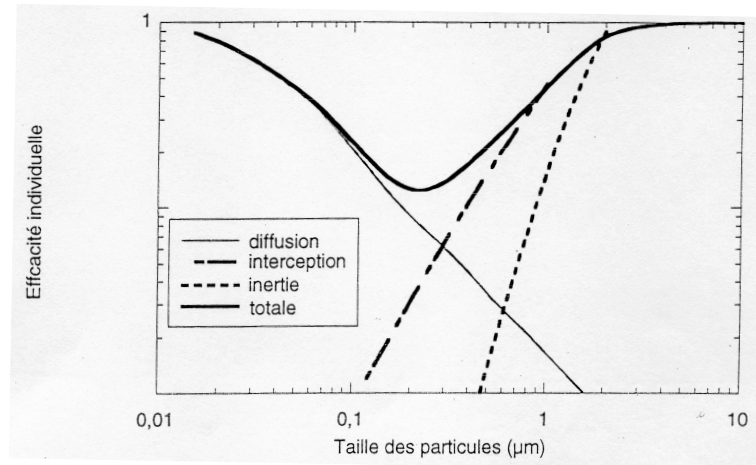
trajectoire, les déviant des lignes de champ du gaz. Les particules peuvent ainsi être amenées à entrer au contact de la fibre et ainsi être collectées : on parle alors de *diffusion brownienne*.

Le phénomène d'*interception* intervient lorsque la taille de la particule augmente (diamètre > 0,1  $\mu\text{m}$ ). Cette dernière se trouve alors entraînée par les lignes de champ du gaz vecteur qui l'amènent à « contourner » la fibre. Toutefois, dans le cas de l'interception, le rayon de la particule est grand comparé à la distance qui la sépare de la surface de la fibre, ce qui conduit à sa capture.

L'*impaction inertielle* concerne les plus grosses particules (diamètre > 1  $\mu\text{m}$ ) qui ne sont alors plus sensibles, du fait de leur inertie, aux variations de direction des lignes de champ dues à la proximité d'une fibre. Elles prennent alors une trajectoire rectiligne et viennent entrer en collision directe avec la fibre.

Enfin, les très grosses particules (diamètre  $\gg$  10  $\mu\text{m}$ ) se trouvent capturées par les fibres sous l'effet de la pesanteur. Leur capture se fait alors par *sédimentation*.

L'efficacité de chacun des processus définis ci-dessus est fonction du diamètre des particules à capter. En effet, il s'avère que cette efficacité n'est pas homogène sur toutes les gammes de diamètres définies précédemment pour chacun des mécanismes (Figure 4).



**Figure 4 : Importance relative des différents mécanismes de capture selon la taille des particules<sup>[21]</sup>**

C'est ainsi que la diffusion est d'autant plus efficace que les particules sont petites, donc légères et plus sensibles aux collisions, et que les phénomènes d'interception et d'impaction inertielle sont de plus en plus influant à mesure que les diamètres de particules augmentent. Ces évolutions conduisent à ce que la courbe d'efficacité globale de capture, due

à l'ensemble des mécanismes exposés, présente un minimum d'efficacité pour des diamètres de particules compris entre 0,1 et 0,3  $\mu\text{m}$ <sup>[13,21,22]</sup>.

En conséquence, les particules dans cette gamme de diamètres sont les plus difficiles à capter et, d'autre part, sont les plus dangereuses pour la santé car pouvant pénétrer très profondément dans le système respiratoire (cf **I-3**). La capture de ces particules constitue donc un des défis de la recherche sur les filtres à particules.

## **II-2) Géométrie des différents supports filtrants**

Purchas et Sutherland ont défini un matériau filtrant comme « *tout matériau qui, sous les conditions de fonctionnement du filtre, est perméable à un ou plusieurs composants d'un mélange, solution ou suspension, et est imperméable aux autres composants* »<sup>[23]</sup>.

Cette définition ne fait aucune référence quant à la nature du filtre. En conséquence, le nombre et la variété de matériaux susceptibles de répondre à cette définition est très vaste, des plaques métalliques avec des trous dans la gamme du centimètre aux membranes microporeuses,... En fait, un filtre peut être obtenu à partir de n'importe quel matériau qui peut être rendu perméable ou élaboré sous une forme perméable : c'est le cas des matériaux inorganiques, du carbone et du charbon, du verre, des métaux, des oxydes métalliques et autres matériaux céramiques, des fibres naturelles ou synthétiques,...

Ces matériaux peuvent être transformés sous différentes géométries : tige, feuillets, fibres ou grains liés ou peu compactés, fils ou monofilaments,... Cette grande diversité de formulations et de formes conduit à une gamme étendue de filtres de caractéristiques et de propriétés très variables.

Suivant l'application que l'on souhaite faire du filtre, un certain nombre de paramètres sont à prendre en considération afin de définir le meilleur matériau :

- ◆ Les dimensions de l'aérosol à filtrer conditionnant l'efficacité du filtre ;
- ◆ Le débit du vecteur (gaz ou liquide) à purifier affectant la perte de charge ;
- ◆ La compatibilité du filtre avec les conditions de filtration et les méthodes d'analyses ultérieures ;
- ◆ Le coût du filtre.

Le choix du filtre adéquat reste tout de même très vaste, en composition et en forme, rendant assez difficile l'établissement d'une classification. Pour notre part, nous avons

développé une classification suivant la structure poreuse des filtres. Nous nous sommes ainsi concentrés sur les types de filtres les plus employés dans la vie courante.

***a) Les filtres fibreux***

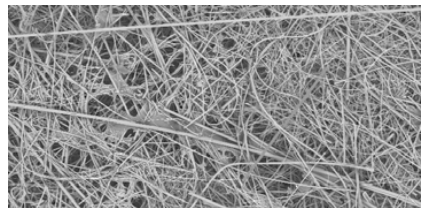
Les filtres à fibres constituent l'un des dispositifs les plus employés, et les plus étudiés<sup>[24-28]</sup>, du fait d'une grande efficacité et d'une perte de charge faible, les rendant utilisables dans une grande variété d'applications (respirateurs jetables, filtres à air automobile, sacs d'aspirateur, dispositifs de purification des gaz industriels,...).

Ces filtres se composent d'un empilement plan de fibres de diamètre compris entre 0,01 et 100  $\mu\text{m}$ . La densité d'empilement des fibres, soit le rapport du volume total des fibres sur le volume du filtre, varie généralement de 1 à 15 % conduisant à des porosités pouvant aller jusqu'à 99 %, à l'origine des pertes de charge faibles observées pour ce type de filtres. La nature des matériaux constituant ces fibres peut être très variée, de l'acier inoxydable à la cellulose en passant par le verre, les polymères (polypropylène, polycarbonate,...)<sup>[29]</sup>, les matériaux céramiques,...

Il est possible de distinguer deux catégories de filtres suivant l'agencement des fibres les uns par rapport aux autres.

Les filtres tissés sont formés par un entrelacement régulier de fils. Les fibres utilisables sont aussi bien d'origine naturelle, issues du monde animal (soie, laine, fourrure) ou végétal (coton, lin, jute, cellulose du bois), qu'artificielle (verre, céramique, carbone, métal, polymères thermoplastiques). Ces fibres peuvent s'associer en fils dont l'agencement (le tissage) les uns avec les autres conditionnera les propriétés du filtre résultant.

Les filtres à fibres les plus couramment employés sont non-tissés (**Figure 5**). Ils sont élaborés par agglomération de fibres, parfois de filaments, maintenus ensemble par des interactions inter-fibres (on parle de feutre) ou par utilisation d'une résine adhésive. Toutefois, l'inconvénient majeur de ces filtres est l'agencement aléatoire des fibres les uns par rapport aux autres.



**Figure 5 : Cliché de MEB d'un filtre à fibres non-tissé (vue de dessus)**

Il apparaît ainsi difficile de contrôler la taille des pores, c'est-à-dire l'espace libre délimité par au moins trois fibres. En conséquence, la structure poreuse du filtre n'est absolument pas homogène, rendant difficile la modélisation des processus de filtration. De même, la détermination des phénomènes de filtration intervenant ainsi que l'efficacité théorique du filtre sont difficiles à évaluer.

Les filtres à fibres, notamment non-tissés, présentent l'avantage d'être relativement efficaces, avec toutefois une faiblesse pour les particules de diamètres de l'ordre de 0,1-0,3  $\mu\text{m}$ , et de constituer des matériaux assez peu coûteux. Leur gros inconvénient provient de l'agencement aléatoire des fibres conduisant à un cheminement de l'air très tortueux au travers du filtre, rendant difficile la compréhension des mécanismes de filtration s'y déroulant. Par ailleurs, les particules tendent à pénétrer à l'intérieur de la structure, posant problème quant au nettoyage du filtre.

#### ***b) Les lits granulaires***

Un filtre granulaire se présente sous la forme d'un empilement de grains solides en contact mutuel et entre lesquels existent des espaces vides constituant la porosité du matériau et permettant le passage du fluide au travers de l'empilement<sup>[30]</sup>.

Les filtres à base de matériaux inorganiques peuvent également se présenter sous forme de fibres ou de granules liées entre elles, généralement par des procédés de frittage (cas des filtres métalliques, céramique,...). Le frittage correspond à l'agrégation de petites particules d'un matériau portées ensuite, sous pression, à une température proche de la fusion, de sorte que cette dernière reste localisée aux points de contact entre les particules, assurant leur cohésion. Le frittage confère sa rigidité au matériau résultant.

L'avantage majeur des matériaux inorganiques réside dans leur capacité à résister aux très hautes températures, contrairement aux matériaux organiques. De plus, en choisissant judicieusement les grains constituant le lit granulaire, les polluants particuliers et gazeux peuvent être collectés simultanément.

#### ***c) Les membranes poreuses***

Ce type de membranes présente une microstructure poreuse uniforme particulièrement tortueuse affectant, de ce fait, l'aisance de circulation du vecteur des aérosols au sein du matériau. En conséquence, la perte de charge associée se trouve être généralement élevée mais, parallèlement, l'efficacité de collection s'en trouve améliorée.

**d) Les mousses**

Les mousses constituent une classe de matériaux obtenus par dispersion au sein d'une phase d'un agent gonflant permettant la formation d'une structure constituée de cellules compactées. Un traitement chimique et thermique mené par la suite entraîne l'effondrement des « murs » entre cellules voisines et permet la formation d'une structure ouverte de porosité pouvant aller de 70 à 97 %, contribuant à une perte de charge limitée mais parallèlement à une efficacité moindre.

Comme pour les types de filtres précédents, les propriétés, mécaniques et thermiques notamment, peuvent être modulées en fonction de la nature des composants de la mousse (polymère, céramique, métallique,...).

**II-3) Formulations des filtres**

Outre la géométrie de leur structure poreuse, les filtres se distinguent par des formulations très variées ; parallèlement, chaque formulation n'est pas limitée à une géométrie de filtres. C'est ainsi que, par exemple, les fibres d'un filtre peuvent être composées de matériaux polymères, céramiques ou de verre. Ces polymères peuvent également entrer dans la formulation des lits granulaires ou des mousses.

Les matériaux les plus courants pour l'élaboration d'un filtre sont les céramiques, qu'il est possible de séparer en deux classes.

Les céramiques dites haute densité sont élaborées à partir de granules de matériaux réfractaires (aluminosilicates, carbure de silicium, nitrure de silicium,...). Leur fraction poreuse est de l'ordre de 40 %, avec des diamètres de pores compris entre une dizaine et plusieurs centaines de microns. Des particules de taille définie sont souvent mélangées avec des additifs solides, qui assurent la formation des liaisons à haute température, et liquides qui confèrent la robustesse du filtre.

Parallèlement, il existe des céramiques basse densité constituées de fibres courtes et de fraction poreuse d'environ 90 %. Ces matériaux présentent un certain nombre d'avantages par rapport aux céramiques haute densité, offrant une meilleure résistance aux chocs thermiques et physiques, une perte de charge, un poids et un coût plus faibles.

Les filtres céramique se sont révélés être particulièrement bien adaptés à la filtration en conditions extrêmes, à savoir en milieu corrosif ou à très haute température (jusqu'à 1700 °C).



## **II-4) Conclusions**

Le catalogue des filtres est très important étant donné le grand nombre de formulations (métallique, céramique, polymère,...) ainsi que de formes, de structures (feuilles, tubes, membranes,...) envisageables. Chaque type de matériaux présente des propriétés pouvant s'avérer intéressantes pour la filtration.

En revanche, jusqu'à présent, aucun de ces supports n'est totalement satisfaisant : l'excellente efficacité de filtration se traduit généralement par une perte de charge élevée ; à l'inverse, une porosité élevée permet de réduire la perte de charge au détriment de l'efficacité et peut être de la tenue mécanique, etc. En fait, le domaine de la filtration repose sur un compromis entre différents paramètres.

L'autre problème majeur des filtres existants, notamment ceux de type fibreux ou céramique, provient du fait que la structure poreuse n'est pas suffisamment régulière et contrôlée pour pouvoir, en se basant uniquement sur la géométrie de la porosité, prévoir l'efficacité et le comportement d'un filtre. De même, la nature des mécanismes impliqués dans le processus de capture des particules est plus difficile à appréhender. Cette prédiction, si elle était possible, constituerait un avantage de poids car il serait alors possible d'élaborer aisément LE filtre pour UNE application donnée.

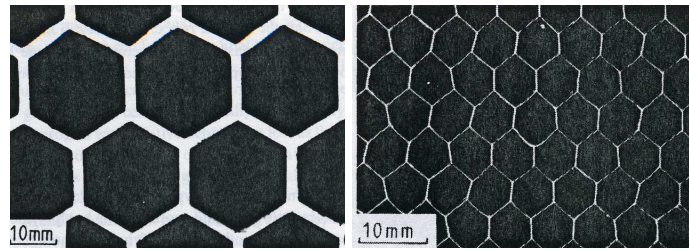
Notre objectif a été de chercher une méthodologie permettant d'élaborer des matériaux présentant une structure poreuse modulable, contrôlable, combinée à des propriétés d'écoulement équivalentes à celle des mousses, tout en améliorant leur efficacité de filtration. Des formulations de type polymère ont été envisagées car elles permettent de moduler aisément les propriétés en modifiant la nature des unités monomère impliquées.

## **III-) MATERIAUX MICROCELLULAIRES**

Les matériaux cellulaires, ou alvéolaires, sont des matériaux formés par la juxtaposition de cavités délimitées par un réseau interconnecté de poutres et de plaques solides qui représentent respectivement les arêtes (parties communes à trois cellules adjacentes) et les faces (parties communes à deux cellules adjacentes) des cellules.

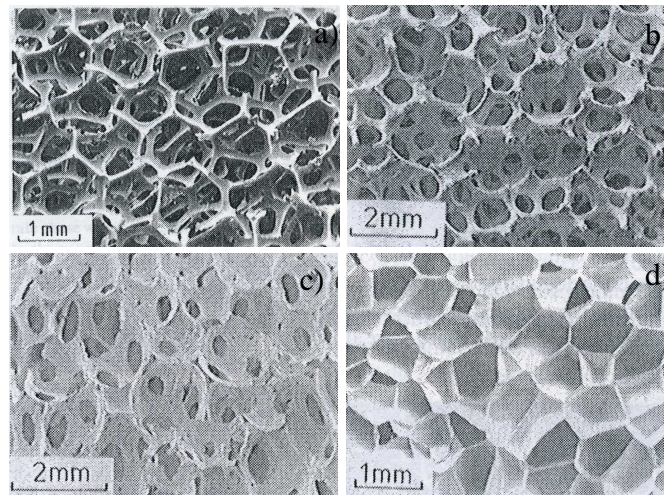
En fonction de la dimensionnalité du réseau, il est possible de distinguer deux groupes de matériaux cellulaires :

◆ les matériaux en nid-d'abeilles présentent une microstructure bidimensionnelle généralement constituée par l'empilement de cellules hexagonales dont la distribution en taille est relativement étroite (**Figure 6**) ;



**Figure 6 : Exemples de structure en nid-d'abeilles<sup>[31]</sup>**

◆ les matériaux à structure tridimensionnelle sont appelés mousses solides. Les cellules sont de dimensions généralement très variables et leur orientation dans l'espace est aléatoire. Parmi toutes les mousses, il est possible de réaliser une nouvelle distinction suivant la porosité du matériau. Ainsi, les mousses à porosité ouverte présentent une structure constituée de cellules qui ne sont délimitées que par leurs arêtes (**Figure 7a**). A l'inverse, les cellules comportant également des faces solides confèrent au matériau une porosité fermée (**Figure 7d**). Ces deux configurations constituent les cas extrêmes de porosité ; il existe de fait toute une gamme de porosités intermédiaires.



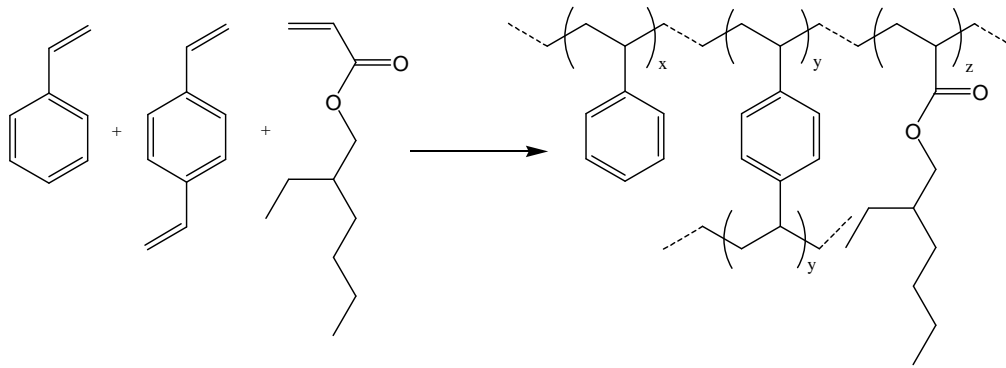
**Figure 7 : Exemples de mousses : a) mousse ouverte polyuréthane ; b) et c) mousses céramiques ; d) mousse fermée polyéthylène<sup>[31]</sup>**

Au final, un grand nombre de matériaux alvéolaires d'origine naturelle ou non existent, avec des applications diverses et variées du fait de leurs propriétés qui dérivent, d'une part de leur composition et, d'autre part, directement de leur structure cellulaire. En effet, la caractéristique majeure des mousses est leur faible densité relative (généralement,

pour les matériaux cellulaires,  $d < 0,3$  mais elle peut descendre jusqu'à 0,001). Elle leur confère une rigidité limitée permettant une importante déformation sous contrainte constante. Ainsi, ces matériaux sont capables d'absorber de grandes quantités d'énergie (amortisseurs, absorbants de chocs,...). Cette faible densité permet également d'élaborer des structures légères et économiques (moins de matière utilisée que pour les matériaux massifs, donc faible coût par unité de volume) et leur assure une faible conductivité (isolation thermique et électrique).

Au début des années 1980, de nouveaux matériaux polymères ont été développés par Unilever, sous l'acronyme polyHIPEs (Polymerised High Internal Phase Emulsions)<sup>[32]</sup>. Ces matériaux sont obtenus à partir d'émulsions inverses hautement concentrées dans lesquelles la phase continue est polymérisable. L'intérêt de ces matériaux repose sur leur structure hautement poreuse constituée de microcellules interconnectées les unes aux autres. Leur gros avantage réside dans la régularité et le contrôle possible de la structure cellulaire ouverte, laissant présager une utilisation potentielle en tant que matériau filtrant.

Une telle utilisation a déjà été décrite dans la littérature mais généralement en filtration liquide. Ainsi, Benicewicz et coll.<sup>[33]</sup> décrivent l'utilisation de monolithes polymères poreux pour le piégeage de métaux lourds, tels que le fer et le plutonium. A cet effet, une fonctionnalisation préalable à la pyridine a été employée. Les auteurs ont ainsi observé une amélioration notable des cinétiques de capture des métaux, conduisant à une meilleure efficacité et rapidité de séparation par rapport aux résines classiques formées par empilement de billes. Bhumgara<sup>[34,35]</sup> de son côté a considéré la filtration de suspensions aqueuses d'aragonite et de tensioactif sur des modules à structure de type polyHIPE obtenus par copolymérisation de styrène et divinylbenzène, avec éventuellement de l'acrylate de 2-éthylhexyle pour apporter un caractère élastomère (**Figure 8**).



**Figure 8 : Monomères utilisés par Bhungara pour la synthèse de filtres microcellulaires**

L'étude de la suspension particulaire a montré une assez bonne efficacité puisque la phase liquide récupérée en sortie présentait des teneurs en aragonite négligeables. Il a cependant été observé une diminution rapide de la perméabilité du support du fait du dépôt des particules à la surface du polyHIPE et par formation progressive du gâteau. Les particules accumulées induisent une diminution de l'espace libre pour la circulation du liquide vecteur ce qui se traduit par une augmentation progressive de la perte de charge du filtre.

Un domaine d'étude des polyHIPEs qui est largement moins décrit dans la littérature concerne leur utilisation pour la rétention de particules solides dispersées au sein d'un gaz, ou aérosol solide. Walsh et coll.<sup>[36]</sup> ont publié des travaux relatifs à la filtration d'aérosols solides sur polyHIPEs. Ils ont ainsi mis en évidence l'importance de la structure poreuse sur la filtration des particules d'aérosols de diamètre supérieur à 1  $\mu\text{m}$ . Ainsi, la diminution de la taille des cellules se traduit par une augmentation de perte de charge qui n'est pas compensée par une augmentation du diamètre des interconnexions. Parallèlement, cette perte de charge élevée s'accompagne d'une amélioration de l'efficacité de filtration, ou du moins l'optimum d'efficacité est atteint plus rapidement.

Les matériaux cellulaires de type polyHIPE dérivent d'émulsions de formulation particulière dans lesquelles l'une des deux phases liquides peut être transformée en phase solide permettant de figer la structure de l'émulsion. Les émulsions sont des systèmes largement répandus dans la vie courante. Nous allons maintenant en définir les caractéristiques.

## IV-) LES EMULSIONS

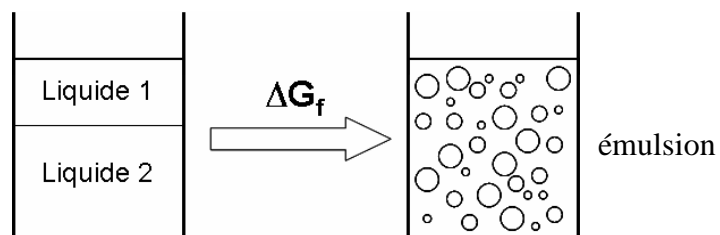
### IV-1) Définition

Une émulsion est définie comme une dispersion métastable de deux phases liquides non-miscibles l'une dans l'autre, les deux phases étant généralement une phase aqueuse et une phase organique. Un tel système se compose donc d'une phase dite continue, d'une phase qualifiée de dispersée et d'un agent tensioactif assurant la dispersion de la seconde phase dans la première.

En fonction de la nature de ces deux phases, il est possible de distinguer deux grands types d'émulsions : d'une part les émulsions dites directes huile-dans-eau (ou l'abréviation anglaise o/w, « Oil-in-Water ») dans lesquelles la phase dispersée est la phase organique, type le plus communément rencontré, et, d'autre part, les émulsions inverses eau-dans-huile (w/o). L'élaboration d'émulsions non-aqueuses, Oil-in-Oil, a été également abordée dans la littérature<sup>[37-39]</sup> mais constitue un domaine de recherche beaucoup moins étendu.

### IV-2) Stabilité des émulsions

Pour un système composé de deux liquides non-miscibles l'état thermodynamiquement le plus stable, de plus faible énergie libre, est celui pour lequel l'interface est minimale. En d'autres termes, l'énergie libre de formation de l'émulsion,  $\Delta G_f$ , à partir de deux phases liquides, s'exprime par la relation (3) et est positive.



$$(3) \Delta G_f = \gamma A - T\Delta S_f$$

$A$  est la surface totale de l'interface,  $\gamma$  la tension de surface entre les deux phases de l'émulsion (de 1 à 10 mN.m<sup>-1</sup> dans les émulsions) et  $\Delta S_f$  l'entropie de formation des gouttelettes.

Si le système est dans son état de plus faible énergie libre, il n'évoluera pas de façon spontanée. En revanche, si de l'énergie est apportée par l'application d'une force extérieure, l'énergie libre du système augmentera et l'émulsion pourra se former. La formation des gouttelettes induit une augmentation de la surface d'interaction entre les deux phases : l'énergie interfaciale  $\gamma A$  augmente. Parallèlement, l'existence des gouttelettes de phase

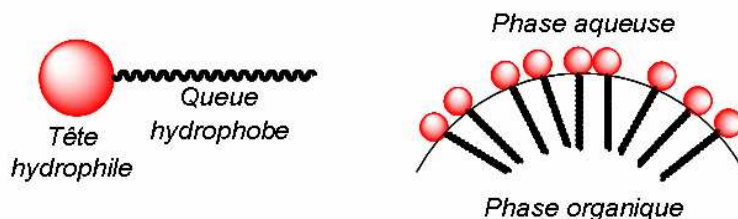
dispersée résulte en une diminution de l'entropie du système  $\Delta S_f$ . Au final, la formation de l'émulsion se traduit par une énergie libre  $\Delta G_f$  positive.

Lorsque cette force est supprimée, le système évolue spontanément vers la séparation de phase de façon à minimiser son énergie, en diminuant  $\gamma A$  et en augmentant son entropie. En conséquence, en l'absence d'apport d'énergie extérieure, l'émulsion ne peut exister. Afin d'augmenter sa stabilité, il est donc nécessaire de limiter l'énergie interfaciale  $\gamma A$  en compensant l'augmentation de l'interface ( $A$ ) par une diminution de la tension de surface  $\gamma$ . Ceci est obtenu généralement par ajout au système d'un agent dit tensioactif<sup>[40]</sup>.

**a) Rôle de l'agent tensioactif**

Le défi dans le domaine de la chimie des émulsions consiste à élaborer des dispersions dont la stabilité soit suffisante pour les rendre exploitables. L'emploi d'un agent tensioactif constitue la méthode la plus courante de stabilisation des émulsions. Son rôle est de limiter les phénomènes de déstabilisation en diminuant la tension de surface existant à l'interface phase aqueuse/phase organique ( $\gamma$  dans l'équation (3)). Le tensioactif permet de diminuer la quantité d'énergie nécessaire pour permettre l'augmentation de l'interface et favorise ainsi la mise en émulsion.

Un tensioactif est une molécule à structure amphiphile, c'est-à-dire qu'elle possède à la fois des groupes hydrophobes et hydrophiles. Ceci se traduit par l'accumulation du tensioactif à l'interface phase aqueuse/phase organique et également par une orientation des molécules perpendiculairement à l'interface et en fonction de l'affinité respective des différents groupes avec les deux phases de l'émulsion : hydrophobes-phase organique, hydrophiles-phase aqueuse (**Figure 9**).



**Figure 9 : Représentation schématique d'un agent tensioactif et organisation à l'interface phase aqueuse/phase organique**

La stabilité des émulsions est attribuée à la formation d'un film de tensioactif en surface des gouttelettes de phase dispersée, permettant de prévenir la coalescence de ces

gouttelettes<sup>[41-43]</sup>. Cette barrière électrostatique et/ou stérique, suivant la nature du tensioactif employé, confère aux émulsions une stabilité cinétique prévenant le contact direct des gouttelettes les unes avec les autres en stabilisant le film mince de liquide séparant deux gouttelettes adjacentes.

Le type et la proportion de tensioactif à employer pour stabiliser au mieux la dispersion colloïdale sont conditionnés par la nature des constituants de l'émulsion, des conditions d'utilisation de cette dernière (stabilité en température,...) ainsi que du type d'émulsion recherchée (directe ou inverse). Le type d'émulsion formée en présence de tensioactif est influencé par la proportion relative entre les groupes hydrophiles et hydrophobes et donc par la solubilité de ce stabilisant dans chacune des deux phases.

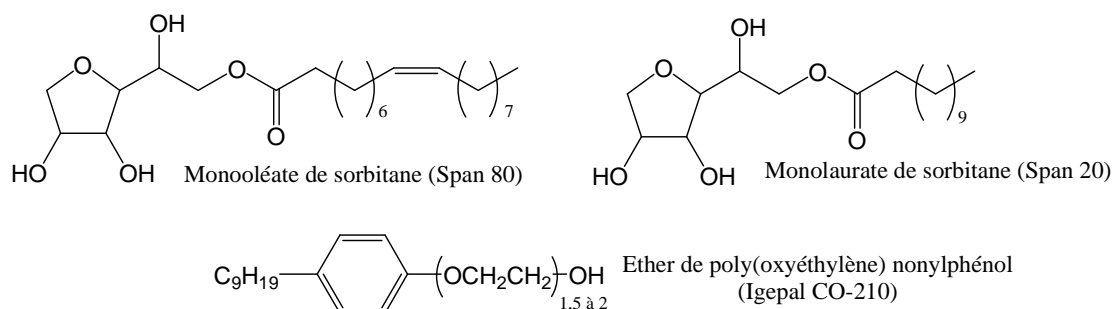
Bancroft a établi une règle qui définit que « *si une substance forme une dispersion colloïdale dans l'eau et se trouve coagulée dans le benzène, cette substance favorisera l'émulsification du benzène dans l'eau* »<sup>[44]</sup>. En d'autres termes, la phase continue d'une émulsion va être définie comme étant celle dans laquelle le tensioactif est le plus soluble ; cette solubilité est conditionnée par la masse molaire, la composition et surtout la structure du tensioactif.

Le choix du tensioactif se révèle donc être le paramètre-clé pour l'élaboration d'une émulsion et s'avère difficile, étant donné la multitude de tensioactifs existant. Une méthode rapide est couramment utilisée afin de réduire le champ des possibilités en éliminant de larges groupes de tensioactifs : la méthode HLB (Hydrophilic-Lypophilic Balance) initiée par Griffin en 1949. Celle-ci repose sur le fait qu'un agent tensioactif possède à la fois des parties hydrosolubles et des parties organosolubles, ce qui le situe à l'interface phase aqueuse/phase organique. Ainsi, la nature du tensioactif employé va conditionner le type d'émulsion qui va pouvoir être formée (**Tableau 3**)<sup>[45]</sup>.

**Tableau 3 : Rôle du tensioactif en fonction de sa valeur HLB**

| <i>Gamme de valeurs HLB</i> | <i>Etat de dispersion dans l'eau</i> | <i>Application Type d'émulsion</i> |
|-----------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| 1-6                         | Faible                               | eau-dans-huile                     |
| 6-8                         | Laitieuse après agitation vigoureuse |                                    |
| 8-10                        | Laitieuse, stable                    | huile-dans-eau                     |
| 10-13                       | Translucide à claire                 | huile-dans-eau                     |

La détermination de cette valeur HLB peut être effectuée par différentes méthodes parmi lesquelles les plus usitées sont la méthode de Griffin reposant sur des données analytiques ou de composition du tensioactif et la méthode de Davies basée sur une approche physico-chimique par sommation des contributions des différents groupes fonctionnels composant le tensioactif considéré. La méthode de Griffin constitue une méthode rapide d'évaluation de la HLB d'un tensioactif mais ne constitue pas une « recette » infaillible pour stabiliser les émulsions. En effet, ces méthodes de détermination de la valeur HLB des tensioactifs sont relativement imprécises. Le problème est que la méthode HLB ne donne des informations que sur les proportions relatives entre les parties hydrophiles et hydrophobes des tensioactifs, mais ne tient pas compte de leur « force » relative pour stabiliser l'émulsion. De plus, elle ne prend pas en compte certains paramètres expérimentaux. Ainsi, pour une même formulation en monomères, la nature variable des tensioactifs (en termes de structure chimique, caractère ionique ou non,...) peut conduire à des stabilisations très différentes de l'émulsion. Chen et Ruckenstein<sup>[46]</sup> ont ainsi observé que des émulsions inverses concentrées pouvaient être obtenues en utilisant du Span 20 ou du Span 80, de HLB=8,6 et 4,3 respectivement, alors que l'emploi d'Igepal CO-210, ayant une HLB intermédiaire de 4,6, ne le permettait pas. Cette différence de comportement provient de la structure de ces tensioactifs (**Figure 10**) et en particulier du caractère amphiphile plus marqué dans le cas des Spans : les parties hydrophiles des Spans le sont plus que celles de l'Igépal, et de même pour les parties hydrophobes. Par ailleurs, la possibilité de former des liaisons hydrogène dans le cas du Span renforce le film de tensioactif à l'interface, conférant une plus grande stabilité de l'émulsion.



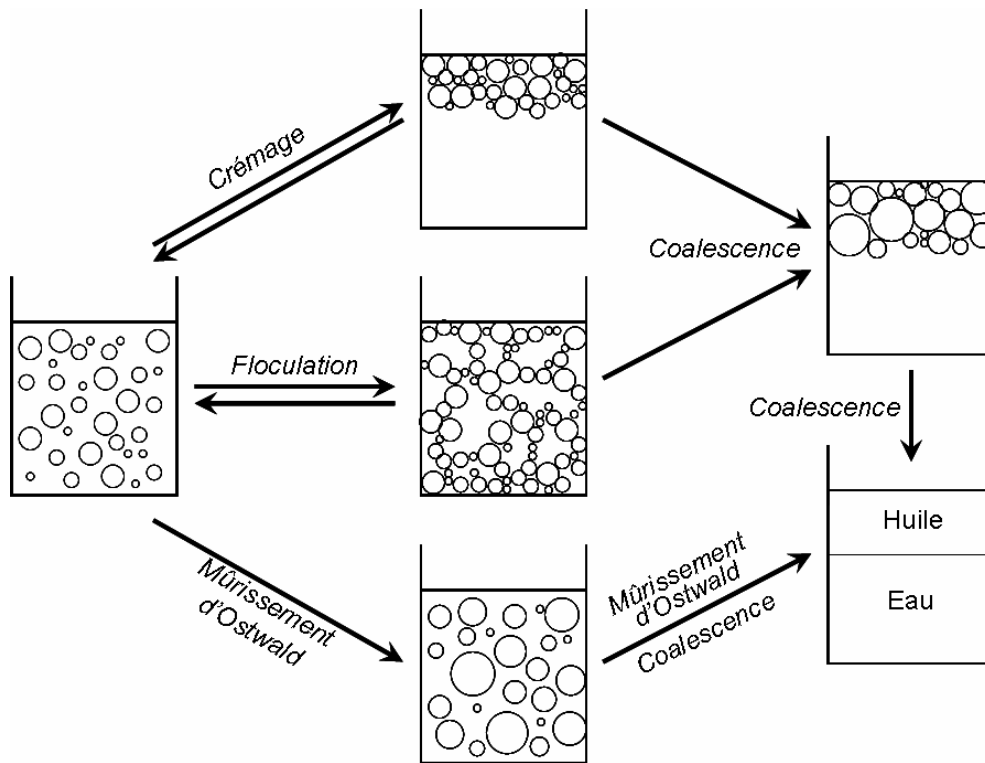
**Figure 10 : Structure de tensioactifs (Span 20, Span 80, Igépal CO-210)**

Ces mêmes auteurs ont également montré que la nature de la phase continue employée influait fortement sur la stabilité de l'émulsion. La composition de cette phase conditionne sa solubilité dans la phase aqueuse et donc la stabilité de la dispersion.



**b) Causes du vieillissement des émulsions**

Du fait de leur instabilité thermodynamique, les émulsions tendent à réduire leur énergie libre par une diminution de la surface interfaciale, conduisant à une augmentation du diamètre des gouttelettes. Outre la coalescence conduisant à un déphasage complet et au retour vers l'état biphasique, la déstabilisation de l'émulsion peut s'effectuer suivant trois mécanismes différents (**Figure 11**).



**Figure 11 : Modes de déstabilisation des émulsions (cas huile-dans-eau)**

Le mûrissement d'Ostwald correspond à une coalescence particulière pour laquelle les gouttelettes les plus petites se « vident » dans les plus grosses du fait de la différence de potentiel chimique<sup>[47]</sup>. Il faut toutefois noter que le phénomène de mûrissement n'induit pas systématiquement une démixtion totale de l'émulsion mais peut très bien se traduire par une augmentation du phénomène de crémage qui correspond non pas à un retour vers la formation de deux phases pures mais plutôt à la formation de deux émulsions distinctes : les gouttelettes de phase dispersée se regroupent sans fusionner et remontent à la surface de l'émulsion (ou précipitent). Une des « phases » est alors plus riche en phase continue, l'autre, la crème, plus riche en phase dispersée par rapport à l'émulsion de départ.

Stockes a établi que la vitesse de crémage était due en partie à la différence de densité entre les phases continue et dispersée (4).

$$(4) \quad u = \frac{2 \cdot g \cdot r^2 \cdot (d_1 - d_2)}{9 \cdot \eta_2}$$

La méthode la plus simple et la plus employée afin de limiter cette déstabilisation consiste à réduire cette différence  $d_1 - d_2$ . En effet, si les deux densités sont équivalentes, le taux de crémage  $u$  tend vers zéro. De la même façon, une diminution de la taille des gouttelettes ( $r$ ) ou une augmentation de la viscosité de la phase continue ( $\eta_2$ ) assurerait une meilleure stabilité de l'émulsion. Concernant l'effet de la viscosité, il est toutefois évident que cette dernière ne doit pas être trop élevée afin de permettre une bonne agitation des deux phases.

Les gouttelettes de phase dispersée peuvent également s'agréger localement sans former, à proprement parler, deux émulsions distinctes comme dans le cas du crémage. La floculation induit le rapprochement, sans fusion, de gouttelettes sous forme de « clusters » présentant un comportement au sein de l'émulsion analogue à une grosse gouttelette.

Tout le défi de la chimie des émulsions consiste à élaborer des systèmes présentant, en fonction de leur application, une bonne stabilité, c'est-à-dire limitant les phénomènes de déstabilisation. La formation et la stabilité d'une émulsion reposant sur des phénomènes de tension de surface entre les différentes phases, cette stabilité peut être accrue en favorisant la diminution de la taille des gouttelettes de phase dispersée, l'accroissement de viscosité de la phase continue ou plus généralement en augmentant la barrière énergétique existant entre les gouttelettes.

#### **IV-3) Classification des émulsions**

Lissant<sup>[48]</sup> a établi une méthode de classification plus fine des émulsions, qu'elles soient directes ou inverses, en fonction de la proportion de phase interne dispersée qu'elles renferment. Ainsi, en se basant sur l'hypothèse que les gouttelettes de phase dispersée sont parfaitement sphériques et homogènes en taille, il a discriminé 3 classes d'émulsions suivant l'agencement de ces gouttelettes et la géométrie de leur empilement dans l'espace :

- ◆ *Moins de 30 % en volume de phase dispersée* : les gouttelettes de phase dispersée sont à l'état dilué et ne présentent que très peu d'interactions entre elles. L'émulsion est dite à faible concentration en phase interne ou dispersée, ou LIPE (Low Internal Phase Emulsion) ;

- ◆ Entre 30 et 74 % en volume de phase dispersée : les gouttelettes tendent à entrer en contact les unes avec les autres et à s'organiser en empilement de plus en plus compact à mesure que le volume de phase dispersée augmente. L'émulsion est alors qualifiée d'émulsion à concentration en phase interne moyenne, ou MIPE (Medium Internal Phase Emulsion) ;
- ◆ Au-delà de 74 % en volume de phase dispersée : cette valeur correspond à l'empilement maximum de sphères rigides de même diamètre. Par conséquent, au-delà, les gouttelettes, jusqu'ici sphériques et monodisperses, se déforment et accroissent leur surface de contact. La phase interne est alors hautement concentrée et l'émulsion nommée HIPE (High Internal Phase Emulsion).

#### **IV-4) Applications des émulsions**

La liste des applications des émulsions est très étendue, du fait de la grande diversité de formulations<sup>[45,48]</sup>. L'un des grands domaines d'utilisation concerne le secteur alimentaire. Outre les émulsions « naturelles » comme le lait, l'homme a développé toute une gamme d'émulsions commerciales telles que la mayonnaise, la sauce à salade, la margarine, les crèmes glacées,... La grande majorité des émulsions alimentaires sont du type huile-dans-eau et à phase interne modérée.

Des revêtements à base d'émulsions aqueuses étaient déjà employés par les Egyptiens des temps pharaoniques comme décorations des tombes et habitations. Les formulations des peintures à base d'émulsion ont été et continuent à être optimisées afin d'améliorer les propriétés existantes et d'en conférer de nouvelles aux revêtements.

Les émulsions sont également souvent utilisées comme vecteurs de produits pharmaceutiques. Ainsi, pour certains produits, l'émulsification peut conduire à une meilleure absorption par l'organisme (certaines vitamines organophiles, anticoagulants tels que l'héparine,...). Un grand nombre de médicaments sont utilisés sous la forme d'émulsions ou de crèmes pour des applications cutanées (antiseptiques, stéroïdes, anesthésiques, antibiotiques,...).

Les émulsions sont également employées dans le domaines des cosmétiques<sup>[49]</sup> (crèmes,...), de l'agriculture (insecticides, pesticides,...), des revêtements asphaltiques (routes, toits, sols,...).

Enfin, un domaine d'application des émulsions datant d'une vingtaine d'année consiste à élaborer des matériaux polymères à partir d'émulsions dont l'une des phases est constituée de monomères.

## **V-) LES MATERIAUX DERIVES D'EMULSIONS**

Dans le cadre de notre étude, les émulsions ne constituent qu'une étape intermédiaire. En effet, les chercheurs d'Unilever<sup>[32]</sup> ont montré qu'il était possible d'élaborer des matériaux polymères à partir d'émulsions inverses hautement concentrées. Pour cela, la phase continue de l'émulsion est alors constituée par des unités monomériques qui sont par la suite polymérisées. Dans ce cas, l'agencement des gouttelettes de phase dispersée est utilisé comme « empreinte » de la structure poreuse d'un matériau polymère.

### **V-1) Définition d'une émulsion inverse hautement concentrée**

La formation d'une émulsion hautement concentrée (HIPE) est conditionnée par la présence de deux liquides non miscibles, dont l'un est généralement une solution aqueuse. Dans le cas des émulsions inverses, la phase continue est constituée par les monomères et l'agent tensioactif. Conformément à la classification de Lissant, la fraction en phase dispersée aqueuse représente plus de 74 % du volume de l'émulsion. La stabilité de la dispersion est assurée par le caractère non-miscible des monomères de la phase continue dans la phase aqueuse, mais surtout par la nature du tensioactif employé.

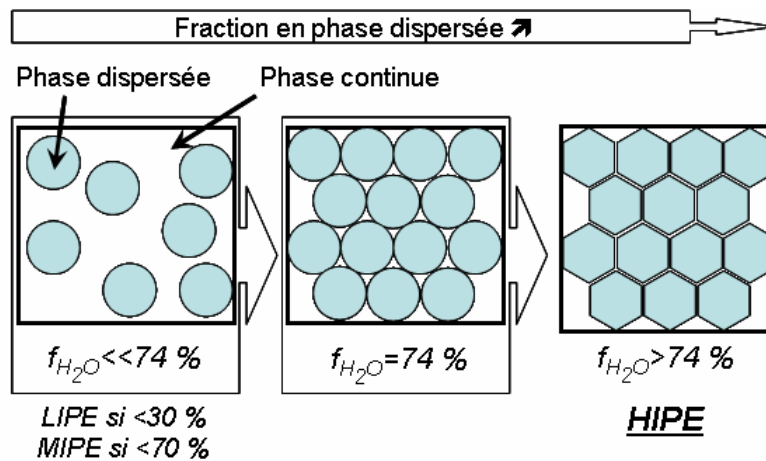
### **V-2) Elaboration d'une émulsion HIPE**

L'élaboration d'une émulsion se fait habituellement par addition lente de la phase interne, dispersée, au sein de la phase continue. Cette addition se fait sous agitation à l'aide d'un système permettant de fragmenter la phase dispersée en fines gouttelettes, et donc ainsi favoriser son incorporation au sein de la phase continue. L'un des systèmes généralement employé, car relativement aisé à mettre en place, se compose d'un réacteur dans lequel la phase continue est placée sous agitation mécanique ; la phase dispersée, aqueuse est ensuite additionnée progressivement sous agitation. (*Pour plus de détails sur les différentes méthodes d'émulsification, voir en Annexe*)

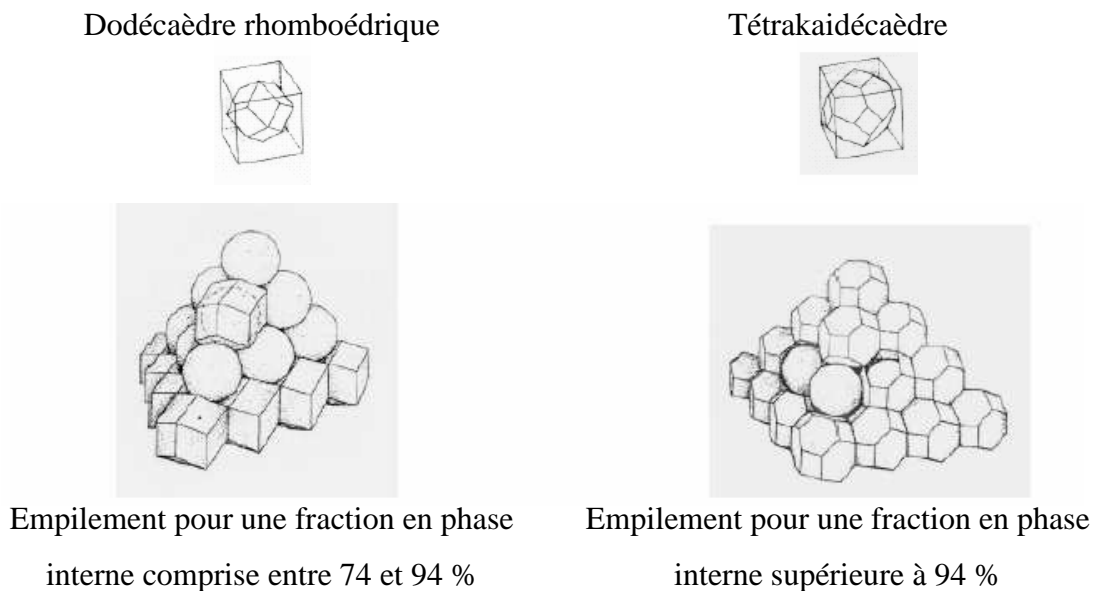
### **V-3) Structure d'une émulsion inverse concentrée**

La structure des émulsions inverses concentrées se compose de gouttelettes de phase aqueuse entourées d'un film de phase monomérique, la stabilité de cette dispersion étant assurée par la présence des molécules de tensioactif à l'interface « eau/huile ». La taille des gouttelettes, ainsi que l'épaisseur du film de monomères les entourant, dépendent des conditions de préparation de l'émulsion, de la fraction de phase dispersée introduite et de la quantité de tensioactif situé à l'interface.

Lissant<sup>[48]</sup> a démontré, à l'aide d'une étude géométrique, que les gouttelettes, considérées comme monodisperses, restent sphériques jusqu'à 74 % de phase dispersée, valeur correspondant à un empilement compact de sphères rigides de même diamètre. Au-delà, elles se déforiment avec l'augmentation du volume de phase dispersée pour adopter un empilement du type dodécaèdre rhomboédrique (faces carrées et losanges) voire tétrakaidécaèdre (octaèdre tronqué à faces carrées et hexagonales, ou solide de Kelvin) pour des fractions en phase dispersée supérieures à 94 % (**Figure 12** et **Figure 13**).

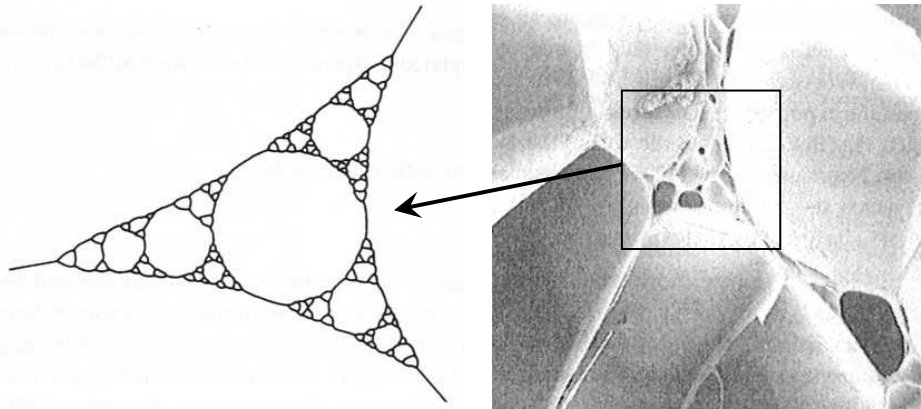


**Figure 12 : Schéma d'élaboration des émulsions inverses hautement concentrées**



**Figure 13 : Déformation et empilement des gouttelettes de phase dispersée dans les émulsions concentrées<sup>[50]</sup>**

Les empilements des gouttelettes de phase dispersée définis par Lissant (**Figure 13**) et la représentation schématique de la **Figure 12** constituent une représentation idéalisée des émulsions, dans laquelle les sphères sont toutes de même dimension et ont le même nombre de voisins. Toutefois, dans cette représentation, il doit subsister nécessairement des espaces entre les sphères. En réalité, au-delà de 74 %, la monodispersité des gouttelettes ne peut être conservée ; l'espace entre les gouttelettes de phase dispersée est rempli par des gouttelettes plus petites et de diamètres très variables<sup>[51]</sup> (**Figure 14**).



**Figure 14 : Schéma du remplissage de l'espace inter-gouttelette et exemple sur une mousse polymère<sup>[31]</sup>**

#### **V-4) Stabilité d'une émulsion concentrée polymérisable**

La stabilité des émulsions inverses hautement concentrées est influencée par un certain nombre de paramètres dont certains ont déjà été définis au paragraphe **IV-2**), c'est le cas de la nature du tensioactif et de la température.

##### ***a) Influence du tensioactif***

D'une manière générale, les agents tensioactifs utilisables pour la formation des émulsions inverses concentrées doivent présenter une HLB comprise entre 2 et 6<sup>[32]</sup>. Parmi les candidats potentiels<sup>[32,46,52,53]</sup>, le monooléate de sorbitane, ou Span 80 (HLB=4,3), s'est révélé comme étant le plus efficace, permettant la meilleure stabilisation de l'émulsion, du moins pour ce qui est des formulations à base de composés styréniques.

D'après Ford et coll.<sup>[54]</sup>, un tensioactif doit posséder certaines caractéristiques afin de pouvoir former une émulsion inverse hautement concentrée. Il doit assurer :

- ◆ Une diminution de la tension interfaciale entre les deux phases de l'émulsion ;

- ◆ La formation d'un film interfacial rigide ;
- ◆ Une adsorption rapide à l'interface.

Les auteurs ont suggéré que la formation d'une interface rigide constituait le paramètre prépondérant à la bonne stabilité d'une émulsion. Ainsi, l'agencement des molécules de tensioactif à l'interface, et notamment l'existence d'interactions entre elles (d'origine stérique, électrostatique ou liaisons hydrogène), accroît la stabilisation de la dispersion phase aqueuse-phase organique. Opawale et Burgess<sup>[55]</sup> ont par la suite montré l'intérêt de travailler avec un excès de tensioactif, c'est-à-dire au-delà de sa concentration critique micellaire, car permettant de « renforcer » le film interfacial et donc de former des émulsions d'autant plus stables.

En fait, la structure de l'interface eau/huile n'apparaît pas si simple à définir. Les travaux de Friberg et Solans<sup>[56]</sup> ont montré l'existence d'une troisième phase dans l'émulsion, constituée d'un mélange eau-tensioactif-huile sous la forme d'une microémulsion.

### ***b) Influence de l'addition de sels dans la phase dispersée***

L'effet de l'addition d'un électrolyte sur la stabilisation des émulsions s'avère très difficile à déterminer étant donné les différentes publications contradictoires de la littérature.

Un certain nombre de travaux semble indiquer que la stabilité des émulsions inverses concentrées est généralement améliorée par dissolution d'électrolyte(s) dans la phase dispersée aqueuse<sup>[55,57,58]</sup>. L'amélioration de cette stabilité a différentes origines, variant suivant les auteurs.

Aronson et Petko<sup>[52]</sup> ont montré que l'addition d'électrolytes permettait de réduire la tension interfaciale au sein de l'émulsion, favorisant l'adsorption des molécules de tensioactif à l'interface eau/huile et limitant, en conséquence, la coalescence. Parallèlement, Rajagopalan et coll.<sup>[59]</sup> ont mis en évidence expérimentalement que ces molécules de tensioactif s'ordonnent d'autant plus facilement à l'interface que la concentration en sel augmente. L'adsorption facilitée, combinée avec l'orientation préférentielle de ces molécules, favorisent l'établissement d'interactions, liaisons hydrogène ou électrostatiques ; tout cela concourt à la formation d'une interface « rigide » résistante à la coalescence, comme le préconisait Ford et coll.<sup>[54]</sup>.

La stabilisation de l'émulsion par l'ajout de sels se révèle être fonction de la nature de l'électrolyte employé<sup>[60]</sup>. Kunieda et coll. ont expliqué l'amélioration de stabilité des émulsions en présence de sel(s) par un effet déshydratant de ce dernier sur les chaînes

hydrophiles de tensioactif, favorisant les interactions intermoléculaires et renforçant le film stabilisant l'interface huile/eau.

Kizling et coll.[<sup>61</sup>] ont considéré que l'influence de l'électrolyte sur la stabilisation de l'émulsion inverse concentrée avait deux origines. D'une part, l'ajout de sels permet de réduire la solubilité des deux phases l'une dans l'autre, contribuant ainsi à l'inhibition du mûrissement d'Ostwald. D'autre part, l'électrolyte induit une augmentation de l'indice de réfraction de la phase aqueuse par rapport à la phase continue, organique. En conséquence, les forces attractives existant entre les gouttelettes de phase dispersée s'en trouvent diminuées[<sup>49,62</sup>].

***c) Influence de la nature de la phase continue***

La non-miscibilité des deux phases constitue un paramètre important et modifie fortement la stabilité de l'émulsion ainsi que la nature de l'agent stabilisant à employer. Une grande différence entre les paramètres de solubilité des phases aqueuse et organique implique une tension interfaciale importante, conduisant à une meilleure stabilité de l'émulsion inverse concentrée[<sup>46</sup>]. Par ailleurs, l'augmentation de la viscosité, par utilisation de liquides organiques plus visqueux ou d'une concentration en tensioactif plus grande, rend le mélange du système eau-huile-tensioactif plus difficile, induisant une diminution du volume maximum de phase dispersée incorporable dans l'émulsion.

***d) Influence de la température***

La température du système peut également influencer fortement la solubilité d'un tensioactif non-ionique au sein de la phase aqueuse ou organique[<sup>63</sup>]. Ainsi, à une température particulière, propre à chaque tensioactif et nommée température d'inversion de phase (PIT) ou température HLB, cette solubilité peut s'inverser complètement, induisant une inversion de phase : un tensioactif forme une émulsion directe à une température inférieure à la PIT et une émulsion inverse au-delà de la PIT[<sup>64</sup>] : le tensioactif hydrosoluble devient organosoluble au-delà de la PIT. La formation d'émulsions inverses concentrées a ainsi été couramment réalisée par inversion de phase à partir d'émulsion o/w ; les émulsions produites présentent généralement des dimensions de cellules faibles (diamètre~0,5-0,8  $\mu\text{m}$ ) et des distributions étroites[<sup>65</sup>].

L'effet de la température ne se limite pas à l'inversion de phase. En effet, la stabilité de l'émulsion est altérée par des phénomènes de coalescence des gouttes d'eau qui se trouvent favorisés par l'augmentation de l'énergie thermique. Ceci a pour conséquence la formation de



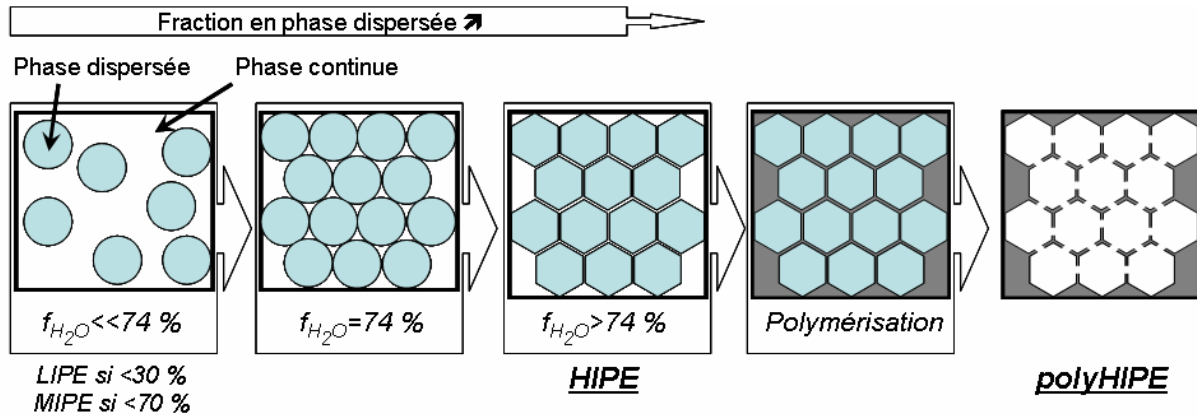
grosses gouttelettes de phase aqueuse, par rupture des films d'huile les séparant, induisant une polydispersité de l'émulsion. Cet effet renforce l'importance du choix du tensioactif, qui doit se faire de sorte que la température HLB du système ne soit pas trop élevée afin que l'émulsion inverse puisse être formée à une température supérieure à la PIT, sans trop de phénomènes de coalescence<sup>[60]</sup>.

### **V-5) Matériaux polyHIPEs**

Les matériaux microcellulaires de type polyHIPE sont obtenus par polymérisation de la phase continue de l'émulsion constituée de monomères et élimination de la phase dispersée.

#### **a) Généralités**

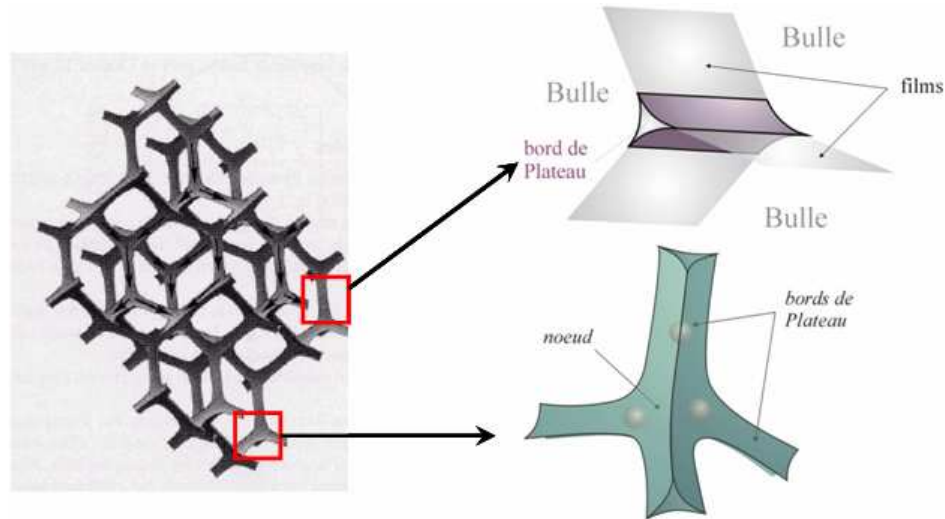
Le système le plus étudié repose sur un mélange de styrène et de divinylbenzène émulsifié par de l'eau et stabilisé par le monooléate de sorbitane<sup>[66-69]</sup>. Par la suite, la gamme des monomères mono- et polyfonctionnels a été étendue<sup>[52,70,71]</sup>. Un amorceur radicalaire ayant été préalablement dissous dans la phase dispersée, l'émulsion formée est portée en température, afin d'amorcer la polymérisation des monomères, permettant de figer la structure de l'émulsion : le film de monomères devient un réseau tridimensionnel, fixant de façon plus ou moins conforme la taille et la forme des gouttelettes de phase aqueuse (**Figure 15**).



**Figure 15 : Ensemble du processus d'élaboration des polyHIPEs**

La particularité des polyHIPEs provient du fait que les cellules ainsi formées présentent des communications les unes avec les autres, nommées interconnexions ou pores (**Figure 17**). Bien que leur mécanisme de formation ne soit pas clairement défini, il est communément admis dans la littérature qu'ils proviennent d'un phénomène de contraction du film entourant les cellules, dû à une densification du système au cours de la polymérisation<sup>[72,73]</sup>.

L'agencement des gouttelettes de phase dispersée les unes par rapport aux autres fait que l'épaisseur du film de monomères n'est pas homogène en tout point de l'émulsion. Ainsi, la quantité de monomère est plus importante au niveau des « arêtes » communes entre cellules voisines, appelées bords de Plateau, et à leur points de jonction (vertex ou nœuds) qu'au niveau des faces séparant deux cellules adjacentes (**Figure 16**)<sup>[74]</sup>.



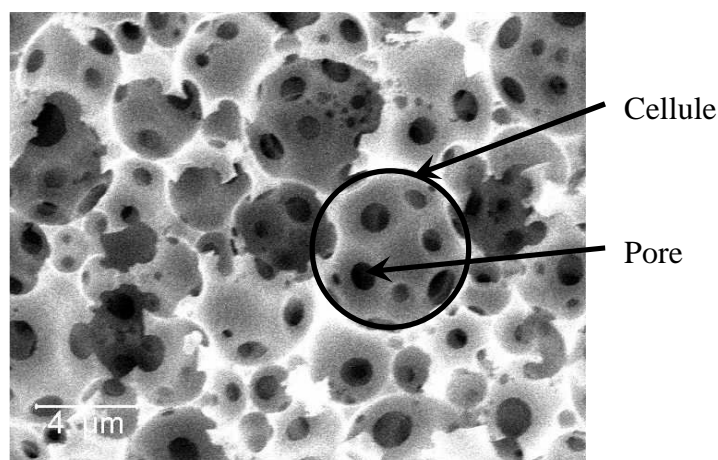
**Figure 16 : Représentation d'une mousse tridimensionnelle**

Au cours de la polymérisation, le polymère en croissance tend à se rétracter et localement, là où le film de polymère est le plus mince, donc là où les gouttelettes sont les plus proches, le film se déchire créant des interconnexions entre cellules adjacentes.

D'autres travaux suggèrent une contribution de l'agent tensioactif. Ainsi, Barby et Haq<sup>[32]</sup> considèrent l'intervention du tensioactif dans l'émulsion comme point de « nucléation » des pores. En effet, au tout premier stade de l'émulsion, le tensioactif fait partie intégrante de la phase continue où il est dissous par les monomères. Au cours de la polymérisation, les molécules de tensioactif, placées à l'interface eau/huile, ne sont plus solubles dans le polymère en croissance et se trouvent alors exclues des deux phases. Elles tendent alors à se regrouper, créant une troisième phase qui, après lavage du polymère et extraction du tensioactif, serait à l'origine des pores de la structure polyHIPes.

Williams et Wroblewski<sup>[69]</sup> ont observé une modification de la structure poreuse avec la concentration en tensioactif. L'excès de tensioactif par rapport à la quantité nécessaire pour former l'interface est alors, selon les auteurs, dispersé dans la phase continue entourant la phase aqueuse. A faible fraction de tensioactif, les gouttelettes de phase aqueuse sont totalement entourées d'huile ; au fur et à mesure que cette fraction s'accroît, le film

monomérique s'amincit et se rétracte aux points où les gouttelettes de phase aqueuse se touchent. En conséquence, plus le taux de tensioactif est élevé, plus les pores sont grands.



**Figure 17 : Clichés de MEB de polyHIPEs ( $\times 10000$ )**

Les matériaux polyHIPEs se caractérisent donc par une très faible densité, typiquement inférieure à 0,1, due à leur structure interconnectée, hautement poreuse, pouvant aller jusqu'à 99 % de volume poreux<sup>[75]</sup>. Les diamètres des cellules peuvent varier de 2 à 100  $\mu\text{m}$ , voire en deçà si on considère le remplissage inter-gouttelette (**Figure 14**).

### ***b) Intérêt des polyHIPEs***

La voie de synthèse modulable des matériaux polyHIPEs leur confère des propriétés particulières intéressantes pour un certain nombre d'applications. Par ailleurs, la grande variété de monomères utilisables accroît la gamme de propriétés envisageables et donc, potentiellement, les domaines d'applications des matériaux. De plus, le grand intérêt de tels matériaux microcellulaires se vérifie aisément par la pléthore de brevets mettant à profit leurs caractéristiques<sup>[32,53,70,76-78]</sup>.

### ***c) Applications des polyHIPEs***

Dans la présente partie, nous présentons un inventaire non exhaustif d'applications des matériaux polyHIPEs.

#### ***$\alpha$ ) Supports pour la synthèse organique***

Les hautes porosités accessibles avec les matériaux polyHIPEs leur confèrent un grand intérêt en tant que supports pour la synthèse organique (supports de catalyseurs, synthèse

peptidique,...)[<sup>75,79,80</sup>], pour l'extraction spécifique des composés (« scavengers ») [<sup>81</sup>]. Le principe des réactions supportées consiste à fixer sur un solide inerte l'un des constituants du milieu réactionnel (catalyseur, réactif,...). Ce type de réaction hétérogène sur support assure, au travers d'une mise en œuvre aisée, une récupération facilitée des produits et permet de travailler en excès de réactifs en solution, conduisant, d'une part à l'amélioration du rendement et/ou de la cinétique de réaction et, d'autre part, à réduire la quantité de produits coûteux ou toxiques. Par ailleurs, les supports insolubles, tels que les polymères réticulés, présentent une rigidité suffisante pour limiter les mouvements des fonctions supportées, assurant ainsi une bonne isolation des sites réactifs.

Schoo et coll.[<sup>82</sup>] ont démontré que la nature de l'interface entre le support polyHIPE et le catalyseur influait fortement sur l'activité de ce dernier : une interaction électrostatique conduit à des sites catalytiques plus actifs que dans le cas où le catalyseur est lié de façon covalente sur le support. Par ailleurs, l'activité se révèle être fortement influencée par la quantité de catalyseur supporté par des liens physiques. Il s'avère toutefois que l'efficacité du catalyseur supporté par rapport à son homologue en solution varie suivant le système catalytique employé et la réaction étudiée[<sup>80,82,83</sup>].

L'apport des matériaux polyHIPEs repose donc sur leur grande porosité et sur la possibilité de moduler la structure poreuse (surface spécifique, diamètres de cellules et de pores) afin d'avoir des conditions optimales de synthèse. Ces matériaux, de par leur structure, permettent d'avoir une grande capacité de synthèse.

### *β) Absorbants pour liquides*

Les matériaux polyHIPEs sont également capables d'absorber rapidement de grandes quantités de liquide par capillarité[<sup>32,84,85</sup>]. Le volume absorbé est fonction de la tension de surface, des paramètres de solubilité et de la viscosité du liquide. La composition et les conditions d'élaboration du polyHIPE déterminent également ses capacités d'absorption en modulant son caractère hydrophile[<sup>66,86</sup>]. Par exemple, des formulations riches en composés fluorés présentent des capacités d'absorption limitées pour l'eau[<sup>87</sup>]. A l'inverse, l'utilisation de matériaux polyHIPEs pour l'absorption de solutions aqueuses peut nécessiter une hydrophilisation du support, généralement obtenue par traitement post-polymérisation des monolithes avec une solution de tensioactif(s) ou de sels hygroscopiques[<sup>71,85,88</sup>].

Ces différences d'affinité en fonction de la formulation ont été mises à profit par Ruckenstein et Sun pour séparer des mélanges liquides de deux solvants. Des matériaux « dissymétrique en composition » ont ainsi été élaborés par polymérisation d'émulsions

concentrées en utilisant simultanément des monomères hydrophobes dans une phase et des monomères hydrophiles dans l'autre.

### *χ) Supports de croissance cellulaire*

La structure cellulaire interconnectée des polyHIPEs a été mise à profit dans un certain nombre de travaux comme support pour la croissance de cellules animales ou végétales. La pénurie de tissus ou organes pour les transplantations constitue un moteur pour le développement des techniques d'ingénierie tissulaire. Cette méthode repose sur la croissance de tissus à partir de l'implantation de cellules « souches » adhérentes sur un substrat, généralement un polymère biodégradable.

Les matériaux polyHIPEs présentent un grand intérêt dans ce domaine du fait de la possibilité de contrôler les dimensions de la structure poreuse (diamètres de cellules, ou cavités, et de pores) et donc la dimension des cellules vivantes en croissance<sup>[89]</sup>. L'existence d'interconnexions assure une bonne pénétration des cellules au sein de la structure poreuse ainsi que l'acheminement jusqu'à elles des nutriments nécessaires à leur développement et l'élimination des déchets de croissance<sup>[90-93]</sup>.

Dans le cas de supports polymères organiques tels que le poly(styrène-divinylbenzène), une modification préalable de la surface est nécessaire afin d'améliorer simultanément l'hydrophilie et la biocompatibilité de la surface vis-à-vis des cellules, et donc de permettre la croissance cellulaire<sup>[90,94,95]</sup>.

### *δ) Supports chromatographiques*

La nature de la colonne constitue l'élément-clé en chromatographie. Dans ce domaine, les matériaux polyHIPEs apportent des solutions à certains problèmes rencontrés avec les colonnes classiques, généralement à base de matériaux inorganiques sous forme de billes.

Les résines organiques présentent ainsi une meilleure stabilité mécanique et chimique, à laquelle s'ajoutent des capacités et des taux d'échanges élevés par rapport à leurs homologues inorganiques. Par ailleurs, la formulation du polymère constitue un moyen aisé de modifier les caractéristiques précédentes et permet d'élaborer des résines spécifiquement adaptées à des applications particulières. Il est ainsi possible d'élaborer des résines échangeuses d'ions en modifiant la surface des cellules par greffage de fonctions assurant la reconnaissance des espèces à isoler<sup>[96,97]</sup>.

La structure hautement poreuse des polyHIPEs induit des surfaces spécifiques élevées et assure une circulation facilitée des éléments à l'intérieur du support. Ceci limite ainsi les

problèmes de diffusion que l'on pouvait rencontrer avec les résines à billes et accroît généralement l'efficacité de capture par rapport aux colonnes remplies<sup>[33,97]</sup>.

Enfin, d'un point de vue élaboration, l'inconvénient des colonnes formées à partir de billes repose sur l'uniformité d'empilement de ces dernières. Des conditions d'élaboration particulières, notamment à haute pression, sont requises afin d'obtenir des colonnes sans défauts, qui plus est avec une très haute reproductibilité.

La méthodologie des polyHIPEs s'avère suffisamment aisée pour résoudre ces problèmes : l'émulsion est alors coulée dans un tube par la suite placé en étuve afin d'assurer la polymérisation. Un grand nombre de colonnes identiques en terme de structure peuvent ainsi être élaborées.

## **VI-) OBJECTIF**

L'objectif de notre travail est de mettre à profit la structure poreuse et parfaitement contrôlable des matériaux microcellulaires de type polyHIPE afin d'élaborer des filtres permettant de capter des particules submicroniques, de type PM<sub>2,5</sub>.

La géométrie des supports filtrants est un disque de 13 cm de diamètre (dimension imposée par le diamètre du porte-échantillon servant au tests de filtration) et d'épaisseur aussi faible que possible afin de limiter le phénomène de perte de charge.

Les formulations classiques des polyHIPEs sont basées sur un système styrène et divinylbenzène ; la stabilisation de la dispersion eau-dans-huile est assurée par du Span 80. L'inconvénient majeur de telles compositions est qu'elles conduisent généralement à des matériaux relativement fragiles et friables. De telles propriétés risquent de nuire à leur utilisation en tant que filtres. En conséquence, nous avons cherché à améliorer la tenue mécanique des matériaux avant tout essai en filtration.

**CHAPITRE II :**  
**ELABORATION DE MATERIAUX**  
**MICROCELLULAIRES**  
**A BASE DE POLYURETHANE**





Notre objectif est d'élaborer des matériaux polymères à structure microcellulaire contrôlée à partir d'émulsions inverses concentrées et qui présentent une stabilité mécanique suffisante pour être aisément manipulables et résistants vis-à-vis des conditions de filtration.

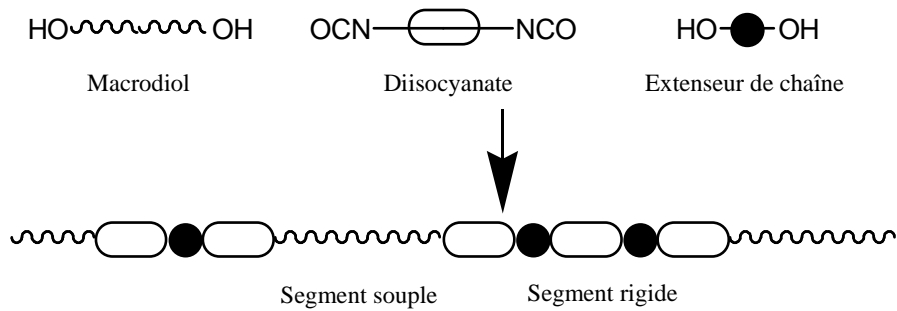
L'amélioration de la tenue mécanique de ces matériaux par rapport à ceux à base de polystyrène a tout d'abord été considérée en modifiant leur composition chimique. L'élaboration de polyHIPES à partir d'un réseau polymère polyuréthane plus souple que le polystyrène a ainsi été étudiée.

## **I-) GENERALITES**

La dénomination « polyuréthane » caractérise une classe de polymères issue des progrès effectués en Allemagne dans le domaine des matières plastiques durant la deuxième Guerre Mondiale mais qui n'a trouvé une application industrielle qu'après 1945. En fait, le véritable point de départ du développement des polyuréthanes a pour origine des travaux menés par le docteur Otto Bayer. A partir de 1937, il expérimenta des réactions faisant intervenir des diisocyanates en vue d'obtenir des fibres de qualité mécanique équivalente, voire supérieure au nylon. A son tour, au début des années 1940, Du Pont étudia les produits de réaction entre les polyisocyanates et différents glycols, polyamides, polyesters, diamines,...

### **I-1) Structure des polyuréthanes**

Les polyuréthanes (PU) sont typiquement obtenus par polycondensation de polyisocyanates avec des composés comportant au moins un atome d'hydrogène réactif comme peuvent en avoir les groupes hydroxyle ou amine. Dans les cas les plus fréquemment rencontrés, la structure polyuréthane, linéaire ou ramifiée, est composée de deux parties donnant la dénomination de polyuréthane segmenté (**Figure 18**) : un macrodiol constitue ce qui est appelé segment souple, alors que les segments rigides sont formés par combinaison des molécules de polyisocyanate avec un extenseur de chaîne, qui correspond à un diol ou une diamine de bas poids moléculaire. En s'associant à deux molécules de polyisocyanate, cet extenseur renforce la structure du polymère entre deux brins polyisocyanate en augmentant localement la densité de groupes C=O et N-H. L'établissement de liaisons hydrogène interchaînes au niveau des segments rigides est alors possible, modulant ainsi les propriétés du polymère final.



**Figure 18 : Schéma général pour le cas simple d'un polyuréthane linéaire<sup>[98]</sup>**

Toutefois, l'utilisation d'un extenseur de chaîne n'est pas obligatoire ; certains travaux font référence à l'élaboration de PU dans lesquels sont présents uniquement des segments souples (macrodiol)/polyisocyanate ; dès lors la dénomination « PU segmenté » n'est plus valable.

Etant donné que la température de transition vitreuse des segments rigides est très supérieure à celle des segments souples, les premiers jouent le rôle de liens physiques et les seconds assurent l'élasticité, dans la gamme délimitée par les températures de transition vitreuse des deux blocs. La morphologie des PU segmentés est assimilable à la dissolution de segments rigides ou de domaines microcristallins formés par l'association physique de segments rigides au sein d'une matrice de segments souples. Cette incompatibilité thermodynamique segments souples/segments rigides se traduit par une ségrégation entre les deux types et la formation d'une structure pseudo-biphasique. Cette dernière dépend fortement de l'interaction segments souples/segments rigides, de la mobilité des segments rigides ainsi que de la viscosité du système<sup>[99]</sup>.

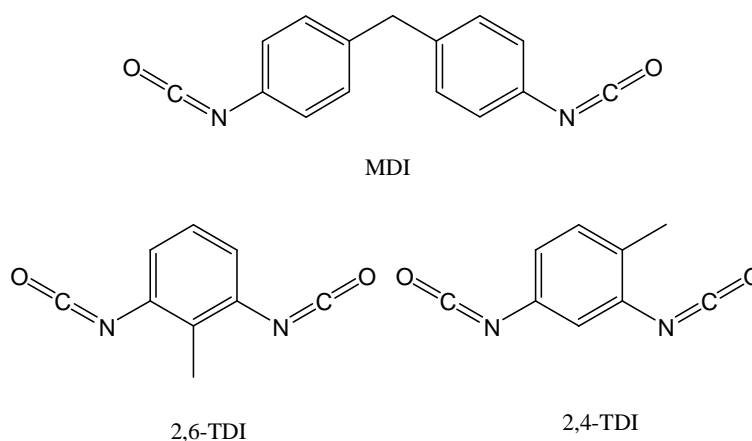
La combinaison de ces segments rigides et souples est en partie à l'origine des propriétés tout à fait particulières des PU qui peuvent être modulées en ajustant différents paramètres : la structure chimique des polymères impliqués, la structure et la morphologie de ces polymères au cours de la polymérisation, des traitements post-polymérisation. Ainsi il a été observé par un certain nombre d'auteurs que les meilleures propriétés étaient obtenues lorsque la ségrégation segments souples/segments rigides augmentait<sup>[100,101]</sup>.

Au vu de la morphologie tout à fait particulière des PU et de l'étendue des formulations envisageables, ce type de matériau a trouvé des applications dans un grand nombre de domaines : dans l'industrie pour la préparation de fibres, d'élastomères, notamment à visée biomédicales, d'adhésifs, de revêtements,...

## **I-2) Propriétés des polyuréthanes**

L'élaboration de polyHIPES à base de polyuréthane n'a, pour l'heure, pas fait l'objet de travaux référencés dans la littérature. Toutefois, ce type de formulation présente un grand intérêt expérimental étant donné la grande quantité de travaux référencés dans la littérature ayant trait à la synthèse et à l'étude des propriétés de ces matériaux.

Les propriétés du réseau polymère étant fonction de sa structure chimique et de la densité de réticulation, l'influence des différents composants du polymère a déjà fait l'objet de travaux, parmi lesquels ceux de Javni, Zhang et Petrović<sup>[102]</sup> qui ont étudié l'effet des différents isocyanates utilisés dans la production de polyuréthanes. La structure chimique du polyisocyanate influe sur la rigidité et la densité de réticulation des réseaux polyuréthane formés. La rigidité du réseau est sensée augmenter avec la rigidification de la structure de l'isocyanate (aliphatique < cycloaliphatique < aromatique). Ainsi, un diisocyanate de 4,4'-diphénylméthane (MDI, **Figure 19**), formé par association linéaire de deux cycles aromatiques portant chacun une fonction isocyanate, est moins rigide qu'un diisocyanate de toluène (TDI, mélange 80/20 de 2,4 et 2,6-TDI **Figure 19**) où les deux groupes -NCO sont portés par le même cycle.



**Figure 19 : Structure du MDI et des TDI**

Parallèlement, la fonctionnalité du polyisocyanate modifie la température de transition vitreuse et les propriétés mécaniques et de gonflement des PU, en cela qu'un triisocyanate conduit à la formation d'un réseau. La présence d'un triisocyanate se traduit par une diminution significative de l'agrégation des segments rigides, et donc par une diminution de la taille des domaines cristallins. De plus, l'augmentation de la réticulation ainsi générée

entraîne une diminution de la mobilité des segments souples, se manifestant expérimentalement par une augmentation de la température de transition vitreuse des PU<sup>[103]</sup>.

L'influence du type et de la réactivité du polyisocyanate utilisé se traduit au niveau des propriétés thermiques et mécaniques du polymère formé<sup>[104-106]</sup>. De la même façon, la variation de la nature du segment souple permet de moduler les propriétés du PU résultant. Ainsi, le remplacement d'un segment polypropylène glycol (PPG) par du polybutadiène hydroxytélchélique (HTPB) au sein du PU se traduit par une augmentation de la résistance du matériau accompagné d'une diminution de l'élongation<sup>[107]</sup>. De plus, la température de transition vitreuse  $T_g$  d'un PU à base de HTPB est inférieure à celle de l'équivalent PPG : la structure linéaire du HTPB conduit à une plus grande flexibilité et mobilité des chaînes, tandis que les groupes méthyle du PPG tendent à limiter le mouvement des chaînes. Cet effet de la linéarité plus ou moins prononcée des polyols sur la  $T_g$  se retrouve également au niveau des polyisocyanates.

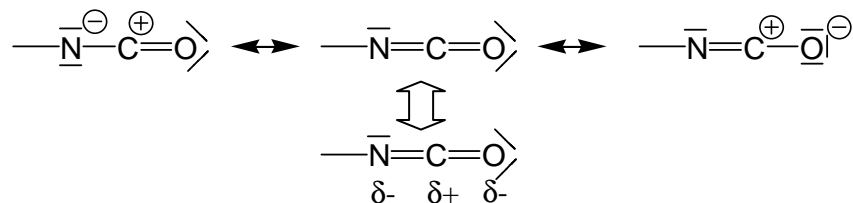
En conclusion, les propriétés des polyuréthanes peuvent être facilement modulées en modifiant les monomères employés, tels que des diols rigides, des polyols flexibles et des polyisocyanates.

### **I-3) Contribution à la synthèse de polyHIPEs**

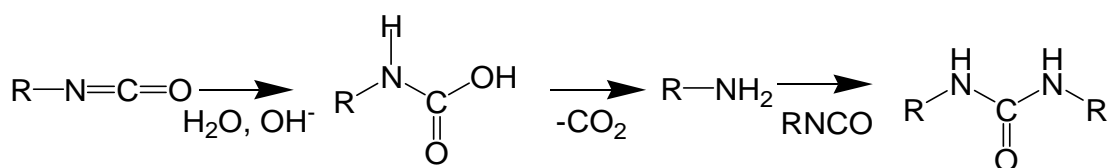
La synthèse de matériaux polyHIPEs fait intervenir la notion de dispersion d'une phase aqueuse au sein d'une phase continue constituée par les monomères. L'éventualité de la synthèse de polyuréthanes en milieu dispersé a déjà été envisagée. En effet, les dispersions aqueuses de PU sont largement utilisées en tant qu'encapsulants<sup>[98]</sup>, adhésifs et revêtements de divers matériaux tels que les textiles, métaux, plastiques et bois<sup>[108]</sup>. Les revêtements ainsi formés présentent une grande élasticité et une bonne résistance, que ce soit aussi bien à l'abrasion qu'à l'impact à basse température.

La méfiance que l'on peut avoir au sujet de la synthèse de PU en milieu aqueux repose sur la réactivité éventuelle des groupes isocyanate -NCO avec l'eau. En effet, les isocyanates sont connus pour avoir une grande réactivité vis-à-vis de nombreux réactifs nucléophiles<sup>[109]</sup>. Du fait de l'existence de doubles liaisons cumulées, le groupe NCO présente plusieurs formes mésomères, suggérant la possibilité de réagir aussi bien avec un nucléophile par attaque sur le carbonyle, qu'avec un électrophile par l'intermédiaire des doublets non liants de l'azote ou de l'oxygène. Tout cela rend cette fonction extrêmement réactive, notamment avec l'eau,

transformant la fonction isocyanate en une amine susceptible de réagir à nouveau avec une fonction NCO pour conduire à un groupe urée (**Figure 21**).

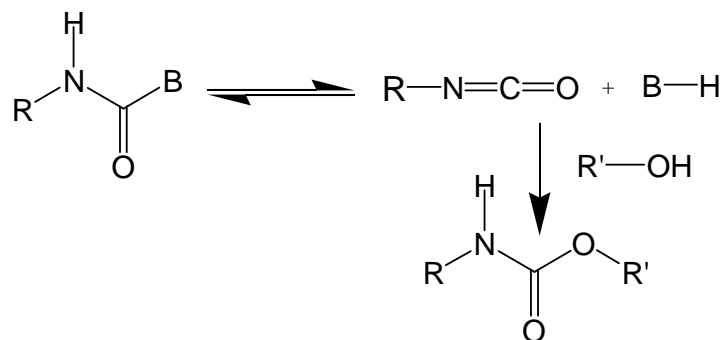


**Figure 20 : Formes mésomères de la fonction isocyanate**



**Figure 21 : Hydrolyse des fonctions isocyanate**

De façon à limiter ces réactions parasites avec l'eau, de nouveaux systèmes polyisocyanate dans lesquels les fonctions NCO se présentent sous une forme protégée de façon réversible ont été développés<sup>[110]</sup> (**Figure 22**).



**Figure 22 : Schéma réactionnel de la synthèse de PU par protection-déprotection des fonctions isocyanate**

Les groupes isocyanate sont protégés sous une forme amide, non réactive avec l'eau, par des agents bloquants tels que l' $\epsilon$ -caprolactone, la méthyléthylcétoxime (MEKO), des phénols, des triazoles, des imidazoles, des amines, etc. Cette méthode s'appuie sur le fait que le passage de l'espèce bloquée à celle « hydro-réactive » correspond à un équilibre réversible thermiquement ; ainsi à haute température l'isocyanate et l'agent bloquant sont régénérés. Etant donné que les isocyanates aromatiques sont généralement plus réactifs avec l'eau que

leurs homologues aliphatiques, cette technique se prête particulièrement à l'élaboration de dispersions de PU à base de polyisocyanates aromatiques<sup>[111]</sup>. Sur le même principe, mais sans intervenir dans la synthèse de PU, des fonctions isocyanate protégées peuvent être utilisées afin d'immobiliser sur un support de petites molécules organiques, types oligonucléotides ou peptides, voire des protéines ou de l'ADN<sup>[112]</sup>.

Une autre voie permettant de s'affranchir de l'hydrolyse des fonctions isocyanate consiste à substituer la phase aqueuse par un milieu dispersé organique. Ce dernier est choisi de telle façon que le tensioactif stabilisant la dispersion et le polymère formé y soient insolubles, par exemple le cyclohexane pour les PU<sup>[113]</sup>.

Comme nous venons de le voir, la maîtrise de la réaction d'hydrolyse des fonctions isocyanate a fait l'objet d'un certain nombre de travaux scientifiques. Toutefois, Tiarks, Landfester et Antonietti ont mis en évidence par RMN et IR que, dans le cas de la préparation d'une dispersion polyuréthane à partir de dodécane-1,2-diol et de diisocyanate d'isophorone dans l'eau, la réaction prépondérante était celle du diisocyanate avec le macrodiol et que l'attaque éventuelle des fonctions NCO par l'eau n'était que très limitée. Ils ont expliqué ce phénomène en considérant que la concentration en polyisocyanate à l'interface phase continue/eau est relativement faible. Par ailleurs, la réaction éventuelle à l'interface de ces fonctions NCO avec l'eau génère une amine hydrophile qui va donc rester préférentiellement au contact de la phase aqueuse et va ainsi créer une sorte de couche protectrice, ralentissant la réaction d'hydrolyse des autres fonctions isocyanate et favorisant ainsi la réaction plus rapide de formation du PU<sup>[114]</sup>. Il a été également observé qu'en présence d'alcalins, ce qui est le cas dans les émulsions HIPE, la réaction d'hydrolyse éventuelle des fonctions isocyanate est fortement limitée à la formation de l'amine primaire<sup>[115]</sup>. De plus, l'utilisation d'un agent tensioactif stabilisant la dispersion intervient très certainement dans la limitation du phénomène en cela que, en se plaçant à l'interface phase continue/phase aqueuse, il limite le contact direct entre les deux phases, et donc entre l'eau et les fonctions isocyanate.

Christian et coll. ont montré de leur côté qu'il était possible de limiter la réaction d'hydrolyse des fonctions isocyanate en travaillant avec un mélange eau/alcool. Ils ont démontré que, suivant la nature de l'alcool employé, il était possible de rendre la réaction précédente très peu compétitive vis-à-vis de la réaction souhaitée de condensation de l'isocyanate sur les fonctions hydroxyle du sucrose<sup>[116]</sup>.

## **II-) PREPARATION DE POLYHIPES DE POLYURETHANE**

Les PU présentent un grand intérêt du fait de leurs propriétés remarquables mises à profit dans un grand nombre d'applications (adhésifs, revêtements, fibres, liants pour carburant de fusée,...). Nous avons cherché à les utiliser afin d'obtenir des polyHIPES plus souples et plus facilement manipulables que ceux couramment utilisés à base de poly(styrène-*co*-divinylbenzène).

### **II-1) Composants de l'émulsion**

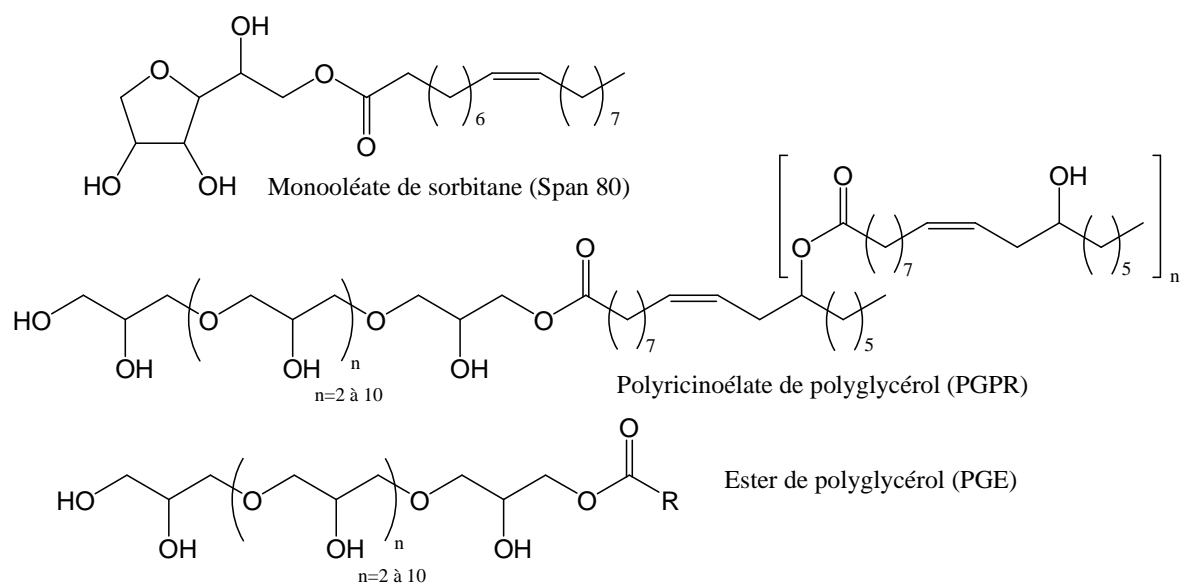
Nous avons utilisé des monomères de fonctionnalité adéquate pour former un réseau tridimensionnel et qui soient suffisamment hydrophobes pour obéir au cahier des charges imposé par la technique de synthèse employée. La majorité des polyuréthanes étant synthétisés par polycondensation d'un polyisocyanate avec un macrodiol, nous nous sommes tournés vers cette méthode de synthèse<sup>[102]</sup>. Cependant, d'autres voies de synthèse existent : ouverture de carbonates cycliques par des diamines<sup>[117]</sup>, réaction diamines-bischloroformiate.

Un certain nombre de formulations ont été étudiées, reposant sur des modifications au niveau de la nature du tensioactif, de la structure et des caractéristiques des diols et des polyisocyanates employés.

#### **a) Phase continue**

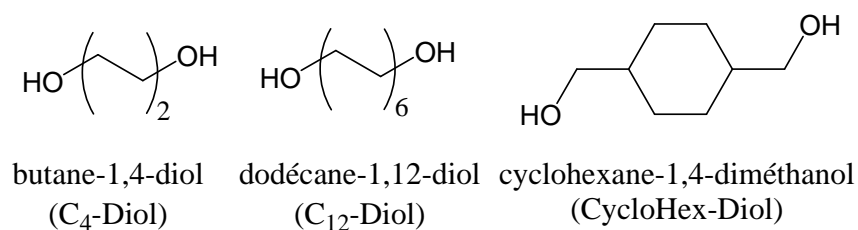
##### **$\alpha$ ) Tensioactif et monomères**

La dispersion de la phase aqueuse au sein de la phase continue est facilitée par l'utilisation d'un agent tensioactif adéquat permettant de stabiliser l'émulsion en abaissant la tension interfaciale. La nature du tensioactif pouvant être employé pour la synthèse de HIPES est très variée<sup>[32,46,71]</sup>. Nous avons envisagé trois agents stabilisants commerciaux : le monooléate de sorbitane (Span 80, HLB = 4,3), tensioactif le plus « efficace » et le plus usité<sup>[32,93]</sup>, le polyricinoléate de polyglycérol (PGPR90, ester polyglycérique d'acides gras d'huile de ricin, HLB = 1<sup>[118]</sup>) et un ester de polyglycérol (PGE80) (**Figure 23**).



**Figure 23 : Structure chimique des tensioactifs employés**

En outre, pour pouvoir former un matériau par polymérisation d'une émulsion inverse concentrée, il est indispensable que les monomères employés soient insolubles dans la phase aqueuse, et par conséquent très hydrophobes. Notre choix s'est porté sur des composants commerciaux dont certains ont déjà été employés lors de la synthèse de polyuréthane : il s'agit du dodécane-1,12-diol ( $C_{12}$ -Diol)<sup>[114]</sup> et du cyclohexane-1,4-diméthanol (CycloHex-Diol). Afin de moduler le caractère souple des polyuréthanes apporté par les segments diol, nous avons également employé un diol de plus courte chaîne carbonée, le butane-1,4-diol ( $C_4$ -Diol), en dépit du fait que sa structure lui donne un caractère plutôt hydrophile (**Figure 24**).

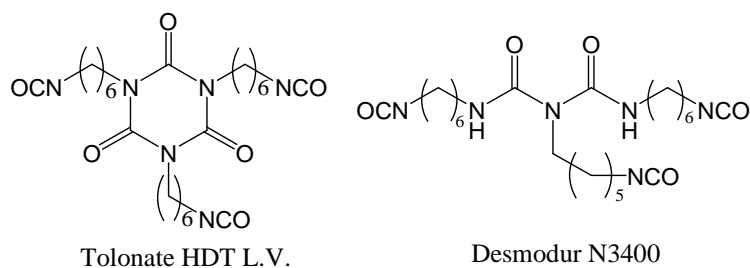


**Figure 24 : Structure chimique des diols employés**

La sélection du polyisocyanate implique une nécessité supplémentaire : celle d'avoir une fonctionnalité au moins égale à 3 afin de pouvoir former un réseau polyuréthane tridimensionnel. Ainsi, les triisocyanates usités appartiennent à la série des biurets de diisocyanate d'isophorone (Tolonate HDT, Rhodia) et de diisocyanate d'hexaméthylène (Desmodur, Bayer). Le choix des isocyanates repose également sur une considération relative



aux effets de viscosité susceptibles de limiter l'incorporation de la phase dispersée et la stabilité de l'émulsion. Ainsi, nous avons envisagé des composés présentant des viscosités relativement faibles : le Tolonate HDT L.V.<sup>[103]</sup> (pour low viscosity) et le Desmodur N3400<sup>[102,119]</sup> qui présentent les viscosités les plus faibles parmi les différents triisocyanates commerciaux disponibles ( $\eta_{\text{Desmodur}} = 150 \pm 80$  mPa.s à 23 °C ;  $\eta_{\text{Tolonate}} = 1200 \pm 300$  mPa.s à 25 °C). (**Figure 25**).



**Figure 25 Structure chimiques des triisocyanates employés**

Les propriétés mécaniques des polyuréthanes sont modulables en changeant la nature des monomères utilisés. Ainsi, des composés diol et triisocyanate porteurs de cycle aromatique, cyclohexane ou hétérocyclique sont susceptibles d'apporter plus de rigidité, de tenue mécanique, au réseau et ont par conséquent été considérés. La vitesse de réaction de l'isocyanate avec une fonction alcool étant plus rapide avec les alcools primaires, nous nous sommes volontairement limités à ces composés, excluant ainsi des alcools potentiellement plus rigides tels que le naphthalène-2,6-diol<sup>[115]</sup>.

### *β) Emploi d'un « co-stabilisant » hydrophobe*

La formulation des polyHIPEs nécessite l'emploi d'un composant supplémentaire au sein de la phase continue. En effet, nous avons observé qu'avec une phase polymérisable constituée uniquement des monomères (diol et triisocyanate) et du tensioactif aucune émulsion HIPE ne peut être obtenue dans les conditions de synthèse définies par Lissant<sup>[48]</sup>. La fraction minimale de phase aqueuse à incorporer à l'émulsion afin de permettre la formation de connexions entre les cellules ne peut être atteinte sans ajout d'un co-stabilisant hydrophobe à longue chaîne hydrocarbonée ; expérimentalement, nous avons utilisé le tétradécane. En effet, il a été observé que cet ajout permettait de limiter fortement, voire de supprimer totalement, des phénomènes de déstabilisation de l'émulsion comme le mûrissement d'Ostwald. Un faible pourcentage d'additif hydrophobe comme le tétradécane permet d'établir une pression osmotique entre les gouttelettes les empêchant de fusionner, i.e.

assurant une plus grande stabilité vis-à-vis du mûrissement. Ainsi, moins le composant hydrophobe est hydrosoluble (solubilité dans l'eau  $< 10^{-7}$  mL.mL<sup>-1</sup>), plus il aura d'effet sur la pression osmotique et ce, quelle que soit sa structure chimique. Il a également été observé que l'ajout de ce composé ne jouait aucun rôle sur la taille des cellules dans le cadre de la synthèse de latex de polystyrène<sup>[120]</sup>.

***b) Phase dispersée***

La phase dispersée de l'émulsion à l'origine de la macroporosité du matériaux est composée d'une solution aqueuse (représentant au moins 74 % masse de l'émulsion finale) et d'un électrolyte (expérimentalement NaCl) intervenant dans le maintien de la stabilité de l'émulsion.

**II-2) Synthèse de polyHIPEs**

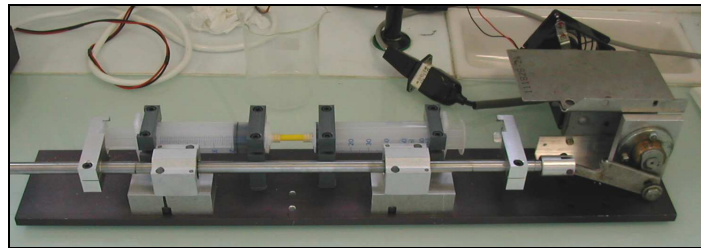
***a) Formation de l'émulsion***

La méthode classiquement employée, y compris au Laboratoire, pour la formation d'émulsions inverses types HIPE consiste à ajouter goutte à goutte la phase aqueuse à la phase continue dans un réacteur, sous agitation mécanique (*Pour plus de détails sur les différentes méthodes d'émulsification, voir en Annexe*) <sup>[32,53,70,85,121,122]</sup>. Avec les monomères employés pour les polyHIPEs de PU, nous avons observé une mauvaise incorporation de l'eau dans l'émulsion, la fraction en phase aqueuse restant irrémédiablement en deçà des 74 % requis par la définition. Ce comportement a été observé aussi bien avec un diol solide (C<sub>12</sub>-Diol) qu'avec un diol liquide (C<sub>4</sub>-Diol) et peut s'expliquer par des problèmes d'homogénéisation de la phase continue par la technique d'agitation choisie. Cela nous a obligé à trouver une méthode de substitution.

Dans un premier temps, nous avons envisagé l'émulsification dans un mortier avec une agitation manuelle : nous avons préalablement broyé finement le diol, lorsque ce dernier était solide, avant de lui ajouter les autres composants de la phase continue. Une fois une phase continue homogène obtenue, on lui ajoute goutte à goutte, toujours dans le mortier sous agitation manuelle, la phase aqueuse à l'aide d'un pousse-seringue. Nous avons alors réussi à obtenir des émulsions stables avec des fractions en eau pouvant aller jusqu'à 85 % en masse. L'inconvénient de cette méthode reste toutefois que l'agitation n'est pas constante d'une émulsion à l'autre et par conséquent on introduit un paramètre de variation supplémentaire,

qui de plus est relativement difficile à contrôler. Par conséquent, nous avons cherché à combiner la méthode d'homogénéisation du mortier avec la reproductibilité de formation de l'émulsion par agitation mécanique : pré-broyage du diol et homogénéisation de la phase continue au mortier, puis transfert dans le réacteur pour l'addition sous agitation mécanique de la phase dispersé. Mais comme précédemment aucun résultat positif n'a été obtenu.

Une autre voie a consisté à mettre au point un système mécanique nous permettant d'avoir un certain contrôle et une bonne reproductibilité des conditions d'émulsification d'un échantillon à l'autre. Ainsi, nous avons employé un système composé de deux seringues de 50 mL reliées par un tube de faible section (diamètre intérieur : 4 mm) assurant le fractionnement de la phase aqueuse en fines gouttelettes dispersées dans la phase continue (**Figure 26**). Une seringue est remplie avec le mélange phase aqueuse/phase continue, l'autre étant complètement vide avec le piston enfoncé au maximum. Un moteur permet d'appuyer alternativement sur l'un puis l'autre des deux pistons, entraînant ainsi les deux phases d'une seringue à l'autre, ce qui aboutit à la formation de l'émulsion.



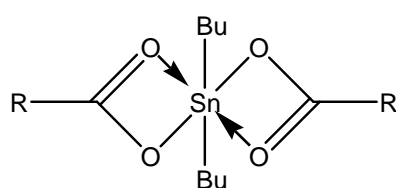
**Figure 26 : Photographie de l'appareillage pour la formation des émulsions HIPE**

La vitesse de rotation du moteur étant constante, les conditions d'émulsification d'une manipulation à l'autre sont parfaitement reproductibles. Le seul inconvénient de cette méthode est que l'on ne peut pas contrôler en cours de manipulation le volume de phase aqueuse. Avec les autres méthodes (en réacteur ou au mortier), on peut arrêter l'addition de la phase aqueuse si on observe que son incorporation commence à devenir difficile. Avec la méthode du « pousse-seringue », on met une fraction en eau équivalente à la porosité recherchée et si cette fraction est trop importante, l'incorporation de l'eau est incomplète et l'émulsion obtenue est inutilisable.

### ***b) Polymérisation de l'émulsion et traitements du polymère***

L'obtention de polyHIPES nécessite la polymérisation de l'émulsion HIPE stable. Etant donné la nature des monomères, la réaction de polymérisation est une polycondensation.

La synthèse de polyuréthane n'induit pas nécessairement l'emploi d'un catalyseur, comme nous avons pu l'observer expérimentalement ou comme cela a pu être décrit dans la littérature. Cependant, il peut être intéressant d'accélérer cette réaction en polymérisant soit à plus haute température<sup>[102,104,123]</sup>, soit en utilisant un catalyseur (amines, acides de Lewis,...)<sup>[119]</sup>. En ce qui concerne ce dernier cas, beaucoup de composés organométalliques ont été étudiés comme catalyseurs de réactions isocyanate/hydroxyle, parmi lesquels les organostanniques se sont révélés les plus efficaces et notamment le dilaurate de dibutylétain (DBTDL) et son dérivé ester de di(2-éthyl)hexanoate (**Figure 27**). Le premier est connu pour être un excellent catalyseur pour la formation d'un grand nombre de polyuréthanes<sup>[32,124,125]</sup>.

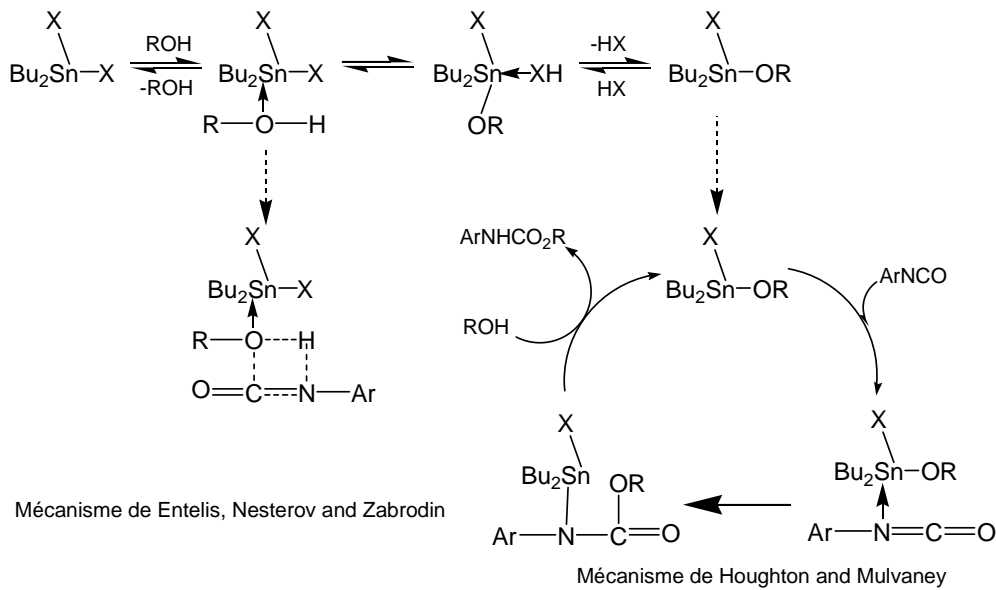


R=  $-(\text{CH}_2)_{10}-\text{Me}$  : dilaurate de dibutylétain

R=  $-\text{CH}(\text{Et})-\text{Bu}$  : di(2-éthyl)hexanoate de dibutylétain

**Figure 27 : Structure chimique des dilaurate et di(2-éthyl)hexanoate de dibutylétain**

Par ailleurs, ces catalyseurs organostanniques représentent un avantage dans notre cas car ils favorisent les réactions alcool-isocyanate par rapport aux réactions de ces mêmes isocyanates avec l'eau. Leur mode d'action n'est pas parfaitement défini cependant il est communément admis que la catalyse de la réaction alcool-isocyanate provient de la formation de complexes intermédiaires. Plusieurs mécanismes de catalyse ont ainsi été avancés, différant par la nature du réactif activé par interaction avec le catalyseur, à savoir l'alcool, l'isocyanate, voire les deux. Dans tous les cas l'interaction avec l'étain permet d'accroître la polarisation soit de la liaison O-H, soit du groupe  $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ , augmentant la réactivité du composé considéré et donc favorisant sa réaction avec l'autre réactif. Beaucoup de travaux semblent cependant aller dans le sens de la formation d'un intermédiaire alcoolate stannique conduisant à l'activation de la liaison O-H (2 exemples en **Figure 28**).



**Figure 28 : Exemples de mécanismes de catalyse par des composés à l'étain conduisant à la formation de groupes uréthane [126]**

Houghton et Mulvaney ont ainsi mis en évidence l'existence simultanée au cours d'une réaction catalysée d'uréthanisation de plusieurs types d'alcoolates stanniques présentant des réactivités différentes et en concentrations différentes dans le milieu réactionnel. Cela se traduit par une cinétique globale très complexe et explique les difficultés rencontrées pour établir un mécanisme réactionnel acceptable.

Nous avons décidé d'utiliser comme catalyseur le dilaurate de dibutylétain, à raison de 1 %<sub>masse</sub> par rapport à la quantité de monomères purs. Il est ajouté après formation de l'émulsion afin de limiter la polymérisation en cours d'émulsification. La polymérisation s'effectue ensuite dans des moules en polytétrafluoroéthylène (PTFE) pendant 24 h à 60 °C.

Le polymère obtenu est ensuite nettoyé afin d'éliminer tout les produits indésirables encore contenus dans la structure : le tensioactif, NaCl, éventuellement de l'amorceur, du catalyseur ou des monomères n'ayant pas réagi. Ce lavage est réalisé, pendant 24 h, à l'aide d'un Soxhlet en utilisant des solvants permettant de solubiliser les composés à extraire : un mélange éthanol/eau (50/50 en volume).

Une fois lavé, le polyHIPE est séché à l'air ou sous vide jusqu'à masse constante.

### **II-3) PolyHIPEs purement polyurethanes**

#### ***a) Influence de la composition de la phase continue sur la stabilité de l'émulsion concentrée***

Par définition, une émulsion étant un système métastable, l'analyse de la stabilité des émulsions concentrées est relativement arbitraire car se faisant visuellement. Ainsi, une émulsion a été considérée comme stable dans la mesure où, d'une part la totalité de la phase dispersée a été incorporée et, d'autre part, aucun rejet de phase aqueuse n'a été observé au bout de 5 h après son élaboration. Cette limite a été choisie de sorte qu'elle soit largement supérieure au temps nécessaire pour l'amorçage de la polymérisation.

#### ***α) Influence du tensioactif***

Une modification de la nature du tensioactif ne permet pas de s'affranchir de l'emploi d'un co-stabilisant : dans tous les cas, aucune émulsion stable présentant un minimum de 74 % en masse de phase aqueuse n'a pu être obtenue. En revanche, lorsque l'on ajoute le tétradécane à la phase continue, on note qu'il est possible d'obtenir un HIPE stable avec le PGPR 90 ; les tensioactifs Span 80 et PGE 80 ne permettent pas de stabiliser suffisamment les émulsions pour pouvoir les utiliser dans le cadre des formulations envisagées. Des émulsions à fraction de phase dispersée limitée ont pu être formées mais elles déphasent au cours de la polymérisation à 60 °C. Pour cette raison, nous avons utilisé dans toutes les compositions des phases continues suivantes, le PGPR 90 comme agent stabilisant l'émulsion inverse hautement concentrée.

#### ***β) Influence des monomères***

Les proportions relatives entre polyols et polyisocyanates sont imposées par les fonctionnalités respectives des monomères. Etant donné que notre objectif est de former un réseau tridimensionnel, les quantités de fonctions hydroxyle OH et isocyanate NCO doivent être égales, d'où l'emploi expérimentalement de 2 équivalents de triisocyanate pour 3 équivalents de diol.

#### ***○ Influence du co-stabilisant***

Des émulsions à base de dodécanediol et triisocyanate Desmodur N3400, stabilisées par du PGPR 90, ont été élaborées en présence d'un co-stabilisant, le tétradécane, introduit en différentes proportions (**Tableau 4**).

**Tableau 4 : Influence de la proportion de tétradécane sur la stabilité de l'émulsion**

| <i>Echantillon</i> | <i>Proportions molaires</i> |                                      |                          | <i>%<sub>masse</sub><br/>H<sub>2</sub>O</i> | <i>Stabilité de<br/>la HIPE</i> |
|--------------------|-----------------------------|--------------------------------------|--------------------------|---|---------------------------------|
|                    | <i>Diol</i><br>Nature    éq | <i>Triisocyanate</i><br>Nature    éq | <i>Tétradécane</i><br>éq |   |                                 |
| PU1                |                             |                                      | 0                        | --  | --                              |
| PU2                | C <sub>12</sub> -Diol    3  | N3400    2                           | 1                        | 80  | Oui                             |
| PU3                |                             |                                      |                          | 90  | --                              |
| PU4                |                             |                                      | 2                        | 80  | Oui                             |
| PU5                |                             |                                      |                          | 90  | --                              |

Le rôle de ce co-stabilisant à longue chaîne hydrocarbonée est d'accroître le caractère hydrophobe de la phase continue afin de favoriser l'incorporation de la phase dispersée et la stabilisation de cette dispersion. Il a également été rapporté dans la littérature que la viscosité de la phase monomérique avait une influence. Ainsi, Cameron et Sherrington ont observé qu'une viscosité élevée empêchait un mélange efficace du système, minimisant la quantité de phase dispersée incorporable dans l'émulsion<sup>[127]</sup>. Par conséquent, le tétradécane interviendrait tant au niveau de la formation que de la stabilisation de l'émulsion, de façons complémentaires (diminution de la viscosité de la phase continue facilitant l'incorporation de l'eau puis meilleure stabilisation de la dispersion). Au vu de toutes ces considérations, nous avons par la suite utilisé systématiquement du tétradécane dans nos formulations.

Nous avons également fait varier la quantité de co-stabilisant employée afin d'étudier son influence éventuelle sur la « structure » de l'émulsion, et donc sur celle du matériau final. En présence de tétradécane, une émulsion stable à 80 % de phase dispersée est obtenue (**PU2** et **PU4**). En revanche, il n'est pas possible d'obtenir des émulsions à 90 % d'eau (**PU3**) même avec une proportion plus importante de tétradécane (**PU5**).

○ ***Influence des monomères utilisés***

Dans l'objectif d'élaborer des matériaux microcellulaires de tenue mécanique variable, différents monomères ont été utilisés. La stabilité des formulations ainsi obtenues a été étudiée.

**Tableau 5 : Influence de la nature du triisocyanate sur la stabilité de l'émulsion**

| Echantillon | Proportions molaires    |                            |                   | %masse<br>H <sub>2</sub> O | Stabilité de<br>la HIPE |
|-------------|-------------------------|----------------------------|-------------------|----------------------------|-------------------------|
|             | Diol<br>Nature éq       | Triisocyanate<br>Nature éq | Tétradécane<br>éq |                            |                         |
| PU1         | C <sub>12</sub> -Diol 3 | N3400 2                    | 0                 | --                         | --                      |
| PU4         |                         |                            | 2                 | 80                         | Oui                     |
| PU6         |                         | HDT LV 2                   | 0                 | --                         | --                      |
| PU7         |                         |                            | 2                 | 80                         | Oui                     |

Le **Tableau 5** confirme l'observation précédente quant à la nécessité de l'emploi de tétradécane. Parallèlement, le remplacement du Desmodur N3400 linéaire par un triisocyanate hétérocyclique, HDT LV, ne modifie pas la stabilité de l'émulsion, du moins dans le cadre de la définition de stabilité définie précédemment.

Suivant le même principe, la structure du diol et son influence sur la stabilité de l'émulsion concentrée ont été étudiées (**Tableau 6**).

**Tableau 6 : Influence de la nature du diol sur la stabilité de l'émulsion**

| Echantillon | Proportions molaires    |                            |                   | %masse<br>H <sub>2</sub> O | Stabilité de<br>la HIPE |
|-------------|-------------------------|----------------------------|-------------------|----------------------------|-------------------------|
|             | Diol<br>Nature éq       | Triisocyanate<br>Nature éq | Tétradécane<br>éq |                            |                         |
| PU4         | C <sub>12</sub> -Diol 3 | N3400 2                    | 2                 | 80                         | Oui                     |
| PU8         | CycloHex-Diol 3         |                            |                   |                            |                         |
| PU9         | C <sub>4</sub> -Diol 3  |                            |                   |                            |                         |

L'utilisation de diols à longue chaîne carbonée linéaire (**PU4**) ou renfermant un cycle (**PU8**) conduisent à l'obtention d'une émulsion inverse concentrée dont la stabilité n'est en rien modifiée. L'emploi d'un diol à chaîne courte (**PU9**) pourtant plus hydrophile que les autres diols modifie pas la stabilité de l'émulsion concentrée.

***b) Elaboration et caractérisation des matériaux issus des émulsions PU***

Les émulsions stables obtenues sont ensuite polymérisées et les matériaux extraits dans les conditions définies précédemment (cf **II-2**)b )



Les matériaux obtenus après polymérisation présentent tous un aspect effondré, et ce quelle que soit la nature du diol et du triisocyanate employés. Cette instabilité dimensionnelle semble être due aux propriétés intrinsèques des polyuréthanes, à savoir leur souplesse. La structure polyuréthane est visiblement beaucoup trop souple et s'effondre sur elle-même lorsque la phase aqueuse, qui jusque là servait de support à la formation du réseau, est éliminée. Dès lors, plus rien ne s'oppose à la contraction du réseau et l'élasticité du matériau fait s'effondrer la structure.

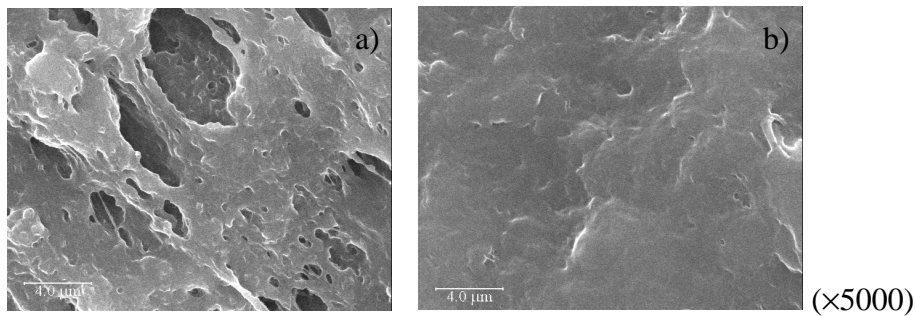
Outre la confirmation visuelle de ce compactage, l'analyse en porosimétrie par intrusion de mercure de ces échantillons met en évidence leur très faible porosité (**Tableau 7**) et la microscopie électronique à balayage confirme l'absence de structure poreuse (**Figure 29a**).

**Tableau 7 : Porosité des matériaux poreux PU déterminée par intrusion de mercure**

| <i>Echantillon</i>                  | <i>PU2</i> | <i>PU4</i> | <i>PU7</i> | <i>PU8</i>        | <i>PU9</i> |
|-------------------------------------|------------|------------|------------|-------------------|------------|
| % <sub>masse</sub> H <sub>2</sub> O | 80         | 80         | 80         | 80                | 80         |
| Porosité mesurée (%)                | 9          | 7          | 12         | N.D. <sup>a</sup> | 23         |

<sup>a</sup> : non déterminé

La substitution des monomères linéaires C<sub>12</sub>-Diol et Desmodur N3400 par des monomères porteurs de cycles, aromatiques ou non [le cyclohexane-1,4-diméthanol (**PU8**) et le Tolonate HDT LV (**PU7**)], n'entraîne aucune modification quant à l'aspect extérieur des échantillons. La souplesse des PU provenant des segments constitués par les molécules de macrodiol, nous avons également utilisé un diol plus court, le butane-1,4-diol (**PU9**). Toutefois, ces substitutions n'ont pas eu l'effet escompté, qui était une amélioration de la tenue au séchage, en d'autres termes un renforcement de la structure. En effet, tous les matériaux synthétisés apparaissent effondrés, compactés une fois séchés, et par conséquent dépourvus de structure poreuse polyHIPE (**Figure 29b**).



**Figure 29 : Analyse au MEB de polyHIPEs Diol/N3400/Tétradécane (3/2/2) : Diol=(a) C12-Diol (PU7) ; (b) CycloHex-Diol (PU8)**

***c) Intérêt et limite des formulations polyuréthane***

Cette étude nous a permis de mettre en évidence la possibilité d'élaborer des émulsions concentrées stables à partir de précurseurs de polyuréthanes. La polymérisation de ces monomères par polycondensation permet d'accéder à des matériaux polymères qui semblent particulièrement flexibles. Dans le cadre de notre étude sur les matériaux microcellulaires polyHIPEs, cette flexibilité constitue un inconvénient majeur car conduisant à l'effondrement de la structure poreuse au cours du séchage. Durant cette étape, la phase aqueuse, servant jusqu'alors de support à la structure cellulaire, est éliminée du matériau. Ainsi, sous l'effet conjugué de l'élasticité du réseau PU constituant les parois des cellules et de la faible quantité de matière composant le matériau, la structure souple s'effondre sur elle-même conduisant à un aspect compacté de l'échantillon.

L'intérêt des formulations polyuréthane pour produire des matériaux plus souples semble confirmé au vu du comportement des monolithes avant et après séchage. Toutefois, elles ne peuvent être employées pour l'élaboration de matériaux polyHIPEs. Aussi, nous avons poursuivi nos investigations en cherchant à obtenir une meilleure stabilité dimensionnelle au séchage. L'ajout au réseau de PU d'un second réseau pourrait apporter une certaine rigidité afin de compenser, au moins partiellement, l'élasticité du réseau PU. Au vu de l'étendue de la littérature concernant les polyHIPEs de poly(styrène-*co*-divinylbenzène) et étant donné que le PS est plus rigide que le PU, une association PS-PU a été envisagée.

### **III-) RESEAUX INTERPENETRES DE POLY(STYRENE/DVB) ET POLYURETHANE (PS-PU)**

Les associations physiques et chimiques entre différents types de polymères constituent une voie couramment utilisée, d'un point de vue commercial et académique, de façon à modifier les propriétés des matériaux en vue d'applications spécifiques. Toutefois, ce type d'associations nécessite la prise en compte d'un certain nombre de facteurs, et en particulier la polarité et la solubilité des polymères. L'incompatibilité entre deux polymères constitue un problème de taille puisqu'un système composé de polymères non miscibles aura tendance à subir une séparation de phase, c'est-à-dire à former des domaines bien définis constitués uniquement d'un des deux polymères, et par conséquent les propriétés initialement attendues d'une telle combinaison ne seront pas obtenues. Afin de remédier à ce problème, une méthode est couramment employée et a déjà fait l'objet d'un grand nombre de publications. Elle consiste à associer intimement deux, voire plus, réseaux polymères en les faisant s'interpénétrer l'un dans l'autre : on parle alors d'IPNs pour InterPenetrated Networks. La réticulation de chaque réseau associée à leur entrelacement permanent permet de réduire la séparation de phase intervenant entre deux polymères non miscibles<sup>[128]</sup>.

Dans notre cas, polyuréthanes et polystyrènes sont des polymères non miscibles du fait d'une différence notable de polarité (les PU étant polaires alors que les PS sont essentiellement non-polaires) caractérisée par leurs paramètres de solubilité ( $\delta_{PS \text{ linéaire}} = 17,5 \text{ (MPa)}^{1/2}$  et  $\delta_{PU \text{ linéaire}} = 20,5 \text{ (MPa)}^{1/2}$ )<sup>[129]</sup>. Par conséquent, l'interpénétration des deux réseaux constitue une voie de choix car favorisant une certaine « compatibilisation », ce qui permet d'éviter la séparation de phase entre PU et PS et d'obtenir des propriétés potentiellement nouvelles car issues de la synergie des propriétés individuelles de chacun des réseaux.

#### **III-1) Préparation d'IPNs PS-PU**

Deux voies principales ont été décrites dans la littérature. La première consiste à polymériser successivement les deux réseaux dans un processus qualifié de séquentiel. Cette approche repose sur la formation préalable d'un premier réseau qui se trouve par la suite gonflé par les monomères à l'origine du deuxième réseau, lesquels sont ensuite polymérisés à l'intérieur du premier réseau pour former le second. Ainsi, par exemple, le réseau PU est formé le premier puis gonflé par le(s) monomère(s) vinyliques, l'ensemble est porté en

température afin de permettre la décomposition de l'amorceur de polymérisation radicalaire des monomères porteurs de la fonction vinyle<sup>[130,131]</sup>. Cette méthode de polymérisation permet de former séquentiellement deux réseaux issus du même processus de polymérisation : la formation d'IPNs à base de deux réseaux formés par voie radicalaire peut ainsi être possible en évitant la formation de liaisons inter-réseaux.

La polymérisation simultanée des deux réseaux implique le mélange one-pot de l'ensemble des composés intervenant dans la formation des réseaux (monomères ou prépolymères, agents réticulants, amorceurs ou catalyseurs). Il apparaît évident que le choix des monomères est guidé non seulement par les mécanismes de polymérisation mis en jeu mais également, d'une part par la nécessité qu'ils soient miscibles en début de polymérisation et, d'autre part, par le fait qu'il ne doivent pas interagir dans les conditions de polymérisation appliquées. Ainsi le fait d'utiliser des monomères polymérisant selon des méthodes différentes permet de limiter les interactions entre les deux réseaux et donc l'interconnexion entre ces derniers. L'élaboration des deux réseaux se fait plus ou moins simultanément par l'intermédiaire de processus de polymérisation différents (exemple : radicalaire-polycondensation,...).

Une méthode de synthèse particulièrement intéressante a été décrite dans la littérature pour la formation de semi-IPNs, c'est-à-dire des chaînes de polymère linéaires interpénétrées dans un réseau polymère. Elle s'appuie plus ou moins sur les deux voies précédentes et permet de polymériser de façon séquentielle des monomères différents par voie radicalaire<sup>[132]</sup>. Elle met à profit la différence de réactivité des monomères insaturés afin de polymériser dans un premier temps le monomère le plus réactif et uniquement celui-ci. Cependant, il est apparu que l'utilisation d'un amorceur radicalaire unique pour les deux réseaux conduisait à la formation de copolymères. Cet inconvénient a été évité en utilisant simultanément deux amorceurs ayant des températures de décomposition différentes, chacun servant à l'amorçage de l'un des polymères. Le processus de synthèse, que l'on pourrait qualifier de séquentiel *in-situ*, repose donc sur une variation de température du milieu, permettant de former séparément dans le temps les deux polymères, et ce sans aucune liaison chimique entre eux.

Dans le cas qui nous intéresse, les réseaux polyuréthane et polystyrène sont formés suivant des processus de polymérisation différents, polycondensation et polymérisation radicalaire respectivement. En conséquence, la préparation des IPNs a été envisagée de façon

simultanée, tout du moins dans l'hypothèse que les vitesses de polymérisation des deux processus énoncés soient comparables.

**a) Choix des composants de l'émulsion**

Nous avons préparé des émulsions inverses concentrées à partir d'une phase continue composée de styrène, divinylbenzène, dodécane diol, Desmodur N3400 et de PGPR 90 comme tensioactif, de façon à former deux réseaux PS et PU simultanément ; les composés vinyliques sont introduits en proportions équimolaires. Ces choix reposent sur les nécessités propres à la synthèse de polyHIPEs. Le PGPR 90 a été choisi en tant que tensioactif car, d'une part, il nous permettait de former une émulsion stable à partir d'une formulation polyuréthane et, d'autre part, l'emploi de Span 80 avec les monomères cités ci-dessus ne stabilisait pas suffisamment l'émulsion comme cela a pu être vérifié expérimentalement (cf **II-3a) a** ).

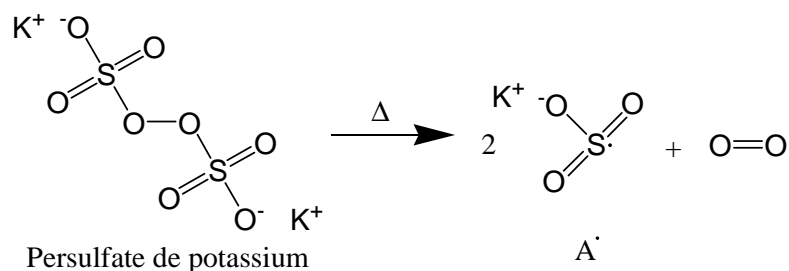
**b) Choix du « système d'amorçage »**

Les processus de polymérisation étant différent pour les deux réseaux, deux « amorceurs » ont été employés : un amorceur radicalaire et un catalyseur de polycondensation.

***α) Polymérisation radicalaire***

Le persulfate de potassium a été utilisé en tant qu'amorceur radicalaire pour la copolymérisation du styrène et du DVB, cet amorceur est ajouté à la phase aqueuse avant l'émulsification. En effet, Williams et coll. ont montré qu'un amorceur hydrosoluble conduisait à des matériaux présentant de meilleures propriétés mécaniques que ceux obtenus à l'aide d'amorceur organosoluble, comme l'azo-bisisobutyronitrile (AIBN) par exemple<sup>[133]</sup>.

L'amorçage de la polymérisation se fait par voie thermique (**Figure 30**). A 60 °C, le persulfate de potassium se décompose afin de générer deux radicaux (A<sup>•</sup>) à partir desquels va se propager la polymérisation (**Figure 31**).



**Figure 30 : Décomposition thermique de l'amorceur radicalaire**

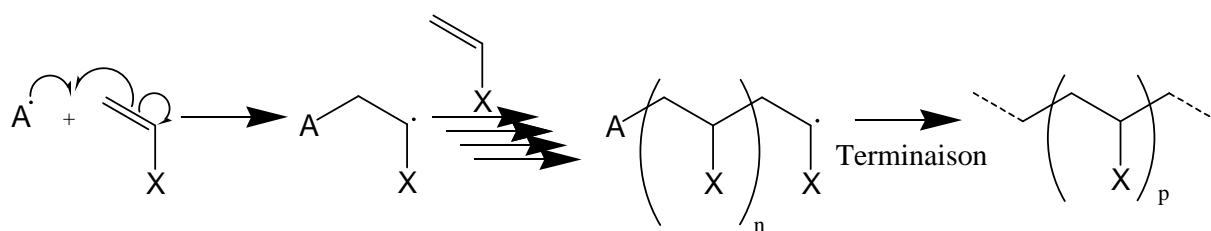


Figure 31 : Polymérisation radicalaire de composés vinyliques

### *β) Polycondensation*

Les travaux de Tabka et Widmaier<sup>[134]</sup> ont démontré que la présence de radicaux dans le milieu avait un effet inhibiteur sur la formation du réseau PU catalysée par du Sn(II) et ce quelle que soit la température de réaction. En revanche, la présence de radicaux n'a aucune influence sur l'avancement de la réaction de polycondensation lorsque cette dernière est catalysée par un composé à base de Sn(IV). La polycondensation n'est alors ni inhibée ni ralentie même en présence d'une grande concentration en radicaux. Ces travaux nous ont donc conforté dans notre choix du dilaurate de dibutylétain (DBTDL) en tant que catalyseur de polycondensation en dépit d'une réactivité plus faible des composés en Sn(IV) par rapport à des catalyseurs de degré d'oxydation II.

### **III-2) Analyses des données expérimentales relatives à la synthèse des émulsions concentrées précurseurs d'IPNs P(S/DVB)-PU**

Les compositions des différentes émulsions préparées sont reportées dans le **Tableau 8**. La première observation que l'on puisse faire est que, contrairement aux émulsions inverses concentrées de PU, l'emploi de tétradécane en tant que co-stabilisant n'est plus nécessaire lorsque l'on ajoute à la phase continue du styrène et du DVB. Ces deux monomères sont très peu hydrophiles et jouent donc le même rôle que le tétradécane : la phase continue est donc alors suffisamment hydrophobe, et de viscosité adéquate, pour permettre la formation d'une émulsion stable avec des fractions en phase aqueuse dispersée supérieures à 80 % en masse.

**Tableau 8 : Compositions des émulsions concentrées pour la synthèse d'IPNs PS-PU**

| <i>Echantillon</i> | <i>Proportions molaires</i> |                            |                 |            | <i>%<sub>mol.</sub></i> | <i>%<sub>mas.</sub></i> | <i>Stabilité de la HIPE</i> |
|--------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------|------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------------|
|                    | <i>PU</i>                   |                            | <i>P(S/DVB)</i> |            |                         |                         |                             |
|                    | <i>N3400</i>                | <i>C<sub>12</sub>-Diol</i> | <i>Styrène</i>  | <i>DVB</i> | <i>S/DVB</i>            | <i>H<sub>2</sub>O</i>   |                             |
| IPN1               |                             |                            | 1,25            | 1,25       | 33                      | 80                      | Oui                         |
| IPN2               |                             |                            | 1,67            | 1,67       | 40                      | 80                      | Oui                         |
| IPN3               | 2,00                        | 3,00                       | 2,50            | 2,50       | 50                      | 80                      | Oui                         |
| IPN4               |                             |                            | 3,75            | 3,75       | 60                      | 80                      | Oui                         |
| IPN5               |                             |                            | 10,00           | 10,00      | 80                      | 80                      | Oui                         |
| IPN6               |                             |                            | 10,00           | 10,00      | 80                      | 90                      | Oui                         |
| PS                 | 0                           | 0                          | 1,00            | 1,00       | 100                     | 80                      | Oui                         |

Pour toutes les formulations considérées, une émulsion stable a été obtenue et polymérisée pendant 24 h à 60 °C après ajout de DBTDL. Les monolithes sont ensuite nettoyés au Soxhlet par un mélange éthanol/eau (50/50) afin de les débarrasser du tensioactif assurant la stabilité de l'émulsion et, éventuellement, de restes d'amorceur ou de sels. A terme les polymères sont séchés jusqu'à poids constant.

La structure des polymères a été étudiée par microscope électronique à balayage, porosimétrie par intrusion de mercure et adsorption d'azote. Les résultats obtenus par ces deux dernières techniques sont reportés dans le **Tableau 9**.

**a) Analyse des résultats de porosimétrie par intrusion de mercure**

D'un point de vue purement visuel, on peut déjà noter que la proportion en styrène/DVB, constituant le réseau rigide, joue un rôle important sur la morphologie des échantillons. En effet, lorsque la fraction en styrène/DVB est inférieure à 40 %<sub>molaire</sub>, les monolithes apparaissent effondrés, présentant le même comportement que pour les polyHIPES purement polyuréthane vus précédemment. Cette observation est également confirmée par l'analyse en porosimétrie par intrusion de mercure (**Tableau 9**).

**Tableau 9 : Caractérisations structurales des IPNs PS-PU**

| Echantillon | % <sub>masse</sub> | Porosité                 | $\phi_{pores}^a$ | Surface spécifique <sup>b</sup>    | $\phi_{mésopores}^b$ | Aspect<br>du bloc <sup>c</sup> |
|-------------|--------------------|--------------------------|------------------|------------------------------------|----------------------|--------------------------------|
|             | H <sub>2</sub> O   | mesurée <sup>a</sup> (%) | (nm)             | (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) | (nm)                 |                                |
| IPN1        | 80                 | 12                       | /                | /                                  | /                    |                                |
| IPN2        | 80                 | 13                       | /                | /                                  | /                    | -                              |
| IPN3        | 80                 | 36                       | /                | /                                  | /                    | +/-                            |
| IPN4        | 80                 | 79                       | 1440             | 10                                 | 7                    | +                              |
| IPN5        | 80                 | 78                       | 610              | 10                                 | 7                    | ++                             |
| IPN6        | 90                 | 90                       | 2825             | 10                                 | 7                    | +                              |
| PS          | 80                 | 82                       | 571              | 14                                 | 11                   | ++                             |

$\phi_{pores}$  = diamètre des pores au maximum du pic de distribution

$\phi_{mésopores}$  : diamètre des mésopores

<sup>a</sup> : déterminé par porosimétrie par intrusion de mercure

<sup>b</sup> : déterminé par adsorption d'azote

<sup>c</sup> : - : effondré ; +/- : partiellement effondré ; + : souple ; ++ : rigide)

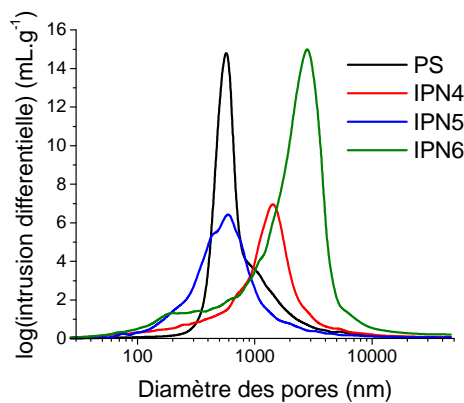
Ainsi les porosités réelles, de l'ordre 10-15 %, sont très inférieures aux 80 % visées, correspondant à la fraction en eau initialement incorporée dans l'émulsion. Le taux de PS incorporé ne semble pas suffisant pour compenser l'effet du PU et assurer le maintien de la structure poreuse ; l'effet « assouplissant » du réseau PU l'emporte et le matériau s'effondre (**IPN1** et **IPN2**).

Lorsque la fraction en PS est augmentée à 50 %<sub>moltaire</sub>, l'effondrement du monolithe a bien lieu, cependant dans une proportion moindre (**IPN3**) : le compactage de l'échantillon est plus faible que pour les compositions précédentes, d'un point de vue visuel mais également au niveau de la porosité effective (36 %), ce qui tendrait à confirmer que bien que le matériau soit encore trop souple on a bien un renforcement de la structure par augmentation de la proportion de styrène-DVB.

En revanche, on obtient des matériaux avec une bonne stabilité dimensionnelle à partir de 60 %<sub>moltaire</sub> en styrène/DVB, et donc 40 %<sub>moltaire</sub> en PU. Dès lors, les porosités attendues et les structures poreuses caractéristiques des polyHIPEs sont bien obtenues. Il apparaît donc nécessaire d'incorporer plus de 50 %<sub>moltaire</sub> de PS dans les IPNs polyHIPE afin de compenser les effets du réseaux PU (**IPN4** et **IPN5**). De plus, l'augmentation de la proportion de monomères vinyliques permet de stabiliser encore plus l'émulsion (**IPN6**), et donc d'atteindre des porosités de 90 %, alors que cela n'était pas possible pour des compositions avec des fractions en styrène/DVB plus faibles (**IPN4** et **IPN5**).



Au niveau de la taille des pores, on observe une diminution du diamètre des pores et une réduction de leur dispersion avec l'augmentation de la teneur en PS dans le matériau (**Figure 32**). Cette évolution résulte probablement d'une augmentation de la résistance du polymère entourant les gouttelettes de phase dispersée liée à l'accroissement de la proportion en styrène/DVB dans le matériau. Bien que le mécanisme de formation des interconnexions n'ait pas été clairement défini, il est communément admis qu'au cours de la polymérisation les films de polymère ont tendance à se contracter. Ceci engendre localement des déchirements aux endroits où ils sont les plus minces, à savoir là où les gouttelettes de phase dispersée sont les plus proches les unes des autres, créant ainsi des pores de communications entre les cellules<sup>[72,73]</sup>. En augmentant la proportion en réseau rigide, la résistance à la rupture du matériau doit augmenter, limitant le déchirement des films polymères et conduisant ainsi à des pores de taille plus réduite, et peut être également moins nombreux.



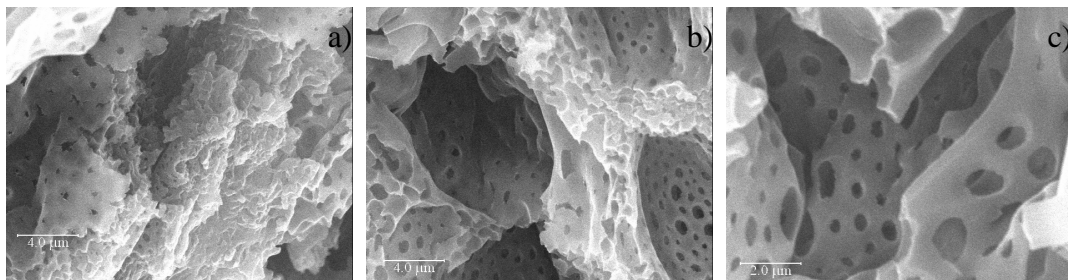
**Figure 32 : Distribution des diamètres de pores des IPNs PS-PU déterminée par intrusion de mercure**

Toutefois lorsque la fraction en phase dispersée atteint 90 % en masse de l'émulsion (**IPN6**), les films de polymère autour des gouttelettes sont beaucoup plus fins. En conséquence, les parois de cellules se déchirent plus facilement que pour l'échantillon avec une fraction en eau plus faible (**IPN5**), ce qui se traduit par une dispersion en tailles des pores et un diamètre moyen des pores beaucoup plus importants.

### ***b) Analyse en microscopie électronique à balayage***

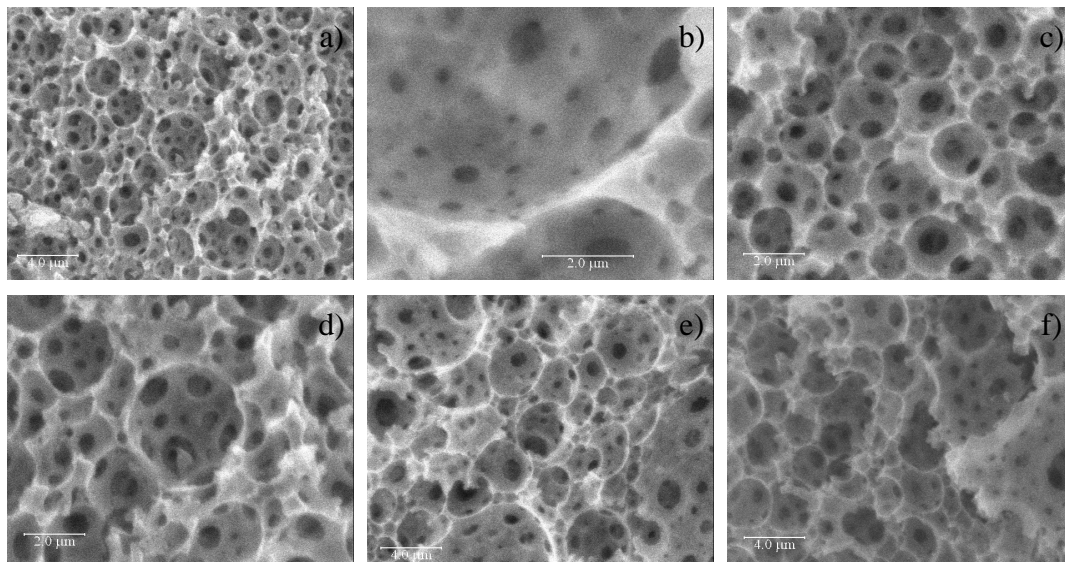
Les observations précédentes concernant les porosités effectives des échantillons ont été confirmées par microscopie électronique à balayage. Cette technique nous permet en effet de visualiser la structure « intime » de nos échantillons.

Ainsi, dans les échantillons **IPN1** et **IPN2** pour lesquels le réseau PU est majoritaire, aucune porosité n'est observée. Pour l'échantillon à 50 %<sub>molaire</sub> de styrène/DVB (**IPN3**), la rigidification du matériau se traduit par la présence de pores dans la structure. Toutefois nous n'observons pas la structure caractéristique des polyHIPEs : aucune structure cellulaire n'est visible et les pores semblent se disposer de façon anarchique dans l'échantillon. Le matériau se caractérise plutôt par une structure en « domaines poreux » et « domaines non poreux » disposés les uns à la suite des autres (**Figure 33**).



**Figure 33 : Clichés de microscopie électronique à balayage d'IPNs PS-PU (IPN3)**

En revanche, les matériaux **IPN4**, **IPN5** et **IPN6**, présentent une structure poreuse constituée de cellules plus ou moins sphériques et connectées les unes aux autres, en somme une structure caractéristique de matériaux polyHIPE (**Figure 34**).



**Figure 34 : Clichés de MEB d'IPNs PS-PU polyHIPE**

**IPN4 : a) ×5000, b) ×15000 ; IPN5 : c) ×10000, d) ×10000 ; IPN6 : e) ×5000, f) ×5000**

On peut également noter qu'à forte porosité (**IPN6**) la dispersion des diamètres de cellules augmente. Barbetta et Cameron<sup>[135]</sup> ont attribué cette dispersion des diamètres de cellules à l'accroissement de viscosité de l'émulsion avec la fraction en phase dispersée, limitant ainsi le cisaillement efficace des grosses gouttelettes de phase aqueuse. Il est donc plus difficile de générer une dispersion homogène, de fractionner les grosses gouttelettes de phase dispersée lorsque l'émulsion concentrée est très visqueuse, c'est-à-dire lorsqu'elle possède un rapport eau/huile grand<sup>[136]</sup>.

***c) Analyse de la surface spécifique***

La modification de la composition de l'IPN en réseaux PU et P(S/DVB) n'entraîne pas de modification de la surface spécifique ou du diamètre moyen des pores déterminés par BET (**Tableau 9**). La surface spécifique est de l'ordre de  $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et le diamètre moyen des pores avoisine les 7 nm. Ces valeurs sont semblables à celles observées pour un matériau purement poly(styrène-*co*-divinylbenzène) (**PS**) :  $14 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et 11 nm.

Ces valeurs de surface spécifique restent en accord avec celles généralement observées pour des polyHIPEs sans agent porogène ( $\sim 5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )<sup>[137]</sup>.

***d) Rendement de polymérisation et analyse élémentaire***

Afin de vérifier que nous avons bien les compositions attendues, les analyses élémentaires ont été effectuées sur tous les matériaux polymères (**Tableau 10**) et des rendements de polymérisation ont été déterminés. Ces derniers ont été calculés en masse à partir de la masse de monomères disposée dans le moule avant polymérisation et de la masse de polymère sec obtenu (cf Formule (5)).

$$(5) \quad \rho = \frac{m_{\text{polymère}}}{m_{\text{monomères}}} \times 100$$

Les analyses centésimales laissent apparaître, et ce quelles que soient les compositions, un déficit en carbone, qui se trouve plus ou moins compensé par une augmentation de la teneur en oxygène et en azote. Parallèlement à cela, les teneurs en hydrogène sont en accord avec les valeurs attendues.

**Tableau 10 : Analyses centésimales des IPNs PU-PS**

| Echantillon | % <i>attendu</i> |    |   |    | % <i>expérimental</i> |    |   |    |       |
|-------------|------------------|----|---|----|-----------------------|----|---|----|-------|
|             | C                | H  | N | O  | C                     | H  | N | O  | Total |
| IPN1        | 74               | 10 | 5 | 11 | 65                    | 10 | 7 | -- | 82    |
| IPN2        | 76               | 10 | 4 | 10 | 63                    | 9  | 8 | -- | 80    |
| IPN3        | 79               | 9  | 4 | 8  | 68                    | 9  | 6 | 13 | 96    |
| IPN4        | 82               | 9  | 3 | 6  | 72                    | 9  | 5 | -- | 86    |
| IPN5        | 87               | 9  | 1 | 3  | 76                    | 9  | 3 | -- | 88    |
| IPN6        | 87               | 9  | 1 | 3  | 73                    | 9  | 3 | 10 | 95    |

Ces différences en carbone par rapport aux valeurs théoriques sembleraient indiquer un déficit en réseau rigide : les valeurs expérimentales d'analyse centésimale obtenues pour les **IPN5** et **IPN6** sont analogues à celles attendues pour ceux pour **IPN2**. Ce déficit peut être corrélé à une incorporation incomplète des monomères styrène et divinylbenzène lorsque la polymérisation des deux réseaux est menée simultanément, comme cela a déjà été observé dans la littérature<sup>[138-140]</sup>. A température ambiante, Widmaier et Chenal<sup>[139]</sup> ont noté que la formation du réseau PU, en présence de dilaurate de dibutylétain, était plus rapide que celle du PS, pour lequel la conversion se trouve limitée à 70 %. Toutefois, même si cette conversion reste limitée à 70 %, le pourcentage théorique de chacun des éléments reste très supérieur aux valeurs réelles.

L'autre hypothèse permettant d'expliquer ces différences est que des molécules intervenant dans l'émulsion, qui devraient normalement être éliminées au cours de l'extraction et donc être absentes du polymère sec, restent adsorbées sur ce dernier. Pour vérifier cela, nous avons calculé des rendements de polymérisation et avons noté que, quelle que soit la composition, on obtient systématiquement des rendements supérieurs à 100% (~110 %), ce qui tendrait à confirmer qu'il subsiste bien des produits adsorbés sur les matériaux finaux. Afin de tenter de les éliminer, nous avons fait varier les conditions de lavage (durée, nature du solvant,...) et de séchage (à l'air, sous vide, à l'étuve, à température ambiante, ...) et vérifié à nouveau la quantité de polymère récupérée, mais sans grand succès. Le ou les composés « indésirables » semblent donc être très « ancrés » dans le polymère. Parmi les produits potentiels, le tensioactif employé pour stabiliser l'émulsion, le PGPR 90, présente dans sa structure des fonctions hydroxyle susceptibles de réagir avec les

groupements NCO du triisocyanate, mais dans ce cas un certain nombre de molécule de dodécane-1,2-diol n'auraient pu réagir faute de fonctions isocyanate libres.

### **III-3) Intérêt et limite de l'interpénétration des réseaux PS et PU**

Afin de compenser la grande souplesse du réseau polyuréthane, il est nécessaire de l'interpénétrer avec un réseau plus rigide. Les échantillons élaborés dans cette étude présentent une structure caractéristique des matériaux polyHIPEs à condition qu'ils soient suffisamment rigides pour pouvoir éviter l'effondrement de leur structure. L'effondrement de la structure au cours du séchage est empêché dans la mesure où la fraction en réseau poly(styrène/DVB) dans le matériau final est suffisante. De tels monolithes sont obtenus à partir d'émulsions inverses concentrées dont la phase continue est composée d'au moins 50 % en mole du mélange styrène/DVB.

Dans ce cas, la structure cellulaire et poreuse a pu être confirmée par microscopie électronique à balayage alors que la porosité effective, mise en évidence par porosimétrie par intrusion de mercure, correspond bien à la valeur recherchée.

Toutefois, lorsque l'on cherche à vérifier la composition du polyHIPE, on s'aperçoit, de par les résultats de l'analyse centésimale, qu'elle n'est pas exactement celle attendue. Ainsi, le déficit en carbone par rapport aux valeurs attendues pourrait indiquer un déficit en réseau PS, probablement compensé par une fraction plus importante de polyuréthane, mais pas uniquement étant donné les rendements de polymérisation supérieurs à 100 %. La présence de tensioactif restant adsorbé sur le polymère en dépit de l'extraction au Soxhlet pourrait être à l'origine de ces rendements, influant de ce fait également sur les résultats d'analyse élémentaire.

La structure des matériaux peut donc être contrôlée mais pas la composition réelle de ces derniers : les mécanismes conduisant à ces écarts de compositions ne sont pour l'heure pas élucidés.

Afin de limiter la séparation de phase entre le PS et le PU, nous avons cherché, avec succès, à interpénétrer les deux réseaux sous forme d'IPNs. Cependant, rien n'indique que, localement, on n'ait pas une microséparation de phase. En conséquence, nous avons envisagé la possibilité d'accroître l'interpénétration, et ainsi de limiter le déphasage tant au niveau macro que microscopique, en interconnectant les deux réseaux.

#### **IV-) IPNS INTERCONNECTES DE PS-PU**

De précédents travaux ont démontré que l'introduction de liens chimiques entre les deux réseaux d'un mélange de polymères permettait d'accroître la miscibilité des composants de l'IPN<sup>[141]</sup> et de diminuer la taille de leurs domaines purs respectifs<sup>[142,143]</sup>. Nevissas, Widmaier and Meyer<sup>[144]</sup> ont par la suite confirmé ces observations en réalisant la synthèse d'IPNs PU-PS interconnectés et parfaitement transparents : l'augmentation du greffage inter-réseaux se traduisant par une augmentation de la transparence du matériau due à une meilleure dispersion de la phase dispersée PS, donc à une réduction de la taille des domaines. Ils ont également montré dans ces mêmes travaux que la densité de réticulation de chaque réseau pris individuellement pouvait également favoriser la formation de domaines de PS plus petits<sup>[145]</sup> ; cet effet reste toutefois plus faible que celui provenant de l'introduction de liens chimiques inter-réseaux.

##### **IV-1) Préparation des IPNs interconnectés**

La formation des deux réseaux PU et PS repose sur deux mécanismes de polymérisation différents : la voie radicalaire pour le réseau rigide PS et la polycondensation pour le PU. Cette différence permet, dans le cas des IPNs non connectés, de limiter les interactions entre les deux réseaux et donc d'éviter la « réticulation » inter-réseaux.

Pour former des IPNs connectés, le greffage inter-réseaux peut s'appuyer sur deux méthodologies. Dans un premier cas, on met à profit des fonctionnalités déjà présentes sur les monomères impliqués qui sont, soit des fonctions intervenant dans la réticulation, soit des fonctions que l'on va préalablement modifier pour les rendre réactives pour le greffage. L'autre possibilité consiste à ajouter à une formulation de base pour la formation d'IPNs non connectés un monomère polyfonctionnel présentant des groupes fonctionnels susceptibles de réagir avec les deux réseaux en croissance.

Pour notre part, nous nous sommes dirigés vers la seconde voie : nous avons utilisé un composé présentant à la fois une fonction vinyle, polymérisable par voie radicalaire, et une fonction hydroxyle capable de réagir par polycondensation avec une fonction isocyanate : il s'agit du méthacrylate d'hydroxybutyle (HBM) (**Figure 35**).

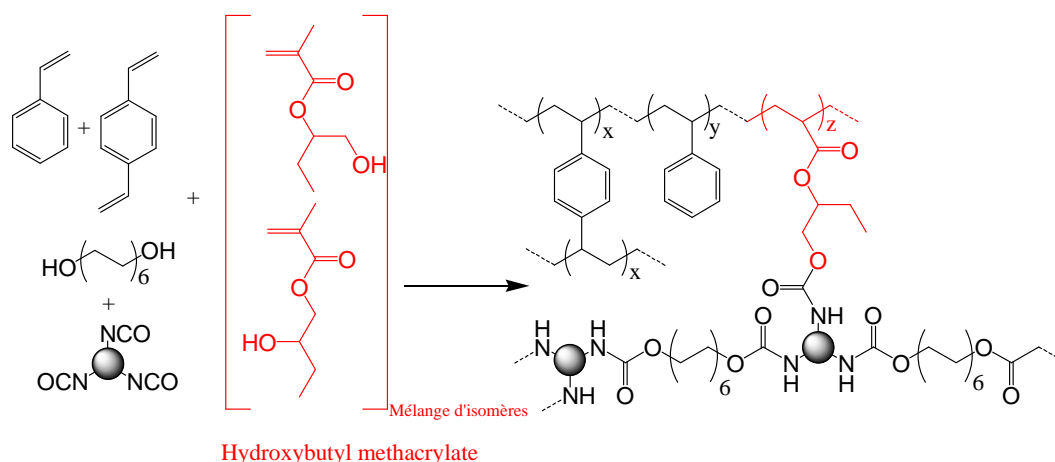


Figure 35 : Formation des IPNs PS-PU interconnectés

#### IV-2) Analyses des résultats expérimentaux concernant la synthèse de polyHIPEs IPNs PS-PU interconnectés

Les différentes formulations réalisées sont reportées dans le **Tableau 11**. Toutes les compositions étudiées ont donné lieu à des émulsions stables qui ont pu, après ajout du catalyseur de polycondensation, être polymérisées durant 24 h à 60 °C.

**Tableau 11 : Composition des émulsions concentrées pour l'élaboration des IPNs PS-PU interconnectés**

| Echantillon | Proportions relatives |       |       |        |        | $d_{\text{greffage}}$ | %mol.<br>S/DVB | %mas.<br>H <sub>2</sub> O |
|-------------|-----------------------|-------|-------|--------|--------|-----------------------|----------------|---------------------------|
|             | N3400                 | Diol  | HBM   | S      | DVB    |                       |                |                           |
| IPNc2       | 12,00                 | 16,50 | 3,00  | 6,50   | 9,50   | 1/12                  | 40             | 80                        |
| IPNc4       | 12,00                 | 16,50 | 3,00  | 18,375 | 21,375 | 1/12                  | 60             | 80                        |
| IPNc5       | 12,00                 | 16,50 | 3,00  | 54,00  | 57,00  | 1/12                  | 80             | 80                        |
| IPNc7       | 12,00                 | 12,00 | 12,00 | 6,00   | 18,00  | 1/3                   | 60             | 80                        |
| IPNc8       | 12,00                 | 12,00 | 12,00 | 36,00  | 48,00  | 1/3                   | 80             | 80                        |

$d_{\text{greffage}}$  : densité de greffage entre les réseaux PS et PU

Les matériaux séchés ont ensuite été étudiés en microscopie électronique à balayage, porosimétrie par intrusion de mercure et absorption d'azote afin de vérifier leur structure poreuse (**Tableau 12**).

La densité de greffage apparaissant dans le **Tableau 11** définit la proportion de fonctions isocyanate reliées au réseau de styrène/divinylbenzène par une molécule de méthacrylate d'hydroxybutyle. Par exemple, lorsque cette densité est égale à 1/12, cela

signifie qu'une fonction NCO sur douze a réagi avec la fonction hydroxyle du HBM soit, dans le cas idéal, un greffage inter-réseaux toutes les quatre molécules de triisocyanate.

**Tableau 12 : Caractéristiques structurales des IPNs PS-PU interconnectés élaborés**

| Echantillon | Porosité mesurée <sup>a</sup> (%) | $\phi_{pores}^a$ (nm) | Surface spécifique <sup>b</sup> ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) | $\phi_{mésopores}^b$ (nm) | Aspect du bloc <sup>c</sup> |
|-------------|-----------------------------------|-----------------------|--|---------------------------|-----------------------------|
| IPNc2       | 16                                | /                     | /  | /                         |                             |
| IPNc4       | 56                                | /                     | 14   | 7                         | +/-                         |
| IPNc5       | 79                                | 240                   | 10   | 7                         | ++                          |
| IPNc7       | 73                                | /                     | 10   | 7                         | ++                          |
| IPNc8       | 79                                | 120 ; 342             | 7  | 7                         | ++                          |
| PS          | 81                                | 571                   | 14   | 11                        | ++                          |

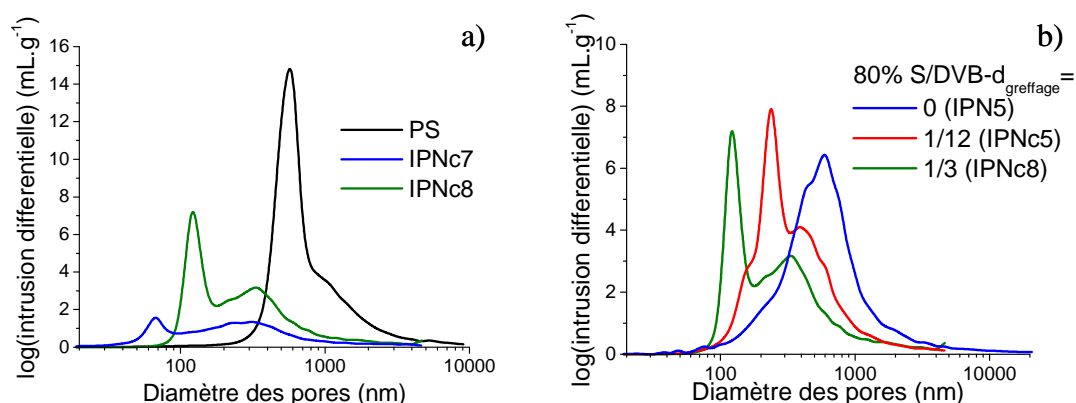
$\phi_{pores}$  = diamètre des pores au maximum du(des) pic(s) de distribution

$\phi_{mésopores}$  : diamètre des mésopores

<sup>a</sup> : déterminé par porosimétrie par intrusion de mercure

<sup>b</sup> : déterminé par adsorption d'azote

<sup>c</sup> : - : effondré ; +/- : partiellement effondré ; + : souple ; ++ : rigide)



**Figure 36 : Distribution des diamètres de pores des IPN interconnectés, déterminée par intrusion de mercure, en fonction de : a) la fraction de PU ; b) la densité de greffage**

**a) Analyse en porosimétrie par intrusion de mercure**

Comme pour les IPNs non connectés, une instabilité dimensionnelle est observée lorsque la quantité en PS dans le matériau est inférieure à 50 %<sub>molaire</sub> et l'augmentation de la proportion de PS induit une diminution des diamètres de pores (**Figure 36a**).



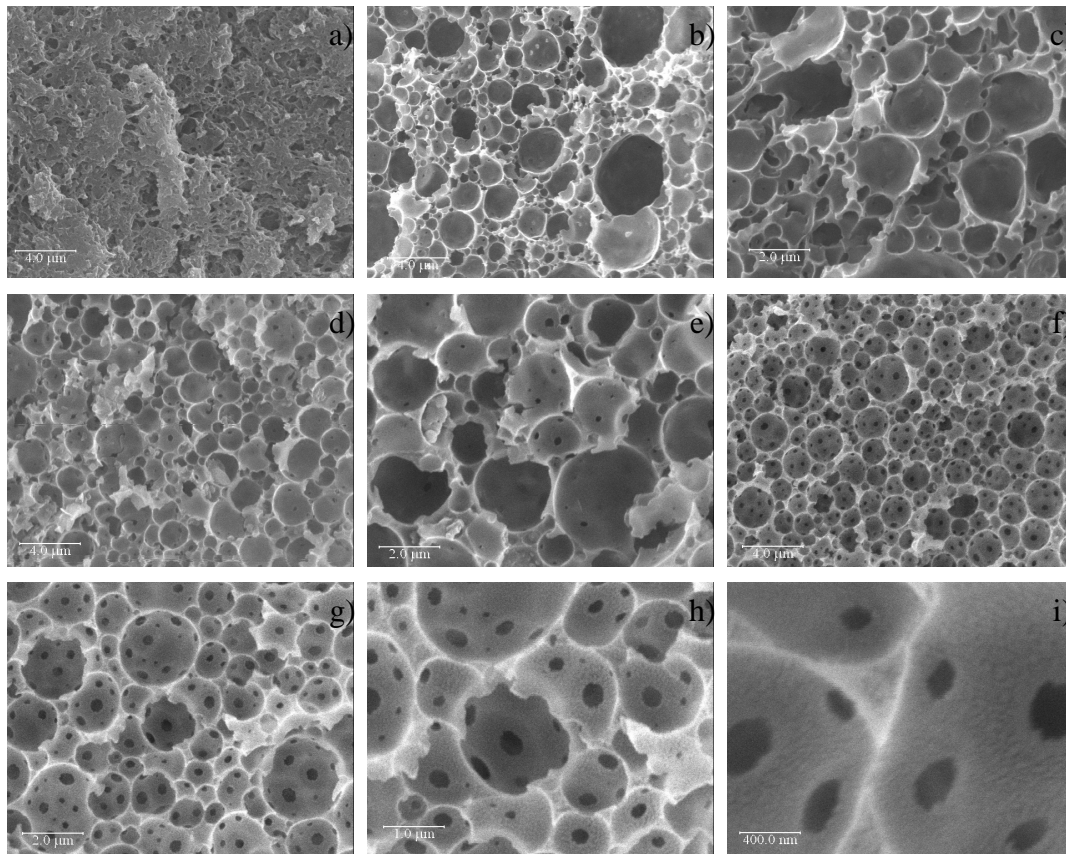
Fait plus surprenant, quand la teneur en réseau rigide est de 60 %, on observe des comportements différents suivant la densité de greffage entre les deux réseaux. En effet, avec une densité de greffage de 1/12, le matériau se trouve partiellement effondré et sa porosité effective est seulement de 56 % contre 80 % attendue. En revanche, lorsque la densité de greffage augmente (1/3), la porosité mesurée est correcte. Cette observation peut s'expliquer par une rigidification due à l'augmentation de liens entre les deux réseaux PU et PS ; cette rigidification limite l'effondrement de la structure.

Lorsque 80 %<sub>molaire</sub> de S/DVB sont introduits dans la formulation, dans ce cas, quelle que soit la densité de greffage, les matériaux présentent bien la structure polyHIPE et la porosité attendue. Une petite différence structurale apparaît toutefois : le diamètre des pores semble diminuer lorsque la densité de greffage augmente (**Figure 36b**). On peut attribuer cela au même phénomène déjà énoncé dans le cadre de l'analyse structurale des IPNs non connectés (cf **III-2**), à savoir que l'augmentation de la rigidité du polymère, due à l'augmentation de la densité de greffage, tend à limiter le déchirement des films de polymère au cours de la polymérisation, conduisant ainsi à des pores plus petits.

#### ***b) Analyse en microscopie électronique à balayage***

Les échantillons synthétisés ont été analysés en microscopie électronique à balayage. Les clichés correspondants sont reportés sur la **Figure 37**.

On voit nettement que, pour toutes les formulations présentant plus de 50 %<sub>molaire</sub> en styrène/divinylbenzène, les matériaux présentent une structure constituée de cellules relativement sphériques. Le degré d'interconnexion entre ces cellules semble toutefois fonction de la composition de la phase continue. Ainsi, pour les matériaux présentant une densité de greffage importante (1/3, ce qui signifie que dans le cas idéal chaque molécule de triisocyanate est reliée au réseau rigide de PS par une molécule de HBM), les pores sont en quantité plus réduite (**IPNc8, Figure 37d-e**) que dans le cas des matériaux de même composition en PS mais avec une densité de greffage de 1/12 (**IPNc5, Figure 37f-g**).



**Figure 37 : Clichés de MEB d'IPNs PU-PS interconnectés**

**IPNc2 : a)  $\times 5000$  ; IPNc7 : b)  $\times 5000$ , c)  $\times 10000$  ; IPNc8 : d)  $\times 5000$ , e)  $\times 10000$  ;  
IPNc5 : f)  $\times 5000$ , g)  $\times 10000$ , h)  $\times 20000$ , i)  $\times 50000$**

Ces mêmes clichés permettent également de confirmer les observations faites suite à l'étude par intrusion de mercure (**Figure 36b**), à savoir une diminution du diamètre des pores à mesure que la densité de greffage augmente. L'augmentation de la densité de greffage accroît la résistance à la rupture des films polymères entourant les gouttelettes de phase aqueuse et, au cours de la polymérisation, les déchirements de ces films sont beaucoup plus limités, d'où des pores moins nombreux et plus petits.

***c) Analyse de la surface spécifique***

On observe le même comportement que pour les IPNs non connectés, à savoir que la surface spécifique et le diamètre moyen des mésopores ne sont pas modifiés par le changement de composition de l'émulsion.

**d) Rendement de polymérisation et analyse élémentaire**

**Tableau 13 : Analyses centésimales des IPNs PU-PS interconnectés**

| Echantillon | % <i>attendu</i> |    |   |    | % <i>expérimental</i> |   |   |    |       |
|-------------|------------------|----|---|----|-----------------------|---|---|----|-------|
|             | C                | H  | N | O  | C                     | H | N | O  | Total |
| IPNc2       | 74               | 10 | 4 | 12 | 63                    | 9 | 6 | 18 | 96    |
| IPNc4       | 80               | 9  | 3 | 8  | 64                    | 9 | 5 | 16 | 94    |
| IPNc5       | 86               | 9  | 1 | 4  | 73                    | 9 | 3 | 11 | 96    |
| IPNc7       | 75               | 9  | 3 | 13 | 60                    | 8 | 5 | 16 | 89    |
| IPNc8       | 83               | 9  | 2 | 6  | 66                    | 8 | 3 | 13 | 90    |

Les mêmes observations sont faites que les IPNs soient connectés ou non : il y a un excès d'oxygène et d'azote ainsi qu'un déficit de carbone par rapport aux valeurs attendues, alors que parallèlement les teneurs en hydrogène sont en accord avec les valeurs attendues. Par conséquent, des conclusions semblables à celles pour les IPNs non connectés peuvent être tirées, d'autant plus que, là encore, les rendements sont supérieurs à 100 % (cf **III-2d**).

**IV-3) Intérêt et limite des IPNs interconnectés PS-PU**

Quelle que soit la composition de l'émulsion de départ, et sous condition que la phase continue contienne plus de 50 %<sub>molaire</sub> de S/DVB, des matériaux poreux sont obtenus avec une morphologie polyHIPE. La valeur de la surface spécifique et le diamètre moyen des pores, déterminés par adsorption d'azote, semblent être totalement indépendants de la formulation, comme cela avait déjà pu être observé pour les réseaux interpénétrés non connectés.

En revanche, les analyses de composition sont troublantes car visiblement les matériaux élaborés n'ont pas exactement la composition attendue à la vue des résultats d'analyse élémentaire. De même, le calcul des rendements de polymérisation suggère que des composants de l'émulsion de départ restent adsorbés ou bien liés chimiquement au matériau, par exemple le tensioactif porteur de fonctions OH est susceptible de réagir avec le triisocyanate.

## V-) COMPARAISON ENTRE IPNS P(S/DVB)-PU NON CONNECTES ET INTERCONNECTES

### V-1) Comparaison structurale

Les différentes techniques d'analyse structurale ont permis de confirmer l'existence d'une structure de type polyHIPE pour tous les échantillons à base de poly(styrène-co-divinylbenzène) et ce tant que la proportion en polyuréthane ne dépasse pas 40 %<sub>mol</sub>aire (Tableau 14).

**Tableau 14 : Récapitulatif des caractéristiques structurales des IPNs PU-PS interconnectés et non connectés**

| Echantillon | Densité de greffage | % <sub>mol.</sub> S/DVB | Porosité <sup>a</sup> (%) | $\phi_{pores}^a$ (nm) | Surface spécifique <sup>b</sup> (m <sup>2</sup> /g) | $\phi_{mésopores}^b$ (nm) | Aspect du bloc <sup>c</sup> |
|-------------|---------------------|-------------------------|---------------------------|-----------------------|---|---------------------------|-----------------------------|
| IPN4        | -                   | 60                      | 79                        | 1440                  | 10  | 7                         | +                           |
| IPNc4       | 1/12                | 60                      | 56                        | /                     | /   | /                         | +/-                         |
| IPNc7       | 1/3                 | 60                      | 73                        | /                     | /   | /                         | ++                          |
| IPN5        | -                   | 80                      | 78                        | 610                   | 10  | 7                         | ++                          |
| IPNc5       | 1/12                | 80                      | 79                        | 240                   | 10  | 7                         | ++                          |
| IPNc8       | 1/3                 | 80                      | 79                        | 120                   | 7   | 7                         | ++                          |
| IPN6        | -                   | 80                      | 90                        | 2825                  | 10  | 7                         | +                           |
| PS          | -                   | 100                     | 81                        | 571                   | 14  | 11                        | ++                          |

$\phi_{pores}$  : diamètre des pores au maximum du pic de distribution

$\phi_{mésopores}$  : diamètre des mésopores

<sup>a</sup> : déterminé par porosimétrie par intrusion de mercure

<sup>b</sup> : déterminé par adsorption d'azote

<sup>c</sup> : - : effondré ; +/- : partiellement effondré ; + : souple ; ++ : rigide)

Des matériaux à base de réseaux interpénétrés PS-PU plus ou moins souples ont pu être obtenus en modulant la proportion en réseau souple PU. Les échantillons comportant plus de 50 %<sub>mol</sub>aire de PU ont tendance à s'effondrer sur eux-mêmes, résultat d'une prépondérance des propriétés du PU par rapport aux propriétés de rigidité du PS. L'augmentation de la proportion en réseau rigide et de la densité de greffage entre les deux réseaux modifie la distribution des diamètres de pores, en cela qu'elles vont limiter le déchirement des films de polymère intervenant au cours du processus de polymérisation. Le nombre et le diamètre des pores tendent alors à diminuer à mesure que la résistance à la rupture des films polymères augmente.

Les changements de composition ne présentent, en revanche, aucune influence sur la surface spécifique ( $\sim 10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) ni sur le diamètre moyen des interconnexions dans la gamme des mésopores ( $\sim 7\text{-}8 \text{ nm}$ ).

L'intérêt des formulations à base de polyuréthane sur l'amélioration des propriétés mécaniques des matériaux microcellulaires de type polyHIPE a ensuite été vérifié au travers d'analyses mécaniques en compression.

### **V-2) Analyse mécanique**

Les matériaux ayant présenté de bonnes stabilités dimensionnelles dans la première partie ont été caractérisés en analyse mécanique afin de déterminer l'influence de la proportion en polyuréthane sur les propriétés mécaniques des matériaux.

**Tableau 15 : Formulations des échantillons ayant servi aux analyses mécaniques en compression**

| <i>Echantillon</i> | <i>d<sub>greffage</sub></i> | <i>%molaire<br/>S/DVB</i> | <i>%masse<br/>H<sub>2</sub>O</i> | <i>Porosité<br/>mesurée (%)</i> |
|--------------------|-----------------------------|---------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| IPN4               | --                          | 60                        | 80                               | 79                              |
| IPN5               | --                          | 80                        | 80                               | 78                              |
| IPNc4              | 1/12                        | 60                        | 80                               | 56                              |
| IPNc5              | 1/12                        | 80                        | 80                               | 79                              |
| IPNc8              | 1/3                         | 80                        | 80                               | 79                              |
| PS                 | --                          | 100                       | 80                               | 81                              |

Nous avons donc étudié les échantillons qui semblaient les plus prometteurs (**Tableau 15**), c'est-à-dire ceux présentant une structure de type polyHIPE en microscopie électronique à balayage et ne s'effondrant pas au séchage. Les échantillons sont disposés entre deux disques métalliques entre lesquels ils sont comprimés à une vitesse constante. Un capteur de pression permet de mesurer la force de résistance du matériau à la compression. En corrélant la déformation appliquée et la contrainte résultante (**Figure 38**), la loi établie par Hooke donne accès au module d'Young, valeur caractéristique de la rigidité du matériau (**Tableau 16**).

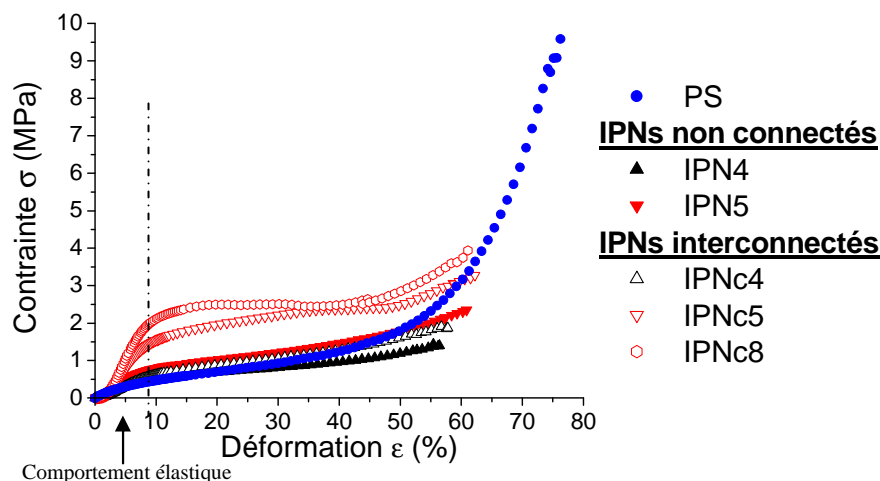


Figure 38 : Courbes de containte-déformation d'IPNs PS-PU à température ambiante

Tableau 16 : Valeurs du module d'Young des IPNs PS-PU déterminées par analyses mécaniques en compression

| Type de réseau | <i>P(S/DVB)</i> | <i>IPN</i>  |             |              | <i>IPN interconnecté</i> |              |
|----------------|-----------------|-------------|-------------|--------------|--------------------------|--------------|
| Echantillon    | <i>PS</i>       | <i>IPN4</i> | <i>IPN5</i> | <i>IPNc4</i> | <i>IPNc5</i>             | <i>IPNc8</i> |
| $E_c$ (MPa)    | 9,0             | 7,0         | 14,5        | 9,5          | 29,5                     | 38,0         |
| Ecart-type     | 2,0             | 3,0         | 2,0         | 1,5          | 1,0                      | 3,0          |

a) Influence de l'incorporation de polyuréthane

L'introduction dans le matériau d'un réseau de polyuréthane entraîne une modification des propriétés mécaniques des matériaux. Comme déjà observé précédemment d'un point de vue visuel (cf III-2)), une diminution de la proportion en réseau PS se traduit par une augmentation de la souplesse, de la flexibilité du matériau, pouvant aller jusqu'à un effondrement de la structure polyHIPE sur elle-même lorsque la proportion en PU est trop importante. Ainsi, au niveau des analyses mécaniques, on observe une diminution du module d'Young  $E$  avec la diminution de la proportion en PS, traduisant une diminution de la rigidité du matériau, et ce que les réseaux PS et PU soient connectés ou non entre eux (comparaisons IPN4-IPN5 et IPNc4-IPNc5).

L'échantillon composé à 60 %<sub>molaire</sub> en PS (IPN4) présente une valeur de  $E$  équivalente à celle d'un matériau constitué uniquement de PS (respectivement 7,0 contre 9,0

MPa) : la présence de PU, plus souple, dans le matériau ne modifie pas le comportement mécanique du matériau. Toutefois, chose plus surprenante, lorsque l'on compare **PS** et **IPN5**, on note que l'incorporation d'une quantité de polystyrène dans l'échantillon à hauteur de 80 % en mole se traduit par une augmentation du module d'Young de pratiquement 50 % par rapport à un polyHIPE purement **PS** : **IPN5**, avec 20 % de PU, est plus rigide qu'un matériau sans PU.

***b) Influence de la composition en P(S/DVB)***

L'étude mécanique des matériaux polyHIPE laisse apparaître un accroissement de rigidité de l'échantillon avec la proportion en réseau PS. En effet, la modification de la composition dans le sens d'un enrichissement en styrène/divinylbenzène se traduit par une augmentation du module d'Young des échantillons. Cette observation se vérifie aussi bien avec les réseaux interpénétrés non connectés ( $E$  varie de 7,0 à 14,5 MPa entre **IPN4** et **IPN5**) qu'avec les connectés. Ainsi, à taux de greffage constant,  $E$  passe de 9,5 à 29,5 MPa (**IPNc4** et **IPNc5**,  $d_{\text{greffage}} = 1/12$ ) lorsque la proportion en P(S/DVB) s'accroît de 60 à 80 %<sub>molaire</sub>.

L'existence des cycles aromatiques dans les structures des monomères styrène et divinylbenzène confère au réseau un caractère rigide. Par conséquent, en augmentant la proportion de ces monomères dans la phase continue de départ, on accroît la densité de « points rigides », de cycles aromatiques, et donc la rigidité globale du matériau. Ceci ne permet toutefois pas d'expliquer la rigidité plus faible du matériau à 100 % de PS (**PS**) par rapport à un matériau à 80 % (**IPN5**, **IPNc5** ou **IPNc8**).

***c) Influence de la densité de greffage***

L'augmentation de la densité de greffage se traduit par un accroissement net de la rigidité du matériau ( $E_{\text{IPNc5}}/E_{\text{IPNc8}} \sim 0,75$ ). Ce comportement s'explique aisément par le fait qu'en augmentant la densité de greffage, c'est-à-dire la quantité de liens chimiques existant entre les deux réseaux, on augmente ainsi le nombre de points de réticulation dans le matériau ce qui se traduit fatalement par une amélioration de la rigidité de ce dernier, d'où un module d'Young accru lorsque la densité de greffage augmente.

**V-3) Corrélation formulation-propriétés**

La tenue mécanique d'un matériau est en partie liée aux espèces le composant. Ainsi nous venons de mettre en évidence qu'il était parfaitement possible d'élaborer des matériaux polyHIPEs et de moduler leurs propriétés mécaniques et structurales. Cet objectif est atteint

en faisant varier la composition de la phase continue de l'émulsion HIPE dont ils dérivent, notamment la proportion relative des deux réseaux et la densité de liens chimiques existant entre eux.

Ainsi la rigidité des échantillons s'accroît avec la quantité de poly(styrène-co-divinylbenzène) et la densité de greffage. Une modification de la structure poreuse a également été observée du fait de changement en terme de formulation de l'émulsion. Aussi, les modules d'Young enregistrés résultent probablement de l'action conjuguée de la formulation du matériau et de la morphologie de la porosité : la première influe sur la seconde contribuant à modifier le comportement mécanique.

Le premier objectif de notre travail étant atteint, nous avons ensuite élaboré des matériaux de géométrie adéquate afin d'effectuer des tests de filtration et ainsi vérifier l'intérêt des matériaux microcellulaires en tant que filtres à particules.

## **VI-) ETUDE DE LA POTENTIALITE DE FILTRATION D'AEROSOLS SUBMICRONIQUES SUR DES SUPPORTS POLYMERES DE TYPE MICROCELLULAIRE**

Nous avons démontré la possibilité d'élaborer des matériaux à structure hautement poreuse et présentant une large gamme de propriétés, en termes de tenue mécanique principalement. Nous allons maintenant étudier les potentialités de ces matériaux nouveaux en tant que filtres à particules.

### **VI-1) Transposition des théories de filtration aux milieux poreux**

Il s'avère que la transposition des théories de filtration sur les filtres fibreux (cf **Chapitre 1**) aux matériaux micro- voire macroporeux reste limitée à l'aspect qualitatif, le problème étant de déterminer une dimension de fibre équivalente pour décrire le milieu poreux. Rubow<sup>[22]</sup> a toutefois montré que les mécanismes de filtration des membranes microporeuses demeureraient sensiblement équivalents à ceux observés pour les filtres fibreux.

Quel que soit le type d'obstacles (fibre, particule,...), il est possible de définir le type d'écoulement d'un fluide en déterminant un paramètre appelé nombre de Reynolds  $Re$ , ce qui revient à comparer les principales forces agissant sur un élément du fluide, à savoir les forces d'inertie et de viscosité, la gravité étant négligée. En d'autres termes, ce critère de Reynolds



ne va être défini que sur des paramètres propres au fluide, gaz dans le cas qui nous intéresse ici, ainsi qu'à la géométrie des composants du filtre (6).

$$(6) \text{ Re}_x = \frac{\rho_g \cdot U_m \cdot d_x}{\mu_g}$$

$U_m$  est la vitesse en fût vide du gaz, c'est-à-dire en l'absence filtre,  $\rho_g$  et  $\mu_g$  la masse volumique et la viscosité dynamique du gaz, respectivement ;  $d_x$  correspond au diamètre de la fibre ( $d_f$ ) ou de la particule ( $d_p$ ) constituant le filtre.

Un milieu poreux est assimilable à un agglomérat plus ou moins compact de sphères, dont l'espace inter-granulaire va définir la porosité ( $\epsilon$ ). L'expression du nombre de Reynolds devient (7) :

$$(7) \text{ Re}_{PO} = \frac{\rho_g \cdot U_m}{(1 - \epsilon) \cdot a \cdot \mu_g}$$

avec  $a$  la surface spécifique des grains.

La valeur de  $Re$  va définir le type d'écoulement intervenant autour d'une fibre, d'une particule ou au sein d'un matériau poreux. Quand le nombre de Reynolds est très petit ( $Re < 1$ ), les forces d'inertie sont négligeables devant les forces de viscosité : le régime est dit laminaire, cas le plus simple où les lignes de courant du gaz, parallèles, suivent parfaitement le contour des obstacles sans créer de turbulences en sortie ; les frottements sont alors uniquement dus à la viscosité du gaz.

Le milieu poreux constituant le filtre crée une force de résistance à l'écoulement du fluide ( $R_t$ ) induisant une chute de pression  $\Delta P$ . En écoulement laminaire, Darcy a défini que cette perte de pression du fluide associée à la traversée du filtre variait linéairement avec la vitesse du fluide en fût vide  $U_m$  (8).

$$(8) \Delta P = R_t \cdot \mu_g \cdot U_m$$

$\mu_g$  est la viscosité du fluide. La résistance à l'écoulement  $R_t$  est définie à partir de caractéristiques structurales du milieu poreux, à savoir son épaisseur  $Z$  et sa perméabilité  $B$  caractérisant l'aptitude de la couche filtrante à se laisser traverser par le fluide. En conséquence, la loi de Darcy peut s'écrire de la façon suivante :

$$(9) \Delta P = \frac{Z}{B} \mu_g \cdot U_m \text{ avec } R_t = \frac{Z}{B}$$

Pour sa part, Kozeny a établi que, pour des filtres de porosité inférieure à 70 %, la relation  $\Delta P=f(U_m)$  pouvait s'écrire sous la forme (10).

$$(10) \Delta P = h_K . a^2 . \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} Z . \mu_g . U_m$$

où  $a$ ,  $\varepsilon$  représentent respectivement la surface spécifique des grains et la porosité du milieu poreux. La constante de Kozeny  $h_K$  est fonction de la géométrie des « obstacles » et peut varier de 1-5 pour des sphères jusqu'à 30 dans le cas de bâtonnets ou de fibres. Cette dernière relation met clairement en évidence que, dans la mesure où la géométrie des obstacles est constante, la perméabilité  $B$  n'est dépendante que de facteurs relatifs uniquement à la structure du filtre et non à son épaisseur (11).

$$(11) B = \frac{\varepsilon^3}{h_K . a^2 . (1 - \varepsilon)^2}$$

Ainsi, on peut conclure que l'épaisseur d'un filtre  $Z$ , quel qu'il soit, ne présente aucun intérêt du point de vue de la perméabilité si ce n'est d'assurer une tenue mécanique au filtre. A l'inverse, une épaisseur trop importante risque d'induire des pertes de charge élevées, conduisant à terme à un filtre peu avantageux. Il apparaît donc plus intéressant d'essayer d'élaborer des filtres d'épaisseur la plus faible possible afin de réduire la perte de charge, tout en diminuant la quantité de matière nécessaire à leur élaboration, et donc de diminuer leur coût.

## **VI-2) Méthodologie de test des filtres**

Les tests de filtration sur les supports microcellulaires polyHIPES élaborés au Laboratoire ont été effectués sur un banc d'essais (Figure 39) développé au sein du Laboratoire de Filtration des Aérosols (LFA) appartenant au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC, CNRS-UPR 6811).

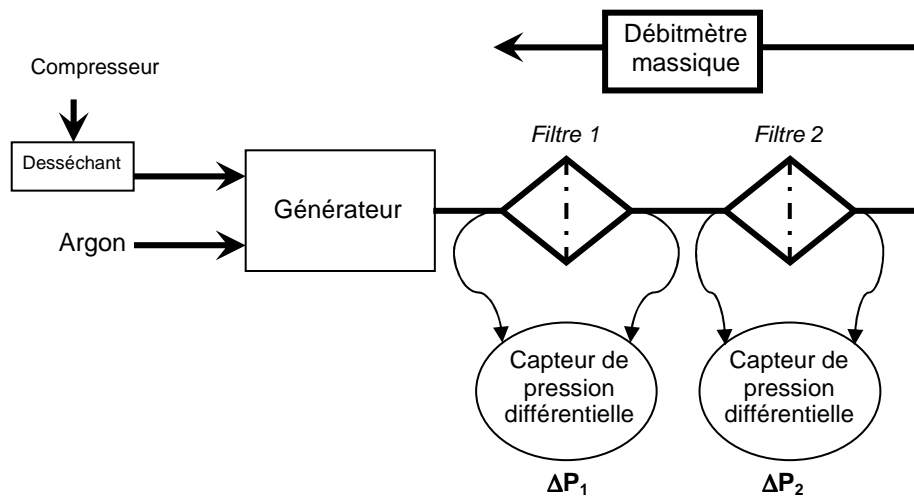


**Figure 39 : Banc d'essais conçu au LFA de Nancy**

Le montage (Figure 40) se compose d'un générateur de particules de carbone de diamètre centré sur 0,1  $\mu\text{m}$ , c'est-à-dire dans la gamme des particules les plus difficilement

retenues (cf *Processus de capture des particules* dans le **Chapitre 1**) et de distribution très étroite. Les particules générées sont mises en mouvement et emportées vers les filtres à tester par un mélange argon/air comprimé, préalablement débarrassé de toute trace d'humidité par passage au travers d'un certain nombre de desséchants, et dont le débit est contrôlé.

Deux porte-échantillons sont ensuite disposés en série. Le premier renferme le filtre à tester ; un filtre très haute efficacité (THE) Whatman est placé dans le second afin de capter toutes les particules qui auraient pu traverser le premier filtre et ainsi éviter tout rejet de l'aérosol dans l'atmosphère et toute altération des appareillages de mesure situés derrière (débitmètre massique,...). Des capteurs de pression différentielle sont disposés au niveau des porte-filtres afin de déterminer les pertes de charge occasionnées par chacun des filtres et un capteur de pression absolue est placé en amont du filtre à tester, permettant de calculer les débits volumiques dans les conditions d'analyse. Enfin, un débitmètre massique est disposé en fin de circuit afin de pouvoir calculer les vitesses de filtration.



**Figure 40 : Schéma simplifié du banc d'essais**

### **VI-3) Analyse des données expérimentales**

Les tests de filtration ont été réalisés sur des matériaux à réseaux poly(styrène-*co*-divinylbenzène) et polyuréthane interpénétrés. Les modulations entre les différents matériaux portent sur la proportion molaire relative entre les deux types de réseaux ainsi que sur la présence ou non de liens chimiques entre eux, sur la porosité du matériau et sur l'épaisseur du filtre (**Tableau 17**).

**Tableau 17 : Caractéristiques des filtres testés**

| <i>Echantillon</i>  | <i>%molaire de PS</i> | <i>Porosité attendue (%)</i> | <i>Epaisseur (mm)</i> |
|---------------------|-----------------------|------------------------------|-----------------------|
| IPN4 <sub>2</sub>   | 60                    | 80                           | 2                     |
| IPN5 <sub>4</sub>   | 80                    | 80                           | 4                     |
| IPN5 <sub>2</sub>   | 80                    | 80                           | 2                     |
| IPN5 <sub>0,5</sub> | 80                    | 80                           | 0,5                   |
| IPN7 <sub>2</sub>   | 80                    | 85                           | 2                     |
| IPN6 <sub>2</sub>   | 80                    | 90                           | 2                     |
| IPNc5 <sub>2</sub>  | 80                    | 80                           | 2                     |

IPN7 présente la même formulation que IPN5 mais avec une porosité de 85 %

IPN<sub>x</sub> : l'indice x dans la dénomination des échantillons rappelle l'épaisseur du filtre

Nous avons fait varier ces deux derniers paramètres afin d'analyser leur influence sur la perte de charge des filtres. En principe, si on diminue la quantité de matière en diminuant l'épaisseur ou en augmentant le volume poreux, on doit favoriser le passage du gaz vecteur au sein du matériau et donc diminuer la perte de charge.

**a) Détermination de la perméabilité des filtres polyHIPES**

La perméabilité d'un matériau permet d'évaluer la facilité avec laquelle un fluide, un gaz pourra le traverser. La détermination de la perméabilité du filtre permettra de comparer les performances aérauliques de nos filtres à celles de filtres régulièrement utilisés dans l'industrie. En conséquence, avant d'entreprendre l'étude de l'efficacité des filtres, nous avons commencé par étudier leur perméabilité *B*.

La loi de Darcy fait apparaître une relation linéaire entre la perte de charge  $\Delta P$  d'un filtre et le débit du fluide en fût vide  $U_m$  dont le coefficient de proportionnalité est fonction de la perméabilité du filtre (relation (9)). Ainsi, expérimentalement, chacun des échantillons a été soumis à des débits d'air comprimé croissants, en l'absence de particules, et la perte de charge associée a été enregistrée.

La vitesse en fût vide est définie par la relation  $U_m = \frac{Q_v}{\Omega}$ , où  $\Omega$  est la section du filtre et  $Q_v$  le débit volumique du gaz. A partir de l'équation des gaz parfaits, on en déduit la relation (12):

$$(12) Q_v = Q_0 \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{P_0}{P}$$

avec  $Q_0$  le débit effectif mesuré par le débitmètre massique en fin de montage,  $P_0$  et  $T_0$  les pression et température normales ( $P_0=1 \text{ bar}$ ,  $10^5 \text{ Pa}$  ;  $T_0=273 \text{ K}$ ) et  $P$  la pression absolue du système mesuré en amont du filtre à tester. D'où (13) :

$$(13) U_m = \frac{Q_0}{\Omega} \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{P_0}{P}$$

Ainsi, en traçant  $\Delta P=f(U_m)$ , la pente de la droite  $\frac{Z}{B} \mu_g$  nous donne accès à la perméabilité. Les valeurs obtenues pour les différents matériaux testés sont reportées dans le **Tableau 18**.

**Tableau 18 : Valeurs de perméabilité et état des filtres après les tests de perméabilité**

| Echantillon         | IPN4                   | IPN5 <sub>4</sub>      | IPN5 <sub>2</sub>      | IPN5 <sub>0,5</sub>    | IPN7 <sub>2</sub>      | IPN6 <sub>2</sub>      | IPNc5 <sub>2</sub>     |
|---------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| B (m <sup>2</sup> ) | 8,37.10 <sup>-12</sup> | 1,88.10 <sup>-12</sup> | 8,35.10 <sup>-13</sup> | 7,32.10 <sup>-14</sup> | 2,42.10 <sup>-13</sup> | 2,90.10 <sup>-13</sup> | 1,18.10 <sup>-12</sup> |
| Etat du filtre      | +                      | -                      | +/-                    | -                      | +/-                    | +/-                    | -                      |

Etat du filtre : + : filtre correct ; - : filtre cassé ou fissuré ; +/- : filtre déformé, partiellement comprimé

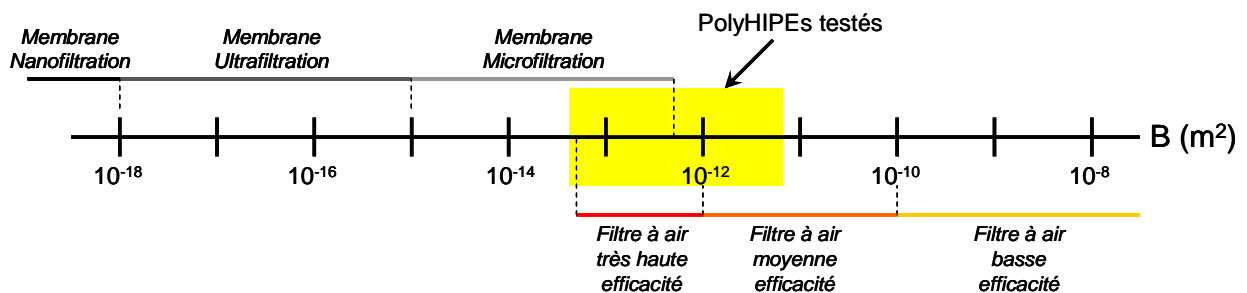
Les mesures de perméabilité ont pu être effectuées sur tous les échantillons, toutefois certains d'entre eux se sont révélés relativement fragiles, conduisant à la formation de fissures voire de trous, sous l'action de l'air comprimé. Ces « cassures » peuvent avoir différentes origines suivant le matériau considéré.

Pour ce qui est de l'échantillon **IPN5<sub>4</sub>**, l'apparition de la fissure s'explique par une perte de charge très élevée du fait de l'importance de l'épaisseur : la formation d'une brèche permet de réduire l'écart de pression entre les deux faces du matériau, et donc la perte de charge. Cette explication peut également s'appliquer à l'échantillon **IPNc5<sub>2</sub>**, ce dernier présentant des pores plus petits et moins nombreux. Cela concourt à diminuer le nombre et la dimension des chemins de passage de l'air au travers du matériau. Pour ce qui est de l'échantillon **IPN5<sub>0,5</sub>**, la fragilisation peut être attribuée à une épaisseur trop faible pour pouvoir assurer un maintien mécanique suffisant face à la pression de l'air comprimé. Dans tout les cas, ces échantillons n'ont pu être testés en terme d'efficacité de filtration, les fissures contribuant à faire passer au travers du support les particules à isoler.

Les autres matériaux étudiés n'ont pas présenté de fissures mais ont toutefois présenté un comportement surprenant. En effet, sous faible débit d'air, la courbe  $\Delta P=f(U_m)$  variait linéairement jusqu'à un certain point au-delà duquel la perte de charge augmentait plus rapidement. Ce comportement a été attribué à une déformation du filtre sous l'effet de la pression de l'air. En effet, les formulations polyuréthanes sont connues pour être relativement souples : la pression de l'air trop importante a dû conduire à une compression du filtre, contribuant à diminuer la dimension des cellules et des pores de la structure, contribuant ainsi à accroître la perte de charge.

Afin d'être certain de cette déformation, nous avons réutilisé ces filtres supposés comprimés et avons réitéré la rampe de pression d'air comprimé. Nous avons ainsi observé que systématiquement la perte de charge du filtre était supérieure à celle mesurée au cours de la première rampe et ce pour le même débit d'air. Ceci confirme que les filtres se sont déformés sous l'effet de la pression.

Les perméabilités obtenues sont de l'ordre de  $10^{-12}$ - $10^{-13}$  m<sup>2</sup>. De telles valeurs ont déjà été obtenues pour des filtres à air à très haute efficacité, ce qui pourrait laisser présager de très bonnes qualités de filtration pour les matériaux testés (**Figure 41**). Les valeurs de  $B$  sont toutefois à considérer avec précaution étant données que les matériaux testés se sont, pour la plupart, déformés voire fissurés contribuant ainsi à fausser quelque peu la valeur de la perméabilité de ces filtres.



**Figure 41 : Applications possibles des matériaux poreux suivant leur valeur de perméabilité (échelle établie de façon empirique)**

***b) Etude de l'efficacité de filtration des matériaux microcellulaires***

*α) Principe du colmatage des filtres*

Le dépôt progressif des particules au niveau du filtre modifie les propriétés de ce dernier. Un grand nombre d'études expérimentales font référence au colmatage des filtres en décrivant qu'il induit une augmentation à la fois de la perte de charge mais également de l'efficacité du filtre<sup>[26,36,146,147]</sup>.

Walsh a décrit le phénomène de colmatage comme la succession de trois étapes distinctes. Dans les tout premiers instants du colmatage, des particules isolées arrivent à proximité du filtre, parviennent à pénétrer à l'intérieur du fait de leur petite taille et y sont captées par les composants du filtre. Du fait de leur caractère isolé, ces particules n'ont qu'une influence négligeable sur la perte de charge du filtre mais concourent toutefois au piégeage plus aisé des particules suivantes en augmentant la surface des fibres. L'accumulation des particules suivantes induit la formation d'un gâteau en surface du filtre, perturbant l'écoulement du fluide et conduisant à l'accélération de l'augmentation de perte de charge et à la diminution de la pénétration. Par la suite, la filtration ne va être assurée que par cette couche de particules en surface et la perte de charge évolue alors de façon linéaire du fait de l'accroissement de l'épaisseur du gâteau.

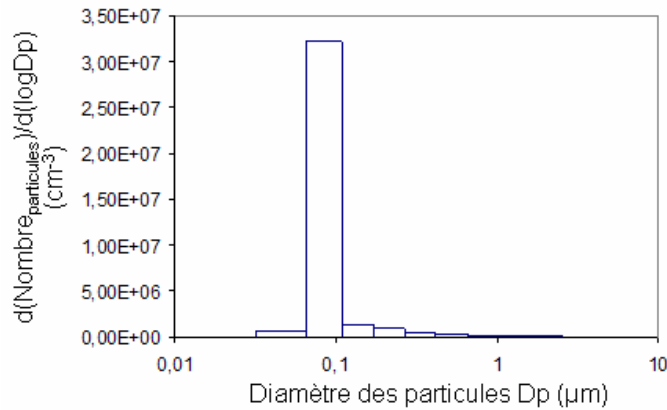
Par ailleurs, il a été démontré que la pente de cette partie linéaire de la courbe  $\Delta P=f(\text{masse de particules collectée})$  restait identique pour un diamètre de particules spécifique et ce quelle que soit la nature du filtre<sup>[25]</sup>. En revanche, la perte de charge tend à diminuer à mesure que la dimension des particules augmente<sup>[147]</sup>. Ce résultat est lié au fait que des particules plus grosses présentent des surfaces spécifiques plus faible à l'origine de pertes de charge plus limitées.

Des particules plus grosses vont, d'une part, pénétrer moins facilement à l'intérieur du filtre. D'autre part, l'empilement de grosses particules pour la formation du gâteau à la surface du filtre induit nécessairement des espaces libres, entre ces particules, plus volumineux. Ces deux aspects facilitent la circulation du flux au travers du filtre et du gâteau, d'où des pertes de charges plus réduites lorsque la dimension des particules à filtrer augmente.

*β) Analyse des données expérimentales*

Les supports non fragilisés ont été soumis aux tests de filtration proprement dits. Un flux de particules de carbone de 0,1  $\mu\text{m}$  de diamètre est généré et les variations de perte de charge au cours du temps ont été enregistrées (**Figure 42**). Le débit d'air chargé de particules

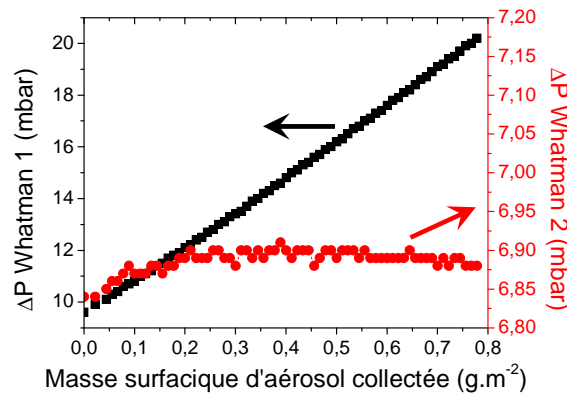
de carbone a été fixé à  $12 \text{ NL.min}^{-1}$  ; cette limite a été déterminée suite aux mesures de perméabilité et correspond au débit maximum utilisable sans que cela n'engendre de déformation des filtres.



**Figure 42 : Granulométrie des particules de carbone générés en vue des tests de colmatage**

Parmi les échantillons ayant résisté à l'analyse de perméabilité, seuls les matériaux à 85 et 90 % de porosité ont par la suite été étudiés. Les évolutions de perte de charge du filtre à tester situé dans le porte-filtre 1 (**Whatman 1**) et du Whatman situé dans le porte-filtre 2 (**Whatman 2**) en fonction de la durée d'analyse ou plus précisément en fonction de la masse d'aérosol collectée sont reportées dans la **Figure 43**.

Par soucis de comparaison, nous avons d'abord testé un filtre THE Whatman, que l'on appellera par la suite Whatman de référence. Ce filtre en fibres de verre a déjà fait ses preuves en terme d'efficacité de filtration puisque il est de même nature que celui utilisé dans le deuxième porte-filtre du banc d'essais servant à stopper toutes les particules (**Figure 43**).



**Figure 43 : Variation de la perte de charge d'un filtre Whatman en cours du colmatage**



La perte de charge du filtre Whatman 1 présente une variation linéaire avec la masse de particules captées. Cette évolution s'explique aisément en s'appuyant sur les données de la littérature et est assimilable au troisième stade défini par Walsh. L'aspect rectiligne tendrait donc à indiquer un phénomène de filtration en surface uniquement, sans pénétration des particules à l'intérieur du filtre. Toutefois, aux premiers instants du processus de filtration, une filtration en profondeur intervient (évolution plus lente du  $\Delta P$  du filtre Whatman 1) se traduisant par le passage de certaines particules de carbone au travers du filtre induisant une légère augmentation de la perte de charge du filtre Whatman 2. Par la suite, on note que cette dernière ne présente plus de variations suffisamment significatives pour pouvoir supposer que des particules de carbone viennent se déposer à sa surface. En d'autres termes, après un court stade pendant lequel de la filtration en profondeur intervient, le filtre Whatman 1 présente un processus de filtration de surface et atteint très rapidement sa pleine efficacité. Cette observation confirme donc la très grande efficacité de ce type de filtre.

Les résultats du colmatage des matériaux polyHIPEs sont très différents de ceux auxquels nous nous attendions suite aux mesures de perméabilité. En effet, les valeurs de  $B$  calculées précédemment classaient nos matériaux parmi les filtres, potentiellement, à très haute efficacité, comme le Whatman. Or, le colmatage des filtres laisse apparaître des comportements tout à fait surprenants (Figure 44).

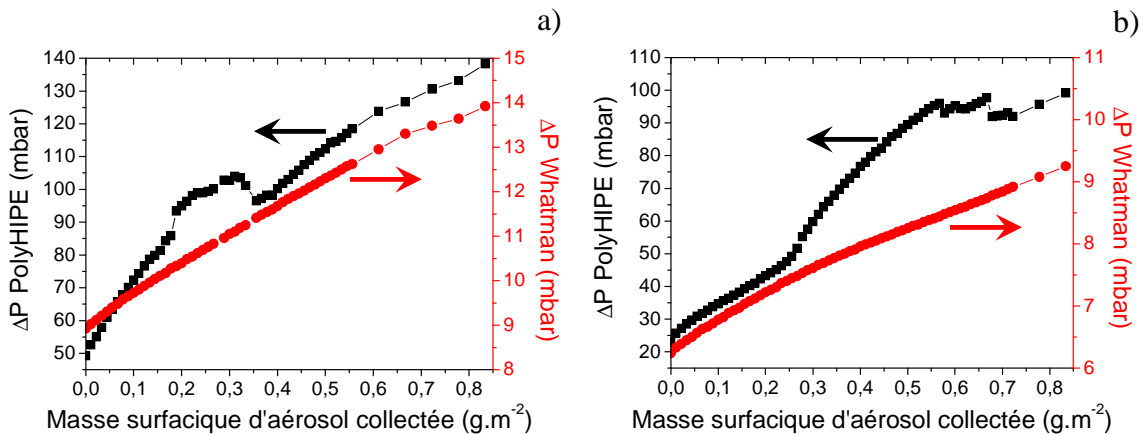




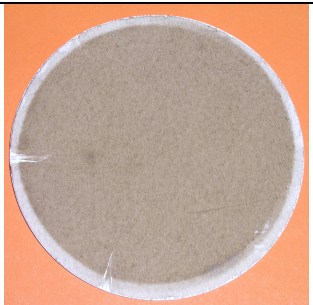


Figure 44 : Evolution de la perte de charge des filtres polyHIPEs (porte-filtre 1) et Whatman (porte-filtre 2) au cours du colmatage (débit d'air =  $12 NL.min^{-1}$ ) :

a) IPN7<sub>2</sub> ; b) IPN6<sub>2</sub>

La perte de charge s'accroît au fur et à mesure que la quantité de particules déposées, augmente, ce qui reste cohérent. Toutefois, cette variation de  $\Delta P$  est marquée par des « accidents » en cela que, par moment,  $\Delta P$  chute plus ou moins brusquement. L'autre problème est que le filtre Whatman situé en aval de notre filtre à tester présente également une augmentation de perte de charge, linéaire, traduisant la formation et la croissance d'un gâteau de particules à sa surface. En d'autres termes, les matériaux microcellulaire type polyHIPEs, en l'état actuel des choses, présentent des performances modérées. L'observation visuelle des différents filtres après analyse a permis de le confirmer (**Tableau 19**).

**Tableau 19 : Etat des filtres au terme des tests de colmatage**

| <i>Filtre 1</i>    |   | <i>Filtre 2</i> |  |
|--------------------|---|-----------------|--|
| Whatman            |   | Whatman         | BLANC  |
| IPN <sub>85%</sub> |  | Whatman         |  |
| IPN <sub>90%</sub> |  | Whatman         |  |

L'observation des filtres 2 « colorés » permet de confirmer la faible efficacité des filtres polyHIPEs par rapport au Whatman 1. Par ailleurs, nous pouvons noter que la coloration des filtres microcellulaires, due aux particules de carbone, n'est pas homogène sur

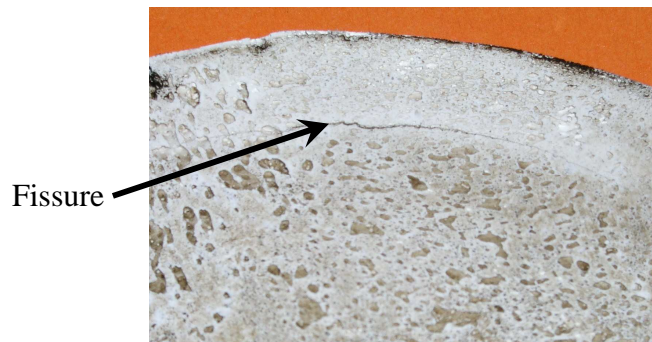
toute leur surface, traduisant l'existence vraisemblable d'inhomogénéités dans la structure polyHIPE. Les particules de carbone préférant passer là où les contraintes sont les plus faibles, la présence de cellules ou de pores de grande taille au sein du matériau va créer des points de passage préférentiels pour les particules et donc potentiellement des points d'accumulation, d'où des colorations plus sombres. L'analyse de coupes transversales de ces filtres a confirmé cette pénétration et accumulation profonde des particules (**Figure 45**).



**Figure 45 : Coupe transversale de filtre (IPN6<sub>2</sub>) après colmatage**

Ces inhomogénéités peuvent expliquer certaines variations de perte de charge observées sur la **Figure 44**, mais pas toutes. L'accumulation locale de particules peut entraîner l'obturation de certains pores se traduisant par une augmentation de  $\Delta P$  mais, en revanche, ne peut induire de diminution.

Les ruptures de pente observées sur  $\Delta P=f(\text{masse d'aérosol collectée})$  peuvent s'expliquer par deux phénomènes : le débouchage des pores obstrués par l'accumulation des particules ou, plus vraisemblablement, la formation de fissure(s) au sein des échantillons du fait d'une perte de charge trop importante. L'existence de fissures ou de trous dans un filtre constitue des points de passage facilités pour le flux gazeux. En effet, les entités composant le filtre (fibres, particules, ou dans notre cas microcellules interconnectées) modifient et tendent à résister à l'écoulement du fluide. A l'inverse, toute discontinuité, telle qu'une fissure ou un trou, impose des contraintes beaucoup plus faibles à l'écoulement et constitue, par conséquent, un point de passage préférentiel. La présence d'une fissure ou d'une microperforation conduit localement à une résistance aéraulique plus faible. Le fluide passera préférentiellement par cette discontinuité conduisant ainsi à une perte de charge plus faible par rapport au matériau non fragilisé, toute chose restant égale par ailleurs. Cette dernière hypothèse a été confirmée par l'observation des matériaux polyHIPEs après les tests de filtration (**Figure 46**).



**Figure 46 : Etat de fragilisation du filtre IPN7<sub>2</sub> après test de colmatage**

Une nouvelle accumulation de particules de carbone à l'intérieur d'une fissure peut conduire à un colmatage de cette dernière, ce qui pourrait expliquer la nouvelle augmentation de  $\Delta P$  (**Figure 44**). En effet, dans le cas où la fissure serait « permanente », non colmatée, la perte de charge devrait rester constante, ce qui n'a pas été observé expérimentalement.

#### **VI-4) Intérêt et limite des matériaux microcellulaires PS-PU en tant que filtres à particules**

La détermination des perméabilités des matériaux polyHIPEs s'est révélée très encourageante et laissait présager un grand intérêt en vue de leur utilisation comme filtre pour particules de petite taille (0,1  $\mu\text{m}$  de diamètre). Il s'avère toutefois, à la suite des essais de filtration, que ces matériaux présentent un comportement particulièrement complexe issu de problèmes d'inhomogénéité de la structure poreuse des matériaux microcellulaires conjugués à une stabilité mécanique apparaissant limitée dans les conditions de filtration et à l'origine de la fragilisation des matériaux (déformation, fissuration, microperforation). Le point le plus problématique reste l'efficacité de filtration des polyHIPEs qui s'est révélée extrêmement limitée au vu de l'aspect des filtres Whatman situés en aval. A cela vient s'ajouter un problème de perte de charge importante qui a conduit à la fissuration des filtres. En d'autres termes, en l'état actuel, les matériaux microcellulaires du type polyHIPEs ne sont pas en mesure de concurrencer les filtres très haute efficacité.

L'inconvénient majeur de ce type de matériaux est manifestement un problème d'inhomogénéité de structure. Les discontinuités dans le matériau conduisent à l'existence de passages préférentiels pour les particules, se traduisant par un comportement en colmatage imprévisible. De plus, ces inhomogénéités doivent induire localement des propriétés mécaniques différentes, créant des points de fragilisation facilitant la formation de fissures. En conséquence, l'intérêt de matériaux polyHIPEs en tant que filtres à particules ne pourra

être reconsidéré qu'à condition d'améliorer l'homogénéité de la structure poreuse (taille de cellules et de pores).

Les conditions d'élaboration des émulsions ainsi que leur stabilité constituent deux voies de recherche à réexaminer. Par la suite, les améliorations de l'efficacité et de la perte de charge pourront être considérées.

## **VII-) CONCLUSION**

Dans cette partie, nous avons mis en évidence la possibilité d'élaborer des matériaux macroporeux à l'aide de formulations à base de polyuréthane. Toutefois, les formulations composées uniquement de polyisocyanates et de polyols ne conduisent toutes qu'à des échantillons effondrés, du fait de l'extrême souplesse du réseau PU. Afin d'obtenir des matériaux présentant une bonne stabilité dimensionnelle, il est nécessaire d'incorporer aux compositions de phase continue précédentes des monomères permettant d'associer au réseau PU un réseau rigide de poly(styrène-*co*-divinylbenzène).

L'interpénétration des deux réseaux au sein d'architectures IPNs (InterPenetrated Networks) permet de limiter la séparation de phase entre eux est ainsi d'améliorer l'homogénéité des matériaux, tant au point de vue structurale qu'au point de vue propriétés. Ainsi, suivant la proportion relative des deux réseaux, il est possible d'obtenir des matériaux à structure poreuse polyHIPE, de porosité contrôlable et présentant des propriétés mécaniques modulables. La création supplémentaire de lien chimiques inter-réseaux conduit à une homogénéité accrue des matériaux et assure une meilleure tenue mécanique de ces derniers en comparaison avec leurs homologues non connectés. Il s'avère toutefois que la composition des matériaux obtenus reste difficile à contrôler.

Les tests de filtration réalisés sur les matériaux polyHIPEs PU-PS se sont révélés peu concluants. Ainsi, les matériaux élaborés ont présenté des efficacités de filtration pour un aérosol submicronique (particules de 0,1  $\mu\text{m}$  de diamètre) très faibles. Par ailleurs, le comportement de ces filtres en terme d'évolution de la perte de charge au cours du temps s'est révélé inhabituel, ce qui a été attribué à des problèmes d'inhomogénéité de la structure poreuse, à l'origine de la création de chemins de passage préférentiels au travers du support. De plus, l'emploi de formulations polyuréthane ne semble pas particulièrement indiqué étant donné les déformations observées sur les matériaux soumis à de l'air comprimé. En

conséquence, en l'état actuel, ces matériaux ne peuvent être employés de façon satisfaisante pour la filtration d'aérosols submicroniques.

Toutefois, un paramètre est apparu particulièrement encourageant. En effet, les perméabilités mesurées, de l'ordre de  $10^{-13}$ - $10^{-12}$  m<sup>2</sup>, appartiennent à la gamme de valeurs relatives aux filtres THE.

L'application des formulations réseaux interpénétrés aux émulsions hautement concentrées conduit à un système particulièrement complexe dans lequel il est très difficile de contrôler tout les paramètres : composition, propriétés mécaniques fonction de la formulation du matériau et de la morphologie de la porosité,...

L'objectif est maintenant d'élaborer, suivant une méthodologie plus simple, des matériaux polyHIPes plus efficaces, plus résistants tout en conservant des perméabilités similaires à celles obtenues avec les matériaux PU-PS.

**CHAPITRE III :**  
**CONDITIONS D'EMULSIFICATION ET**  
**MORPHOLOGIE DES**  
**EMULSIONS INVERSES CONCENTREES**





La partie précédente a démontré la possibilité d'élaborer des émulsions inverses concentrées à l'aide d'un procédé d'émulsification original. Cet appareillage a ainsi permis de préparer de façon reproductible une large gamme d'émulsions stables, sans bulle d'air et de compositions variées. En conséquence, les matériaux obtenus après polymérisation présentent une structure poreuse uniquement dépendante de la formulation des émulsions.

Les résultats obtenus lors des tests de filtration ont toutefois mis en lumière des problèmes d'inhomogénéité de la structure poreuse des matériaux microcellulaires à l'origine de leur faible efficacité lors des essais de filtration. En vue de l'application en tant que filtre, il est nécessaire de disposer de matériaux présentant une structure poreuse permettant d'empêcher le passage des particules polluantes au travers de la structure. Le paramètre limitant est donc la taille des plus petites « entités » de la structure, à savoir les pores assurant la communication entre les cellules.

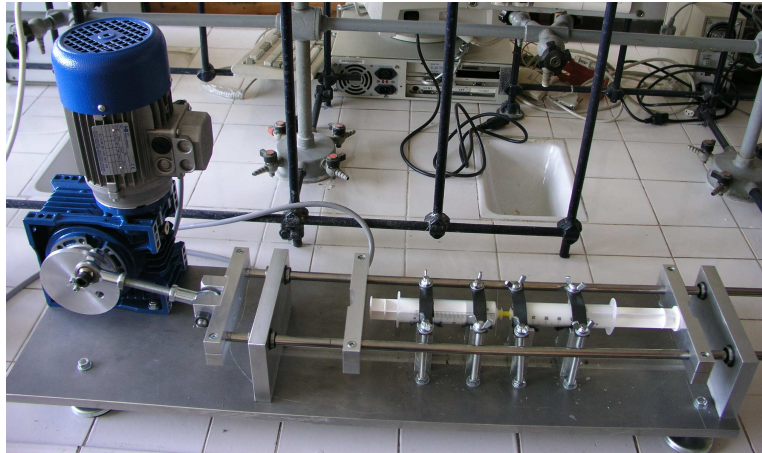
L'objectif a été de rationaliser les résultats précédents en étudiant l'influence de certains paramètres sur l'émulsification d'une formulation modèle à base de styrène et divinylbenzène. Pour cela, un appareillage plus sophistiqué a été mis au point. Cette étude permettra par la suite de mieux contrôler la morphologie de l'émulsion, quelle que soit la formulation des phases continue et dispersée. La structure et les propriétés de filtration du matériau microcellulaire produit pourront ainsi être plus aisément modulables en fonction du domaine d'application du filtre.

## **I-) EVOLUTION DU SYSTEME D'EMULSIFICATION**

A la suite des résultats encourageants obtenus dans le cadre de la synthèse de matériaux PU-PS à l'aide du prototype de pousse-seringue (*Pour plus de détails, voir en Annexe*), un second système plus élaboré fonctionnant sur le même principe a été conçu en collaboration avec l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers (ENSAM) de Bordeaux. Ce nouvel appareillage permet d'étudier l'influence des conditions d'émulsification (durée et fréquence de cisaillement) sur la structure poreuse des polyHIPes.

L'un des avantages de ce nouveau pousse-seringue est qu'il a été conçu de manière à préparer en une seule fois une quantité d'émulsion suffisante pour l'élaboration de plusieurs filtres. En effet, avec le système précédent, il était nécessaire de préparer l'émulsion en plusieurs lots successifs, afin d'obtenir une quantité suffisante d'émulsion. La production

d'une émulsion en plusieurs lots peut induire de légères différences de composition à l'origine d'inhomogénéités de structure du matériau microcellulaire obtenu après polymérisation.



**Figure 47 : Evolution du système d'émulsification : Pousse-seringue de seconde génération**

L'étude de Becher<sup>[148]</sup> a mis en évidence l'influence prépondérante sur le diamètre des gouttelettes de phase dispersée, au cours des premiers instants de l'émulsification, de trois paramètres expérimentaux : le nombre de passage au travers du connecteur reliant les seringues, l'intensité du cisaillement à l'origine du fractionnement des deux phases de l'émulsion (équivalente à une vitesse de passage d'une seringue à l'autre) et le diamètre du connecteur.

## **II-) INFLUENCE DES CONDITIONS D'EMULSIFICATION SUR LA STRUCTURE POREUSE DES MATERIAUX POLYMERES**

Afin de réaliser cette étude, nous avons employé une formulation « modèle ». La phase continue est composée d'un mélange styrène/divinylbenzène en proportions molaires 50/50 et de Span 80 en tant que tensioactif à hauteur de 20 % en masse de la phase continue. La phase dispersée représente 80 % en masse de l'émulsion et est formée par de l'eau distillée dans laquelle ont été dissous du chlorure de sodium et du persulfate de potassium (amorceur radicalaire) à raison de 2 % en masse par rapport à la masse totale d'émulsion et ce pour chacun des composés.

Cette combinaison a été retenue car il s'agit d'un système qui a déjà été largement utilisé pour la synthèse de matériaux microcellulaires. Ainsi, outre la facilité et la rapidité de

mise en œuvre des émulsions, les résultats obtenus expérimentalement peuvent être facilement comparés à ceux de la littérature.

Les émulsions stables obtenues sont par la suite placées dans des moules en PTFE et polymérisées à 60 °C pendant 24 h. Les polymères ainsi formés sont enfin extraits au Soxhlet par un mélange eau/éthanol pendant 24 h.

### **II-1) Influence de la fréquence de cisaillement (de la vitesse de translation)**

L'intensité du cisaillement générant l'émulsion est fonction d'une part sa fréquence, c'est-à-dire de la vitesse de transfert des composants d'une seringue à l'autre et d'autre part, du rapport entre les diamètres du tube et de la seringue. Ce dernier paramètre a été maintenu

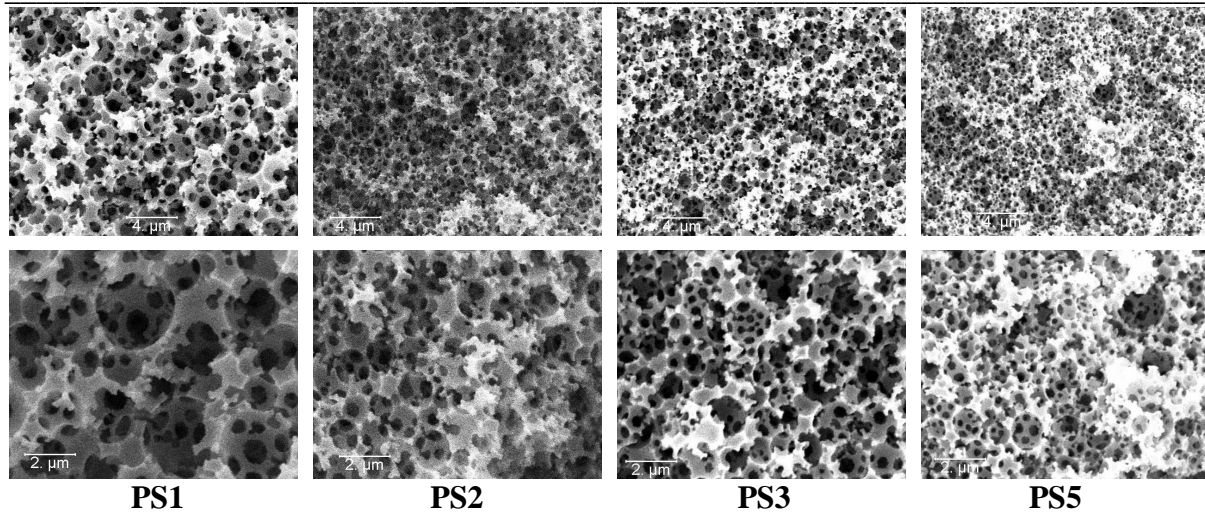
constant tout au long de la présente étude  $\left( \frac{\phi_{tube}}{\phi_{seringue}} = \frac{1}{7} \right)$ .

Le système d'émulsification pousse-seringue de type 2 permet de contrôler la vitesse avec laquelle les composants de l'émulsion passent d'une seringue à l'autre en modulant la vitesse de rotation du moteur imprimant le mouvement de translation. Cinq vitesses, et par conséquent cinq fréquences de passage, ont été utilisées, et ce pour un temps d'émulsification constant (35 min).

Les matériaux obtenus après polymérisation ont été étudiés par microscopie électronique à balayage et par porosimétrie par intrusion de mercure afin de déterminer l'influence de la fréquence de cisaillement sur la structure microcellulaire. Le cisaillement se produisant au cours du passage par le connecteur, la fréquence de cisaillement est assimilable à la fréquence de passage des composants d'une seringue à l'autre ( $f_p$ ).

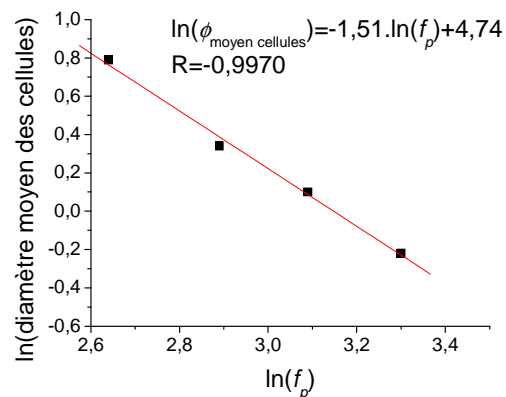
#### **a) Etude par microscopie électronique à balayage**

La microscopie électronique permet, outre la mise en évidence de la structure microcellulaire, d'évaluer la taille moyenne des cellules à partir des photographies numériques. On observe ainsi sur les clichés (**Figure 48**) que, lorsque la fréquence de passage augmente, les dimensions caractéristiques de la structure poreuse (taille des cellules et des pores) diminuent. Cette décroissance est très marquée aux faibles cisaillements (clichés au grossissement  $\times 10000$  des **PS1** et **PS2**) alors que les variations de diamètres de cellules sont beaucoup moins visibles à fort cisaillement. On remarque également que la distribution des tailles de cellules apparaît relativement homogène, quel que soit l'échantillon.



**Figure 48 : Clichés de MEB de matériaux PS élaborés avec différentes valeurs de  $f_p$  (ligne supérieure:  $\times 5000$ , échelle= $4 \mu\text{m}$  ; ligne inférieure:  $\times 10000$ , échelle= $2 \mu\text{m}$ )**

En mesurant pour chaque échantillon le diamètre d'au moins 150 cellules à partir de clichés de microscopie obtenus aux grossissements  $\times 5000$  et  $\times 10000$ , un diamètre moyen de cellule a pu être déterminé (**Tableau 20**). En reportant le logarithme népérien du diamètre moyen des cellules en fonction du logarithme de la fréquence de cisaillement, de passage (**Figure 49**), on observe une corrélation linéaire validant les observations faites à partir des clichés de microscopie.



**Figure 49 : Evolution du diamètre moyen des cellules en fonction de  $f_p$**

La **Figure 49** met ainsi clairement en évidence une diminution en puissance du diamètre des cellules avec la fréquence de cisaillement : une diminution rapide des diamètres de cellules à faible cisaillement puis une évolution qui ralentit à mesure que le cisaillement

s'accroît. Ce ralentissement provient du renforcement de la force de Laplace à mesure que la taille des gouttelettes à fractionner diminue : plus les cellules sont petites, plus cette force sera importante donc plus il sera difficile de les fractionner.

***b) Etude par porosimétrie par intrusion de mercure***

L'analyse par intrusion de mercure permet de déterminer la porosité effective de l'échantillon et la distribution en taille des pores de la structure poreuse. Nous avons reporté dans le **Tableau 20** la porosité et le diamètre des pores au maximum du pic de distribution.

**Tableau 20 : Caractéristiques structurales des matériaux élaborés avec différentes fréquences de cisaillement (exprimés en fréquences de passage  $f_p$ )**

| <i>Echantillon</i> | $f_p$<br>( $\text{min}^{-1}$ ) | <i>Porosité mesurée</i> <sup>a</sup><br>(%) | $\phi_{\text{pores}}$ <sup>a</sup><br>(nm) | <i>Surface spécifique</i> <sup>b</sup><br>( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | $\phi_{\text{mésopores}}$ <sup>b</sup><br>(nm) | $\phi_{\text{cellules}}$<br>( $\mu\text{m}$ ) | <i>Ecart-type</i><br>$\phi_{\text{cellules}}$ |
|--------------------|--------------------------------|---|--|--|--|---|---|
| PS1                | 14                             | 81  | 537  | 11   | 7  | 2,2   | 0,6   |
| PS2                | 18                             | 83  | 335  | 16   | 7  | 1,4   | 0,3   |
| PS3                | 22                             | 83  | 240  | 19   | 7  | 1,1   | 0,3   |
| PS4                | 27                             | 83  | 171  | 27   | 9  | 0,8   | 0,2   |

Emulsions à base styrène/DVB (50/50 molaire) ; porosité attendue : 80 %  
durée du cisaillement : 35 min

$\phi_{\text{pores}}$  : diamètre au maximum du pic de distribution

$\phi_{\text{mésopores}}$  : diamètre des mésopores

$\phi_{\text{cellules}}$  : diamètre moyen des cellules (évalué à partir des clichés de microscopie balayage)

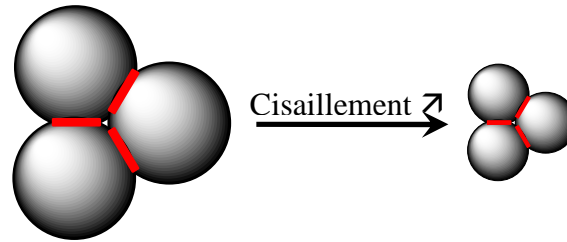
<sup>a</sup> : déterminé par porosimétrie par intrusion de mercure

<sup>b</sup> : déterminé par adsorption d'azote

L'analyse des données expérimentales révèle que la porosité finale du matériau est indépendante de l'intensité du cisaillement. Ceci traduit l'absence d'incorporation de bulles d'air dans l'émulsion, confirmant ainsi l'intérêt de l'utilisation du dispositif fermé.

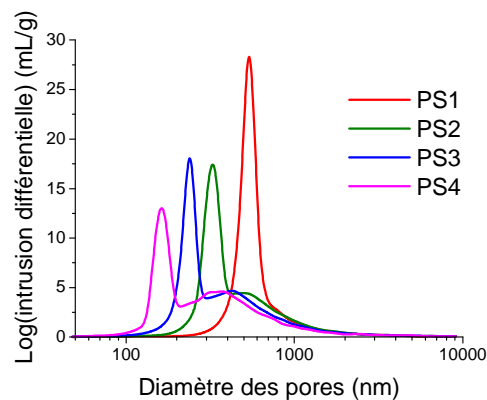
La fréquence de cisaillement a une influence sur la structure poreuse des polyHIPEs. Outre la décroissance du diamètre des cellules observée précédemment, un accroissement de la fréquence de cisaillement entraîne une diminution de la taille des pores se traduisant par un glissement du maximum du pic de distribution vers les plus faibles diamètres (**Figure 51**). La diminution de la taille des cellules induit nécessairement une diminution de la surface par laquelle deux gouttelettes voisines sont en contact (**Figure 50**). L'hypothèse de la formation des pores repose sur la contraction et le déchirement en cours de polymérisation du film polymère aux endroits où il est le plus mince. En conséquence, la diminution de la surface de

contact entre deux gouttelettes adjacentes entraîne une diminution du diamètre du pore susceptible de s'y former.



**Figure 50 : Evolution de la dimension des cellules et des pores avec le cisaillement**

L'augmentation du cisaillement se traduit également par un élargissement de la distribution en taille des pores. Les distributions sont relativement monodisperses à faible cisaillement (**PS1**). En revanche, à partir de **PS2**, il y a apparition d'une bimodalité : comme précédemment, un pic de distribution très bien défini et relativement étroit auquel est cette fois associé un autre « pic » ou massif, correspondant à des tailles de pores plus grandes, dont la hauteur et la largeur ont tendance à augmenter avec la vitesse.



**Figure 51 : Distribution des diamètres de pores, déterminée par intrusion de mercure, en fonction de la fréquence de cisaillement**

**c) Etude par adsorption d'azote**

La surface spécifique des échantillons a été déterminée par adsorption d'azote et tend à augmenter à mesure que la vitesse d'agitation augmente. Ainsi, entre les fréquences de cisaillement extrêmes (**PS1** et **PS4**), la surface est approximativement multipliée par un facteur 3. En revanche, le diamètre des mésopores est insensible à la modification de vitesse.

## **II-2) Influence de la durée de cisaillement**

L'étude de l'influence de la durée de cisaillement sur les dimensions de la structure poreuse a été effectuée sur la formulation précédemment employée (styrène/DVB 50/50 ; Span 80 ; 80 % H<sub>2</sub>O) avec une fréquence de cisaillement constante (14 passages par minute). Le choix de cette fréquence a été fait suite à l'étude précédente qui a démontré qu'au-delà il y avait apparition d'une bimodalité dans la distribution en taille des pores. Etant donné que les pores constituent les éléments qui vont retenir les particules à filtrer, nous avons choisi le cisaillement maximal permettant d'obtenir des pores les plus petits possibles tout en conservant une distribution relativement monodisperse et ainsi limiter les inhomogénéités de structure.

Comme dans la partie précédente, la microscopie électronique et la porosimétrie au mercure ont été employés afin de caractériser à la fois les diamètres des cellules et des pores (**Tableau 21**).

**Tableau 21 : Caractéristiques structurales des matériaux élaborés avec différentes durées de cisaillement**

| <i>Echantillon</i> | <i>Durée (min)</i> | <i>Porosité mesurée<sup>a</sup> (%)</i> | $\phi_{pores}^a$ (nm) | <i>Surface spécifique<sup>b</sup> (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</i> | $\phi_{mésopores}^b$ (nm) | $\phi_{cellules}$ (μm) | <i>Ecart-type</i><br>$\phi_{cellules}$ |
|--------------------|--------------------|---|-----------------------|--|---------------------------|------------------------|--|
| PS5                | 2                  | 81                                      | 1361                  | 27   | 13                        | N.D. <sup>c</sup>      | N.D. <sup>c</sup>                      |
| PS6                | 15                 | 81                                      | 768                   | 12   | 10                        | 2,6                    | 0,6                                    |
| PS1                | 35                 | 81                                      | 537                   | 11   | 7                         | 2,2                    | 0,6                                    |
| PS7                | 60                 | 82                                      | 542                   | 17   | 9                         | 1,8                    | 0,5                                    |
| PS8                | 90                 | 83                                      | 433                   | 14   | 8                         | 1,5                    | 0,6                                    |
| PS9                | 300                | 84                                      | 304                   | 14   | 7                         | 1,3                    | 0,5                                    |

Emulsions à base styrène/DVB (50/50 molaire) ; porosité attendue : 80 %  
Fréquence du cisaillement : 14 min<sup>-1</sup>

$\phi_{pores}$  : diamètre au maximum du pic de distribution

$\phi_{mésopores}$  : diamètre des mésopores

$\phi_{cellules}$  : diamètre moyen des cellules (évalué par microscopie électronique à balayage)

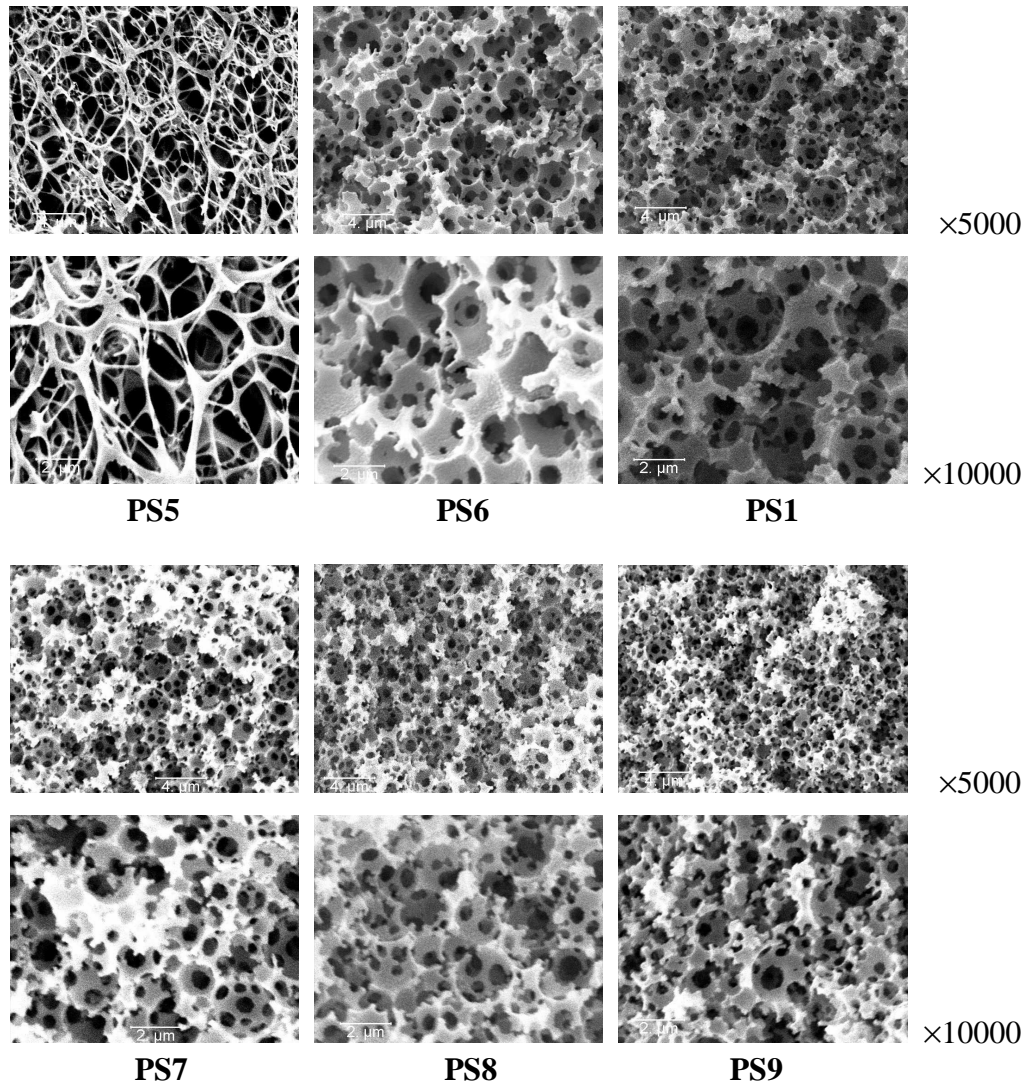
<sup>a</sup> : déterminé par porosimétrie par intrusion de mercure

<sup>b</sup> : déterminé par adsorption d'azote

<sup>c</sup> : Non Déterminé

**a) Etude par microscopie électronique**

La structure poreuse, déterminée par microscopie électronique (**Figure 52**), est caractéristique de matériaux microcellulaire de type polyHIPE et présente une évolution en fonction de la durée d'émulsification. Ainsi, la taille des cellules tend à diminuer lorsque la durée d'agitation s'allonge.

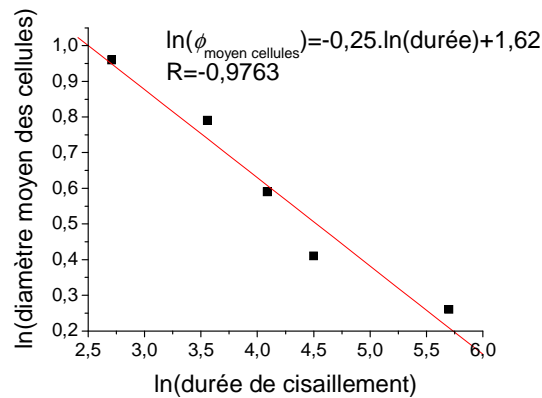


**Figure 52 : Clichés de MEB de matériaux élaborés avec différentes durées de cisaillement**

Le matériau obtenu à partir d'une émulsion élaborée après 2 minutes de cisaillement (**PS5**) présente une morphologie totalement différente de celle de matériaux élaborés après un cisaillement plus long. Les parois cellulaires percées de plusieurs petits pores dans les matériaux **PS1**, **PS6** à **PS9** sont constituées dans **PS5** d'un seul grand pore délimité par des poutres de polymère correspondant aux arêtes communes entre différentes cellules.



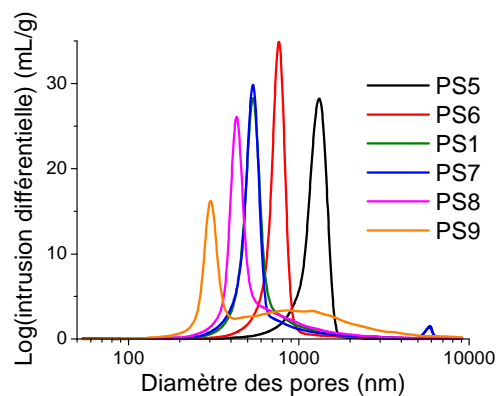
Un diamètre moyen des cellules a été évalué à partir des clichés de microscopie électronique (grossissements  $\times 5000$  et  $\times 10000$ ) en mesurant le diamètre d'au moins 150 cellules (**Tableau 21**). Cette mesure permet de confirmer la première observation faite par analyse visuelle des photos : la taille des cellules diminue avec la durée de cisaillement ; cette diminution est très rapide à courte durée et tend à se ralentir lorsque la durée de cisaillement augmente<sup>[149]</sup> (**Figure 53**).



**Figure 53 : Evolution du diamètre moyen des cellules en fonction de la durée de cisaillement**

***b) Etude par porosimétrie par intrusion de mercure***

La variation de la durée présente le même effet que la variation de l'intensité du cisaillement sur la structure poreuse : aucun effet sur la porosité finale du matériau, mais diminution de la taille des pores avec l'augmentation de la durée d'agitation (**Tableau 21** et **Figure 54**).



**Figure 54 : Variation du maximum du diamètre des pores avec la durée d'agitation**

Outre le déplacement du maximum du pic vers les petits diamètres, la distribution tend à s'étaler, avec l'apparition d'un épaulement, vers les gros diamètres, de plus en plus intense à mesure que la durée du cisaillement augmente.

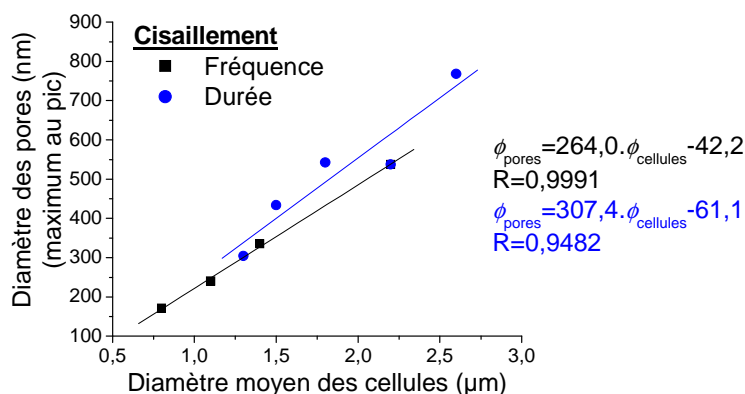
***c) Etude en adsorption d'azote***

La surface spécifique des matériaux microcellulaires poly(styrène-*co*-DVB) ne présente pas d'évolution particulière lorsque la durée d'émulsification varie. Des valeurs de l'ordre de 12-15 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> ont été obtenues quelle que soit la durée de cisaillement, traduisant la formation limitée de mésopores dont le diamètre s'avère parfaitement indépendant des conditions d'émulsification.

**II-3) Conclusions sur l'influence des conditions d'émulsification sur la structure poreuse**

L'intensité et la durée du cisaillement assurant l'émulsification influent sur la dimension des gouttelettes de phase dispersée, et donc sur la structure poreuse des matériaux microcellulaires obtenus après polymérisation de la phase continue. L'accroissement d'un des deux paramètres favorise la fragmentation de la phase dispersée en gouttelettes de plus en plus petites et permet donc d'accéder à des tailles de cellules plus petites, conformément à ce qui a déjà été rapporté dans la littérature<sup>[148,150]</sup>. Cette évolution des diamètres n'est pas linéaire et tend à se ralentir à mesure que le cisaillement augmente. Ce ralentissement provient de l'effet de la force de Laplace qui s'oppose à la déformation des gouttelettes. Cette force s'avère d'autant plus élevée que les gouttelettes à déformer sont petites ; en d'autres termes, plus les gouttelettes de phase aqueuse sont petites, plus il est difficile de les fractionner, d'où une diminution plus lente des diamètres de cellules sous fort cisaillement<sup>[40]</sup>.

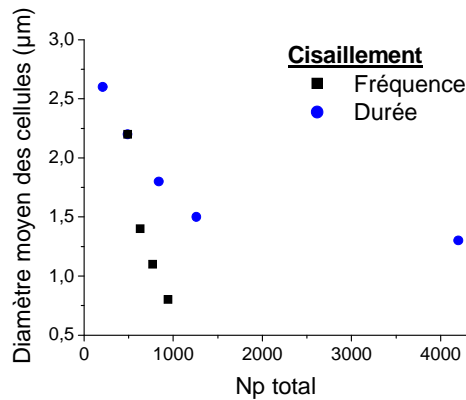
L'évolution des diamètres de pores observée par porosimétrie par intrusion de mercure ne peut être directement corrélée avec les conditions d'émulsification. En effet, la formation des pores n'intervient qu'au cours du processus de polymérisation, c'est-à-dire bien après la formation de l'émulsion. Toutefois, les diamètres de pores sont dépendants des diamètres de cellules : la formation de gouttelettes plus petites conduit nécessairement à une diminution des diamètres de pores (**Figure 55**).



**Figure 55 : Evolution comparée des diamètres de cellules et de pores**

Sous fort cisaillement, la distribution des diamètres de pores tend à s'élargir. Cette dispersion peut s'expliquer par un élargissement de la distribution des tailles de cellules. Du fait d'un apport d'énergie trop important au système, les gouttelettes de phase dispersée sont partiellement déstabilisées. Dalmazzone<sup>[40]</sup> a ainsi postulé que l'élévation de température due au fort cisaillement concourait à la décomposition du tensioactif et donc favorisait les phénomènes de coalescence à l'origine de la formation de grosses gouttelettes<sup>[149]</sup>. En conséquence, la dispersion des diamètres de pores peut traduire l'élargissement de la distribution des diamètres de cellules dû à une déstabilisation partielle de l'émulsion engendrée par un cisaillement très intense<sup>[121]</sup>.

La fréquence et la durée de cisaillement, pris individuellement, présentent des effets similaires sur les tailles de cellules et de pores mais toutefois d'intensités différentes. En effet, si l'on convertit les fréquences et les durées de cisaillement en nombre de passages de l'émulsion en formation d'une seringue à l'autre (**N<sub>p</sub>**), il est possible de comparer les données obtenues au niveau des diamètres de cellules (**Figure 56**).



**Figure 56 : Influence des conditions d'émulsification sur les diamètres de cellules**

On s'aperçoit que la décroissance des diamètres est beaucoup plus influencée par la fréquence que par la durée de cisaillement. Des cellules de 1 µm de diamètre peuvent ainsi être obtenues en 35 minutes par cisaillement d'une émulsion à une fréquence de 22 passages par minute, alors qu'à une fréquence plus faible, de 14 passages par minute, la durée de cisaillement doit être augmentée jusqu'à 300 minutes.

Cette augmentation de la durée d'émulsification pour atteindre une même taille de cellules provient du fait que la pression appliquée au piston de la seringue, et donc à son contenu, est différente : une pression plus importante va fractionner plus efficacement la phase dispersée. Par conséquent, la paramètre-clé régissant la taille des cellules, et indirectement des pores, n'est pas le nombre de passages au travers du petit cylindre reliant les deux seringues mais plutôt la cadence à laquelle s'effectue le transfert des deux phases de l'émulsion d'un compartiment à l'autre. L'intensité du cisaillement a un effet beaucoup plus important que la durée sur le fractionnement de la phase dispersée.

### **III-) INFLUENCE DE LA STRUCTURE POREUSE SUR LES PROPRIETES MECANIQUES**

Les conditions d'émulsification modifient sensiblement les diamètres de cellules et de pores, en d'autres termes la structure poreuse, mais toutefois sans altérer la porosité globale du matériau.

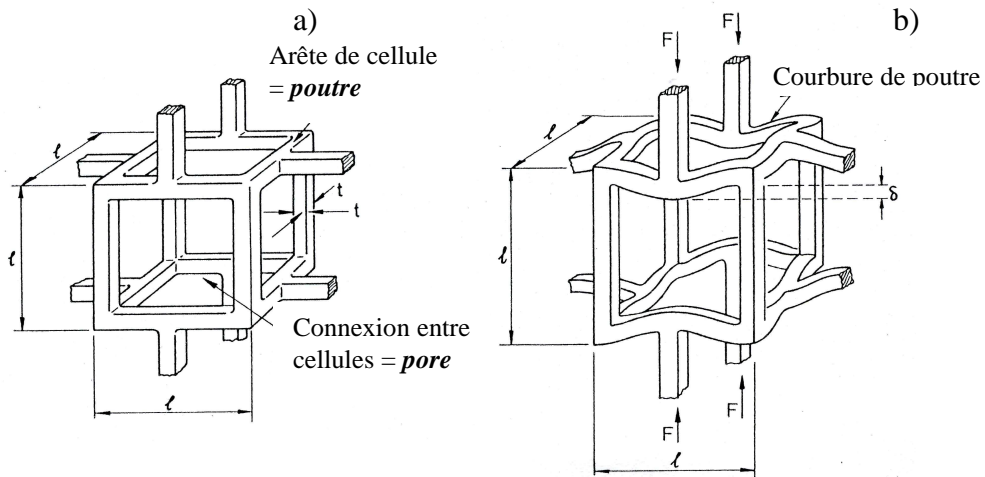
Dans le cas de matériaux massifs, non poreux, une même formulation pour une même quantité de matière fournit les mêmes propriétés : *les mêmes causes produisent les mêmes effets*.

Les matériaux précédents ont tous la même composition et la même porosité, donc la même quantité de matière. La question est donc de savoir si une modification de la structure poreuse (taille de cellules et de pores) présente un effet sur les propriétés du matériau.

### III-1) Généralités

Les propriétés des matériaux alvéolaires sont liées à leur structure et aux propriétés des matériaux constituant les murs des cellules. Les paramètres structuraux fondamentaux d'une mousse sont sa densité relative  $\frac{\rho}{\rho_s}$  (rapport de la densité du matériau alvéolaire  $\rho$  à celle du squelette solide  $\rho_s$ ), la densité de pores par cellule et l'anisotropie de la structure.

Les matériaux cellulaires à cellules ouvertes, interconnectées, peuvent être modélisés sous la forme d'un empilement cubique de poutres de longueur  $l$  et de section carrée de largeur  $t$  (**Figure 57a**). La densité relative de cette cellule équivaut à  $\frac{\rho}{\rho_s} \propto \left(\frac{t}{l}\right)^2$ .



**Figure 57 : Déformation sous compression d'une cellule-modèle d'une mousse à cellules interconnectées**

L'application d'une force de compression  $F$ , localisée au centre d'une poutre, engendre une déformation de la poutre se traduisant par une déviation  $\delta$  (**Figure 57b**). Dans la théorie standard des poutres,  $\delta$  s'exprime par la relation(14) :

$$(14) \delta \propto \frac{F.I^3}{E_s.I}$$

avec  $E_s$  le module d'Young du matériau composant la poutre ;  $I$  le moment second de la surface de la section de poutre, avec  $I \propto t^4$ .

Hooke a défini que, aux faibles déformations, le module d'Young  $E$  d'un matériau correspondait au rapport de la contrainte appliquée  $\sigma$  sur la déformation résultante  $\varepsilon$  :  $E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$ .

Or, dans le cas qui nous intéresse ici, la contrainte et la déformation s'expriment respectivement par les relations (15) et (16) :

$$(15) \sigma \propto \frac{F}{l^2}$$

$$(16) \varepsilon \propto \frac{\delta}{l}$$

En conséquence, dans le cas d'un réseau de cellules-modèles, le module d'Young d'un matériau cellulaire à cellules ouvertes est donné par la relation (17) :

$$(17) E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = C_1 \cdot \frac{E_s \cdot I}{l^4} \text{ ou } E = C_1 \cdot E_s \cdot \left( \frac{\rho}{\rho_s} \right)^2$$

$E$  et  $\rho$  étant le module d'Young et la densité du matériau poreux,  $E_s$  et  $\rho_s$  ceux du squelette solide.  $C_1$  est une donnée incluant différentes constantes géométriques de proportionnalité (arrangement géométrique des cellules les unes par rapport aux autres, uniformité de l'empilement, courbure des murs cellulaires,...). Les représentations graphiques du module d'Young relatif  $\frac{E}{E_s}$  en fonction de la densité relative pour une large gamme de matériaux (polymères rigides, élastomères, métaux, verres) convergent vers une valeur de  $C_1$  de l'ordre de 1, dans le cadre de la théorie d'élasticité de cellules-modèles.[<sup>151</sup>]

La formule (17) met clairement en évidence que les propriétés mécaniques des matériaux cellulaires dépendent de leur composition ( $E_s$  et  $\rho_s$ ), leur densité ( $\rho$ ) et la géométrie de leur structure interne ( $C_1$ )[<sup>152</sup>].

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé des émulsions de même formulation (composition en monomères, teneur en tensioactif, fraction de phase dispersée aqueuse). En conséquence, les matériaux obtenus après polymérisation doivent avoir des valeurs de  $E_s$ ,  $\rho_s$  et  $\rho$  identiques, en d'autres termes, la formule (17) peut s'écrire sous la forme  $E \propto C_1$ . Les

modifications de la structure poreuse (diamètres de cellules et de pores) observées précédemment devraient se traduire par des modifications du module d'Young des matériaux.

### **III-2) Analyses mécaniques**

Les différents matériaux synthétisés ont été soumis à des mesures de résistance à la compression et les modules d'Young correspondant ( $E_c$ ) ont été mesurés. Le module est déterminé à partir des courbes  $\sigma = f(\varepsilon)$  ; aux faibles déformations, la courbe présente une portion linéaire suivant la loi de Hooke, de pente égale au module d'Young.

Les valeurs de  $E_c$  reportées dans le **Tableau 22** et le **Tableau 23** sont obtenues en moyennant les données issues de l'analyse de 7 échantillons de même formulation ; la valeur de l'écart-type sur la moyenne est également reportée.

On observe que lorsque la durée de cisaillement augmente, le module de compression du matériau résultant diminue (**Tableau 23**). En conséquence, les propriétés mécaniques des polyHIPEs ne sont pas uniquement liées à la quantité de matière composant le matériau. A l'inverse, la modification de la fréquence de cisaillement n'induit qu'une légère augmentation en terme de module d'Young qui n'apparaît toutefois pas significative étant donné la valeur des écart-types obtenus sur les différentes valeurs de  $E_c$  (**Tableau 22**).

**Tableau 22 : Module d'Young en compression en fonction de la vitesse d'émulsification**

| <i>Echantillon</i> | $f_p$ ( $min^{-1}$ ) | $\phi_{cellules}$<br>( $\mu m$ ) | $\phi_{pores}^b$<br>( $nm$ ) | $\rho^b$ | $E_c$<br>( $MPa$ ) | <i>Ecart-type</i> |
|--------------------|----------------------|----------------------------------|------------------------------|----------|--------------------|-------------------|
| PS1                | 14                   | 2,2                              | 537                          | 0,1859   | 19,5               | 3,5               |
| PS2                | 18                   | 1,4                              | 335                          | 0,1961   | 22,0               | 4,0               |
| PS3                | 22                   | 1,1                              | 240                          | 0,1911   | N.D. <sup>a</sup>  | N.D. <sup>a</sup> |
| PS4                | 27                   | 0,8                              | 171                          | 0,1952   | 25,0               | 2,5               |

Emulsions à base styrène/DVB (50/50 molaire) ; porosité attendue : 80 %

Durée du cisaillement : 35 min

$f_p$  : fréquence de passage, de cisaillement

$\phi_{cellules}$  : diamètre moyen des cellules (évalué par microscopie électronique à balayage)

$\phi_{pores}$  : diamètre au maximum du pic de distribution

<sup>a</sup> : non déterminé

<sup>b</sup> : déterminé par porosimétrie par intrusion de mercure

**Tableau 23 : Module d'Young en compression en fonction de la durée d'émulsification**

| <i>Echantillon</i> | <i>Durée</i><br>(min) | $\phi_{cellules}$<br>( $\mu m$ ) | $\phi_{pores}^b$<br>(nm) | $\rho^b$ | $E_c$<br>(MPa) | <i>Ecart-</i><br><i>type</i> |
|--------------------|-----------------------|----------------------------------|--------------------------|----------|----------------|------------------------------|
| PS5                | 2                     | N.D. <sup>a</sup>                | 1361                     | 0,1842   | 40,0           | 6,0                          |
| PS6                | 15                    | 2,6                              | 768                      | 0,1943   | 27,5           | 5,0                          |
| PS1                | 35                    | 2,2                              | 537                      | 0,1859   | 19,5           | 3,5                          |
| PS7                | 60                    | 1,8                              | 542                      | 0,1941   | 23,5           | 3,5                          |
| PS8                | 90                    | 1,5                              | 433                      | 0,1942   | 19,5           | 3,5                          |
| PS9                | 300                   | 1,3                              | 304                      | 0,1800   | 9,5            | 1,5                          |

Emulsions à base styrène/DVB (50/50 molaire) ; porosité attendue : 80 %  
Fréquence du cisaillement : 14 min<sup>-1</sup>

$\phi_{cellules}$  : diamètre moyen des cellules (évalué par microscopie électronique à balayage)

$\phi_{pores}$  : diamètre au maximum du pic de distribution

<sup>a</sup> : non déterminé

<sup>b</sup> : déterminé par porosimétrie par intrusion de mercure

L'évolution du module d'Young rappelle celle observée pour les diamètres de cellules et de pores (**Figure 49**, **Figure 51**, **Figure 53** et **Figure 54** au paragraphe II-) : l'augmentation de la durée de cisaillement favorise le fractionnement des gouttelettes de phase dispersée en gouttelettes plus petites conduisant ainsi à des diamètres de cellules et de pores plus faibles. On remarque alors que les matériaux avec des cellules et des pores de taille importante présentent un module d'Young, une rigidité élevée.

La structure poreuse particulière du matériau **PS5** conduit ainsi à une plus grande rigidité par rapport aux matériaux présentant une structure plus « conventionnelle ». Cette meilleure tenue mécanique du **PS5** s'explique par une plus grande concentration de matière au niveau des poutres, au voisinage des pores, conduisant à leur plus grande rigidité. A l'inverse, les matériaux **PS6** à **PS9** sont composés de cellules délimitées par des films de polymère qui sont extrêmement fins au voisinage des pores : la matière est par conséquent beaucoup moins concentrée que dans le matériau **PS5** conduisant ainsi à une plus grande souplesse des monolithes.

L'écart-type sur la valeur de  $E_c$  ne présente pas de variations significatives avec l'augmentation de la fréquence et/ou de la durée de cisaillement, à l'exception du matériau **PS5** présentant une morphologie totalement différente de celle des autres monolithes.



L'homogénéité de la structure poreuse n'apparaît donc pas altérée par la modification des conditions d'émulsification.

#### **IV-) CONCLUSION**

Les conditions d'élaboration des émulsions concentrées influencent fortement la structure poreuse des matériaux résultants et, à terme, les propriétés de ces derniers.

L'augmentation de l'intensité ou de la durée de cisaillement permet de réduire les diamètres des cellules, et indirectement des pores. L'élargissement de la distribution des diamètres de pores lorsque les conditions de cisaillement sont trop intenses peut constituer une preuve indirecte d'une altération de la stabilité de l'émulsion : l'énergie apportée par le cisaillement est trop importante et concourt à la déstabilisation partielle de l'émulsion<sup>[40,148,149]</sup>. Ceci apparaît toutefois en contradiction avec l'homogénéité de structure envisagée à partir de l'étude des écarts-type sur la valeur du module d'Young en compression  $E_c$ .

Cette diminution des diamètres de cellules se traduit d'un point de vue des propriétés mécaniques par une légère diminution de la rigidité des matériaux. Si l'on fait abstraction des matériaux **PS5** dont la morphologie est totalement différentes de celle des autres matériaux, la modification des conditions d'élaboration des émulsions ne constitue pas une méthode particulièrement intéressante d'amélioration de la tenue mécanique des matériaux. En conséquence, il est nécessaire de considérer de nouvelles voies d'amélioration des propriétés mécaniques.

L'amélioration de certaines propriétés du filtre se fait systématiquement au détriment d'autres. En conséquence, le choix des conditions d'élaboration des émulsions constitue un point très important.

Dans le cas de notre étude concernant l'amélioration de la perte de charge des filtres polyHIPes, une structure à grandes cellules et/ou pores s'avère préférable car assurant une circulation facilitée du flux d'air, du fait de diamètres plus importants. De plus, les matériaux à grandes cellules se sont révélés plus rigides.

A l'inverse, des conditions « extrêmes » d'émulsification, c'est-à-dire à haute fréquence et/ou longue durée de cisaillement, réduisent la taille des cellules ainsi que la dispersion de leurs diamètres. Cette amélioration de l'homogénéité de la structure poreuse devrait permettre de limiter les chemins préférentiels à l'origine des difficultés de

compréhension du processus de filtration, comme cela a pu être le cas sur les filtres PU-PS. Par ailleurs, la réduction du diamètre des cellules s'accompagne d'une diminution de celui des pores pouvant se traduire par une amélioration de l'efficacité de filtration mais également par une augmentation de la perte de charge. Parallèlement, il a été observé un élargissement de la distribution pouvant, cette fois, induire la formation de chemins préférentiels.

A ce stade de notre étude, les conditions optimales d'émulsification sont celles conduisant à des diamètres de cellules et de pores assez petits et homogènes afin de permettre une amélioration de l'efficacité de filtration par rapport aux premiers essais réalisés sur des filtres PU-PS : un cisaillement à une fréquence de 14 passages par minute pendant 35 à 60 minutes semble être préférable.

**CHAPITRE IV :**  
**ELABORATION DE**  
**NANOCOMPOSITES**  
**MICROCELLULAIRES**



L'étude de l'influence des conditions d'élaboration des émulsions sur la structure poreuse des matériaux a montré la possibilité de moduler aisément les dimensions des cellules et des pores. Toutefois, les modifications de la structure poreuse ne modifient que très légèrement la rigidité des matériaux. En conséquence, la recherche de méthodes permettant d'améliorer la tenue mécanique des matériaux microcellulaires est toujours d'actualité.

Les formulations polystyrène et réseaux interpénétrés PS-PU ne sont pas satisfaisantes pour l'élaboration de filtres car elles s'avèrent être trop cassantes et trop déformables dans les conditions de tests en filtration. En conséquence, nous avons considérés de nouvelles compositions des émulsions afin d'élaborer des matériaux plus résistants.

Pour améliorer la tenue thermomécanique des matériaux microcellulaires de type polyHIPE, nous avons envisagé la possibilité d'introduire au sein de l'émulsion inverse concentrée, sans en modifier la stabilité, des charges solides sous la forme de feuillets d'argile de manière à former un matériau composite. L'objectif est d'élaborer des matériaux microcellulaires de structure poreuse parfaitement contrôlable et présentant une tenue mécanique suffisante pour pouvoir résister aux conditions de filtration.

Dans un premier temps, nous allons définir plus précisément la notion de matériau composite et décrire la manière selon laquelle une telle formulation permet une amélioration des propriétés. Par la suite, nous détaillerons les travaux menés en vue de l'élaboration de nanocomposites à structure microcellulaire.

## **I-) GENERALITES**

Un matériau est qualifié de composite dans la mesure où il est formé par l'association intime d'au moins deux constituants ayant des propriétés et des rôles mécaniques différents : un liant, ou matrice, associé à une charge, ou renfort, se présentant sous la forme de particules ou de fibres<sup>[153]</sup>. Le paramètre important est la compatibilité des composants entre eux, leur capacité à se solidariser : l'élément-clé est donc l'interface existant entre la matrice et le renfort. Cette interface peut être améliorée, si nécessaire, par l'ajout d'additifs ou de charges afin d'assurer une adhérence suffisante entre renfort et matrice.

Le grand intérêt des matériaux composites repose sur la possibilité de moduler aisément leurs propriétés en choisissant judicieusement la nature, la proportion, la disposition

de chacun des constituants ainsi que le mode de fabrication du composite. Ces matériaux apportent ainsi de nombreux avantages fonctionnels : légèreté, résistance mécanique et chimique, maintenance réduite, liberté de forme,... Ils permettent d'augmenter la durée de vie de certains équipements grâce à leurs propriétés mécaniques et chimiques, assurent une meilleure tenue aux chocs ou au feu, offrent une meilleure isolation thermique ou phonique, voire dans certain cas une bonne isolation électrique,...

### **I-1) La matrice**

La matrice<sup>[154]</sup> possède un rôle complexe. Elle a une fonction mécanique en assurant le lien entre les fibres et en leur transmettant les efforts s'exerçant sur la structure. Elle sert également à apporter de la rigidité et de la cohésion au matériau. Son second rôle est de protéger le renfort vis-à-vis des chocs ou de l'environnement « non-mécanique » (produits chimiques, humidité, gaz,...).

Actuellement, les matériaux composites sont constitués à 99 % de matrices polymères ; il existe toutefois des composites à matrice inorganique (métallique ou céramique) dont la diffusion reste encore très limitée. Les résines polymères sont employées à l'état fondu ou en solution, facilitant ainsi l'imprégnation des fibres. Le faible module des polymères facilite le transfert de charge aux fibres et permet ainsi l'exploitation mécanique de ces dernières.

Les résines les plus couramment employés (70 % des composites) sont des polymères thermodurcissables (polyesters insaturés, vinylesters, résines époxy, résines phénoliques, polyuréthanes,...). Ils se présentent sous la forme d'un réseau tridimensionnel obtenu par réticulation entre chaînes macromoléculaires porteuses de liaisons libres réagissant avec un durcisseur. Le réseau durcit de façon définitive lors du chauffage selon la forme souhaitée. La transformation est irréversible.

A l'inverse, les résines thermoplastiques (polyamides, polycarbonates, polyéthylène téréphtalate, polypropylène,...) ont une structure linéaire. Elles sont constituées de longues macromolécules dépourvues de liaisons disponibles pour la formation de ponts inter-chaînes. Elles se ramollissent avec l'augmentation de la température (pour  $T > T_g$ ), selon un processus réversible. Les polymères thermoplastiques peuvent ainsi être mis en forme par chauffage puis durcissent au cours du refroidissement.

## **I-2) Le renfort**

Les renforts<sup>[154]</sup> contribuent à améliorer la résistance mécanique et la rigidité des matériaux composites et se présentent sous forme filamentaire, allant de la particule de forme allongée à la fibre continue. Il s'agit le plus souvent de matériaux fragiles ne présentant pas de domaine plastique dans leur courbe de traction et dont la capacité d'allongement est très faible. Les fibres constituent les renforts les plus utilisés : fibres de carbone, fibres d'aramide (Kevlar), fibres de verre. Ces dernières constituent le principal renfort, utilisé dans plus de 90 % des matériaux composites.

Le rôle des renforts est de supporter l'effort mécanique : en général, quand les fibres cassent, il y a destruction du composite. La résistance mécanique est fonction de la présence de défauts à la surface ou à l'intérieur du renfort engendrant des concentrations de contraintes et favorisant la propagation des fissures ; en d'autres termes, les composites dépourvus de défauts sont les plus résistants. La probabilité de trouver un défaut augmente avec le volume du matériau. En conséquence, il est préférable d'utiliser des renforts de dimensions aussi faibles que possibles.

## **I-3) Matériaux à renforts de taille nanométrique**

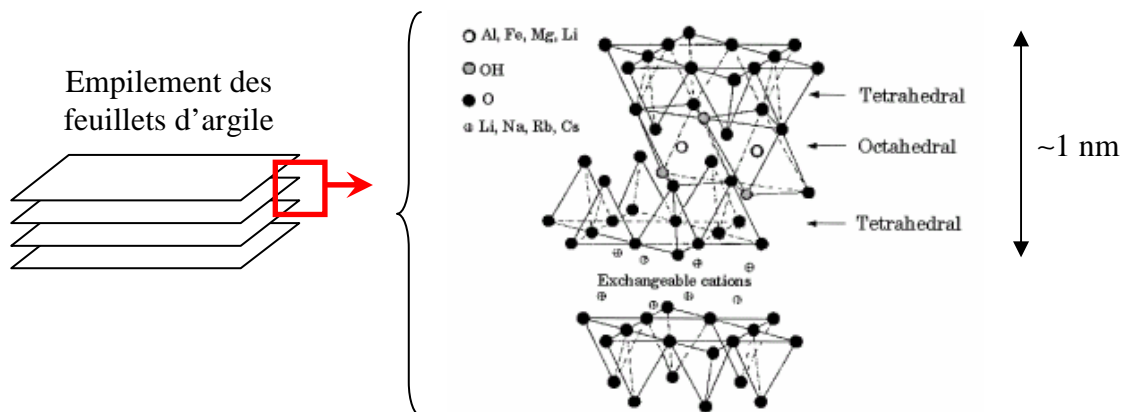
Une classe de composés connaît un intérêt et un développement croissant : il s'agit des matériaux nanocomposites. Un nanocomposite correspond à un matériau dans lequel une argile, présentant au moins une dimension dans la gamme nanométrique est dispersée au sein d'une matrice polymère, organique. L'utilisation de renforts de dimensions nanométriques permet de faciliter leur imprégnation au sein de la matrice polymère et de limiter la probabilité de défauts constituant des points de fragilité du composite. Par ailleurs, pour un même volume de renfort, l'emploi de charges de taille nanométrique permet d'avoir une interface matrice-charge plus étendue, conduisant à une meilleure tenue mécanique du composite.

Ces matériaux présentent généralement des améliorations sensibles de leurs propriétés mécaniques, thermiques, optiques et physico-chimiques en comparaison avec la matrice polymère<sup>[155,156]</sup>. Ceci explique le grand intérêt pour ces formulations, tant d'un point de vue académique qu'industriel.

a) Structure des argiles

Les nanocomposites généralement développés utilisent comme renfort inorganique des argiles silicatées facilement accessibles appartenant à la famille des phyllosilicates. Ces derniers se présentent sous la forme d'un empilement de feuillets constitués par l'association selon leurs arêtes d'un plan d'octaèdres d'hydroxyde d'aluminium ou de magnésium avec deux plans tétraédriques de silicium (**Figure 58**). Des substitutions isomorphiques,  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  dans les plans de tétraèdres et  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Mg}^{2+}$  au niveau des plans octaédriques, génèrent des charges négatives en surface des feuillets qui vont être compensées par des cations alcalins et alcalino-terreux majoritairement localisés dans l'espace inter-feuillets.

L'existence de ces cations dans l'espace inter-feuillets assure le maintien de l'empilement de feuillets, par des interactions électrostatiques et/ou faibles de type van der Waals. Ces cations peuvent être remplacés par d'autres espèces chargées par déplacement d'équilibre. Il est alors possible de distinguer les argiles suivant leur charge négative de surface, équivalant à la proportion de cations échangeables : ce paramètre caractéristique correspond à la capacité d'échange de cation (CEC).



**Figure 58 : Structure des phyllosilicates**<sup>[155]</sup>

Les argiles les plus couramment employées sont la montmorillonite, l'hectorite et la saponite qui diffèrent par leur composition chimique, leur CEC et les dimensions des feuillets constituant l'empilement (**Tableau 24**)<sup>[155]</sup>.



**Tableau 24 : Caractéristiques structurales et chimiques des argiles silicatées les plus employées dans les nanocomposites**

| <i>2:1<br/>Phyllosilicates</i> | <i>Formule chimique</i>                 | <i>CEC<br/>(mequiv/100g)</i> | <i>Longueur des<br/>feuillettes (nm)</i> |
|--------------------------------|---|------------------------------|--|
| Montmorillonite                | $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$     | 110                          | 100-150                                  |
| Hectorite                      | $M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$     | 120                          | 200-300                                  |
| Saponite                       | $M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ | 86,6                         | 50-60                                    |

La surface de l'argile est hydrophile, ce qui la rend miscible avec uniquement des polymères hydrophiles (poly(oxyde d'éthylène) PEO, alcool (polyvinylique) PVA,...). A l'inverse, les interactions d'une argile hydrophile avec une matrice polymère hydrophobe étant très faibles, la dispersion de l'argile dans le polymère sera mauvaise, ce qui se traduira par une faible amélioration des propriétés mécaniques et thermiques pour le nanocomposite. Par conséquent, afin d'assurer une bonne dispersion des feuillettes au sein de la matrice polymère hydrophobe, il est nécessaire de modifier chimiquement l'argile pour la rendre hydrophobe. L'hydrophobisation de l'argile est obtenue en déplaçant l'équilibre espèces adsorbées/espèces en solution dans le sens de la substitution des cations existant entre les feuillettes, donnant le caractère hydrophile, par des cations organiques en solution, tels que des alkylammonium ou alkylphosphonium primaires, secondaires, tertiaires et quaternaires. Cette modification permet d'abaisser la tension de surface de l'argile d'une part et, d'autre part, d'accroître les caractéristiques de mouillage de la matrice polymère.

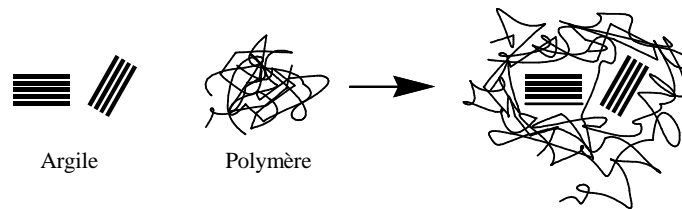
L'intercalation de polymères hydrophobes dans une argile hydrophile a été largement étudiée. La préparation des tels nanocomposites repose sur la méthode dite d'exfoliation-adsorption. Le principe général consiste à disperser les feuillettes d'argile dans un solvant convenable du polymère. Ce dernier vient alors s'adsorber sur les feuillettes qui, quand le solvant est évaporé, tendent à reformer leur empilement régulier conduisant à la formation d'une structure ordonnée multicouche argile-polymère-argile. Le problème avec des polymères hydrophobes est de trouver un solvant permettant de les dissoudre et de disperser l'argile. Une solution a été trouvée en considérant les techniques de polymérisation en émulsion ; ainsi, des nanocomposites à base de poly(méthacrylate de méthyle) ou poly(styrène) [157-159] ont été élaborés en phase aqueuse, sans modification préalable de l'argile, en ajoutant au milieu réactionnel un agent tensioactif. Les monomères, sous forme de micelles, viennent alors s'adsorber à la surface des feuillettes d'argile exfoliée avant d'être polymérisés à l'aide d'un amorceur hydrosoluble.

**b) Structure-propriétés des nanocomposites**

Les paramètres-clés régissant les propriétés d'un matériau composite sont la nature et l'intensité des interactions existant entre les composants.

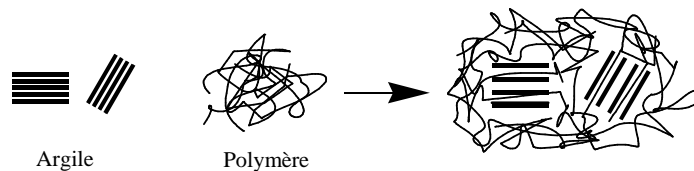
En fonction de l'intensité des interactions matrice/argile ainsi que de la méthode de préparation, différentes architectures de nanocomposites sont possibles. Il est possible de distinguer 3 configurations différentes et thermodynamiquement viables<sup>[155]</sup> :

- ♦ Cas 1 : une **séparation de phase** argile-polymère est obtenue du fait de l'incapacité des chaînes de polymères à s'insérer entre les feuillets d'argile ; les propriétés résultantes de cette séparation sont analogues à celles obtenues pour un microcomposite ;



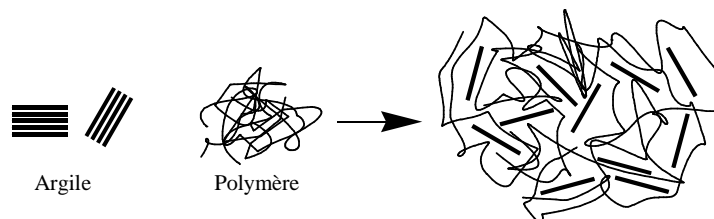
**Figure 59 : Composite présentant une faible interaction polymère/argile : séparation de phase**

- ♦ Cas 2 : certaines chaînes étirées peuvent parvenir à s'immiscer dans l'espace interfeuillets, qui s'agrandit alors sans toutefois détruire l'empilement des feuillets d'argile. Ce type de **structure dite intercalée** correspond à une morphologie multicouche formée par l'alternance de couches polymériques et inorganiques ;



**Figure 60 : Composite à structure intercalée**

- ♦ Cas 3 : la dispersion uniforme et totale des feuillets d'argile au sein de la matrice polymère, suite à une destruction totale des empilements de feuillets, correspondant à une **structure dite exfoliée** ou délaminée.



**Figure 61 : Composite à structure exfoliée**

Les deux dernières configurations conduisent globalement à une amélioration des propriétés. Toutefois, l'état exfolié de l'argile constitue le cas le plus favorable : l'interface matrice-renfort est beaucoup plus étendue conduisant à un meilleur renforcement et une meilleure homogénéité des propriétés qu'avec de l'argile intercalée<sup>[160]</sup>.

## **II-) NANOCOMPOSITES MICROCELLULAIRES A MORPHOLOGIE POLYHIPE A BASE DE POLY(STYRENE/DVB)**

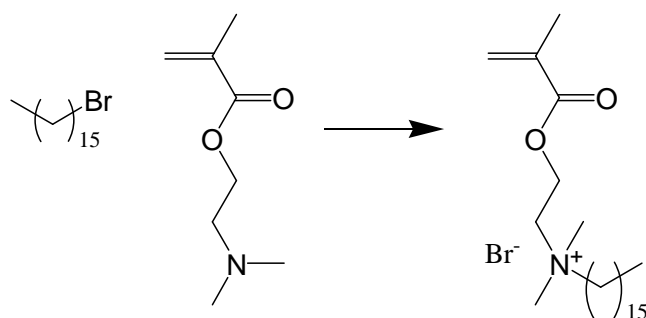
La matrice polymère considérée est formée à partir d'une émulsion à base de styrène et de divinylbenzène, en proportions équimolaires, et stabilisée par le Span 80. L'argile utilisée, la montmorillonite, appartient à la famille des smectites et constitue le renfort le plus couramment employé pour la synthèse de matériaux nanocomposites. Par ailleurs, les meilleurs modules et résistances élastiques ont été obtenus pour des matériaux à base de smectite<sup>[161]</sup>. Afin de favoriser l'interaction entre la matrice et le renfort argileux, la modification chimique de l'argile constitue la voie la plus couramment employée.

### **II-1) Modification de l'argile**

Laus et coll. ont démontré la possibilité d'élaborer des nanocomposites à partir d'argile organophile par polymérisation en émulsion<sup>[162]</sup>. La méthode la plus simple de modification de l'argile consiste à substituer les cations de l'argile native par des cations organiques assurant une meilleure compatibilité du renfort argileux et favorisant sa dispersion dans la matrice.

#### **a) Données bibliographiques**

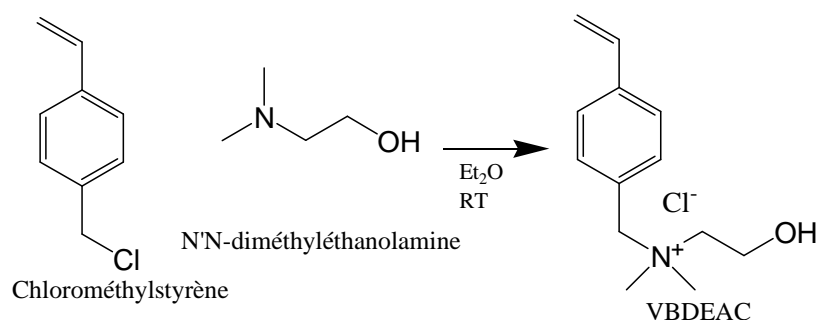
La modification de l'argile peut être effectuée en utilisant un agent intercalant de type alkylphosphonium<sup>[163]</sup>. Toutefois, la substitution par des cations alkylammonium quaternaires constitue la méthode de modification de l'argile la plus couramment employée d'après la littérature<sup>[164-168]</sup>. La synthèse des agents intercalants de structure ammonium quaternaire est très souvent réalisée par substitution électrophile d'une fonction amine sur un halogénure d'alkyle. Ainsi, Zeng et Lee<sup>[169]</sup> ont élaboré un ammonium organique porteur d'une fonction méthacrylate par quaternisation du méthacrylate de 2-(diméthylamino)éthyle par le 1-bromohexadécane (**Figure 62**).



**Figure 62 : Synthèse de bromure de 2-(méthacryloyloxyéthyl)-hexadécyldiméthylammonium**

La synthèse à partir de dérivés chlorés a également fait l'objet de travaux<sup>[170]</sup>. Parmi ces derniers, nous avons considéré plus particulièrement ceux conduisant à la formation d'un ammonium quaternaire porteur d'un motif styrénique. L'intérêt de ce type de cations réside dans le fait qu'il présente une fonction vinylique susceptible d'être polymérisée avec le styrène et le DVB en présence d'un amorceur radicalaire. Ainsi, les chaînes de polymère seraient directement liées à l'agent intercalant, ce qui pourrait faciliter la pénétration du polymère entre les feuillets d'argile.<sup>[171]</sup> De plus, l'existence d'interactions électrostatiques argile-ammonium, d'un côté, et d'une liaison covalente ammonium-polymère de l'autre permettrait d'avoir une meilleure interaction argile-matrice polymère.

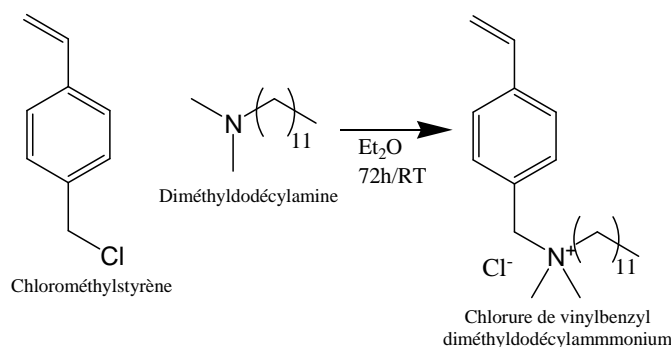
Tseng et coll.<sup>[172]</sup> rapportent la préparation de nanocomposites à base polystyrène par polymérisation radicalaire en utilisant comme cation organique le chlorure de (vinylbenzyl)-diméthyléthanolammonium (VBDEAC). Ce dernier est préparé à partir du chlorométhylstyrène et de N,N-diméthyléthanolamine (**Figure 63**).



**Figure 63 : Synthèse de chlorure de (vinylbenzyl)diméthyléthanolammonium**

Fu et Qutubuddin<sup>[173]</sup> ont démontré la possibilité d'élaborer des nanocomposites en modifiant de la montmorillonite par échange de cations avec du chlorure de (vinylbenzyl)diméthylodécylammonium (VDAC). Cet agent intercalant est élaboré par

réaction entre le chlorométhylstyrène et la diméthyl dodécylamine dans l'éther diéthylique pendant 72 h à température ambiante (**Figure 64**).



**Figure 64 : Synthèse du chlorure de (vinylbenzyl)diméthyl dodécylammonium**

L'existence de la longue chaîne hydrocarbonée dodécyle permet d'accroître le caractère hydrophobe de l'agent intercalant, ce qui est susceptible de favoriser l'intercalation des chaînes polymères entre les feuillets d'argile. De plus, l'existence d'un motif styrénique dans la molécule doit faciliter la pénétration de monomères de structure analogue (styrène et divinylbenzène) entre les feuillets d'argile et conduire, après polymérisation, à une configuration plutôt exfoliée. En effet, Meng et Hu<sup>[174]</sup> ont démontré que l'existence d'une certaine compatibilité entre les monomères utilisés et les groupes fonctionnels présents sur l'argile favorisait l'intercalation des monomères au cours de l'étape de pré-intercalation, conduisant à une expansion plus importante de l'espace inter-feuillets favorisant l'exfoliation du renfort.

#### **b) Synthèse du chlorure de (vinylbenzyl)diméthyl dodécylammonium (VDAC)**

Selon le protocole établi par Fu et Qutubuddin<sup>[173]</sup>, nous avons repris la synthèse du chlorure de (vinylbenzyl)diméthyl dodécylammonium. Cette voie de synthèse est totalement satisfaisante car conduisant à un produit pur, comme cela a été confirmé par RMN (spectre en accord avec celui obtenu par Fu et Qutubuddin), avec un rendement excellent (98 %).

#### **c) Fonctionnalisation de la montmorillonite par échange de cations**

L'argile que nous avons utilisée pour la synthèse de nanocomposites est la montmorillonite (MMT<sub>Na</sub>) dont la structure est reportée en **Figure 58** et dans le **Tableau 24**. La substitution des cations rend l'argile plus hydrophobe, donc plus à même d'être dispersée dans un milieu organique, renforçant ainsi les interactions entre la matrice polymère et l'argile.

La montmorillonite présente une CEC de 110 milli-équivalents pour 100 g d'argile<sup>[156]</sup>. En considérant qu'il y a un seul équivalent d'ammonium quaternaire par molécule de VDAC, il est possible de déterminer la quantité de VDAC à utiliser pour substituer tous les cations présents dans 100 g d'argile ; afin de s'assurer que toutes ces substitution ont bien eu lieu, le VDAC a été utilisé avec un excès de 10 % molaire par rapport à la  $MMT_{Na}$ . De façon à faciliter la substitution des cations, la solution aqueuse de VDAC est ajoutée goutte à goutte à une suspension de MMT dans l'eau. Après agitation 24 h à température ambiante, l'argile modifiée est filtrée et lavée à l'eau distillée jusqu'à disparition des ions  $Cl^-$  dans le filtrat (dosage par la méthode de Mohr).

La nomenclature VDAC faisant référence à l'agent intercalant chloré, la dénomination VDA sera utilisée par la suite pour faire référence au cation ammonium. L'argile modifiée et non modifiée par l'incorporation de cations ammonium seront donc appelées  $MMT_{VDA}$  et  $MMT_{Na}$  respectivement.

***d) Mise en évidence de l'échange de cations***

***α) Analyse visuelle des argiles***

Un premier contrôle de l'efficacité de l'échange des cations natifs par leurs homologues organiques a été effectué en ajoutant simplement de l'argile, modifiée ou non modifiée, à un mélange styrène/eau dans un tube à hémolyse. Les densités des deux liquides étant différentes ( $d_{H_2O} = 1$ ,  $d_{Styrène} = 0,906$ ), l'association des deux conduit, même après agitation mécanique, à une séparation de phase, la phase styrène surmontant l'eau (**Figure 65a**).

Il s'avère que l'argile native hydrophile migre dans la phase aqueuse (**Figure 65b**) et y précipite alors que celle modifiée par la VDAC reste dans la phase styrénique (**Figure 65c**). Cette différence de comportement des deux argiles confirme bien « l'hydrophobisation » de la montmorillonite par l'introduction de cations VDA.

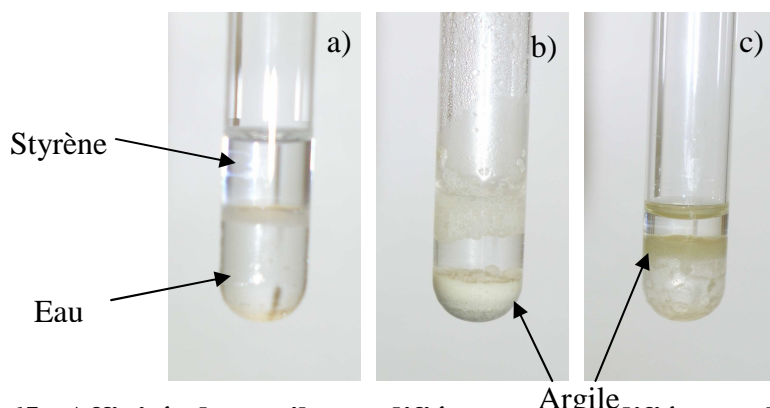


Figure 65 : Affinités des argiles modifiées et non modifiée avec les phases aqueuse et organique (a : sans argile, Témoin ; b :  $MMT_{Na}$  ; c :  $MMT_{VDA}$ )

### *β) Analyse par infrarouge des argiles*

L'échange des cations introduit au sein d'une argile inorganique des molécules organiques ; ces dernières devraient par conséquent être observées au cours d'une analyse en spectroscopie infrarouge (**Figure 66**).

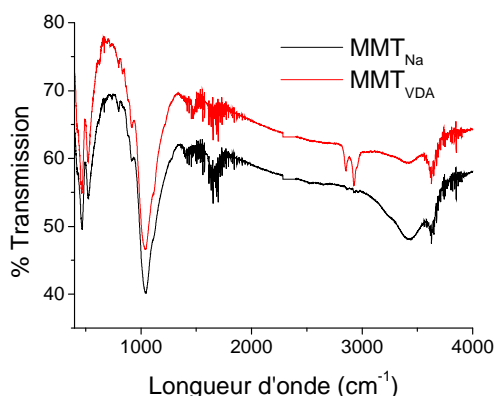


Figure 66 : Spectres infrarouge des argiles native et modifiée

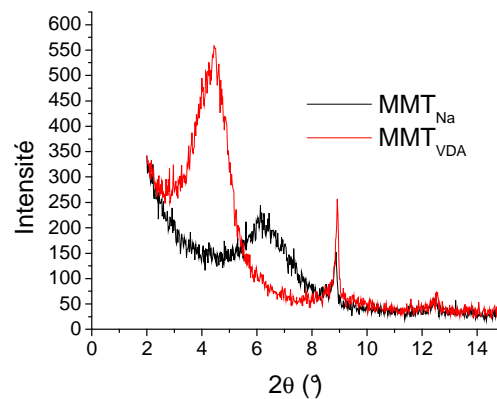
La bande d'absorption entre 1000 et 1100  $cm^{-1}$  provient de la liaison Si-O-Si composant les plans tétraédriques de l'argile (**Figure 58**). Lorsque l'on compare les spectres IR des deux argiles, on note l'apparition de bandes de longueurs d'onde 2800-3000  $cm^{-1}$ . De telles bandes sont caractéristiques de la vibration d'élongation des liaisons C-H<sup>[175,176]</sup>, qui ne peuvent être issues que de l'agent intercalant, confirmant la substitution de cations natifs par des cations organiques VDA.

Les vibrations relatives à l'élongation et/ou la déformation des liaisons C-H proches de l'ammonium quaternaire et de la liaison N-CH<sub>3</sub> devraient se traduire par des bandes d'absorption entre 1300 et 1500 cm<sup>-1</sup>[<sup>177</sup>]. Cependant, la présence d'un « massif » de bandes de résonance sur les spectres de la **Figure 66** ne nous permet pas de faire l'attribution de ces signaux entre 1300 et 1600 cm<sup>-1</sup> (dans cette gamme se retrouvent les bandes de résonances relatives aux aromatiques et à l'eau).

### *χ) Analyse par diffraction des rayons X*

L'ion organique VDA est plus volumineux que les ions (Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>,...) présents initialement entre les feuillets d'argile : l'échange de cations doit donc induire une augmentation de l'espace inter-feuillets.

L'empilement des feuillets présentant une structure cristalline, la diffraction des rayons X constitue une méthode de choix pour déterminer cet espacement. Ainsi, pour l'argile native, on observe un pic de diffraction à un angle  $2\theta_{\max} = 6,12^\circ$  (**Figure 67**). Or, la loi de Bragg (**18**) permet de calculer, à partir d'un angle de diffraction donné, l'équidistance existante entre les plans réticulaires.



**Figure 67 : Diffraction des rayons X des argiles avant (MMT<sub>Na</sub>) et après (MMT<sub>VDA</sub>) échange de cations**

$$(18) \text{Loi de Bragg : } 2d \cdot \sin\theta = n\lambda$$

*d* : distance entre les plans atomiques, entre deux plans de diffraction, dans notre cas entre deux feuillets

*λ* : longueur d'onde du faisceau incident (radiation K $\alpha$  du Cu=0,15406 nm)

*θ* : angle entre les faisceaux incidents et diffractés, ou angle de Bragg



La distance calculée entre les feuillets d'argile non modifiée est de 1,4 nm ; cette valeur est en accord avec celles rapportées dans la littérature pour la montmorillonite<sup>[163,166,178]</sup>. L'analyse de l'argile après modification laisse apparaître un déplacement du pic de diffraction vers les angles  $2\theta$  plus faibles ( $2\theta = 4,44^\circ$ ), traduisant une augmentation de la distance entre deux feuillets voisins ( $d_{\text{MMTVDA}} = 2,0$  nm). Cette observation confirme l'efficacité de la substitution entre cations inorganiques et organiques.

### ***e) Conclusion***

La méthode de modification de la montmorillonite est totalement satisfaisante et facile à mettre en œuvre. L'efficacité de la substitution des cations de l'argile native par des cations organiques a été confirmée par différentes méthodes.

L'argile modifiée, rendue hydrophobe par l'intercalation de cations organiques, peut alors être utilisable pour entrer dans les formulations des émulsions inverses concentrées. L'augmentation de la distance inter-feuillets et l'existence sur l'agent intercalant d'un motif vinylique doivent faciliter la pénétration des monomères entre les feuillets d'argile. Ceci devrait permettre une meilleure intercalation des chaînes de poly(styrène-*co*-divinylbenzène) et permettre la copolymérisation de l'agent intercalant au sein du réseau polymère, ce qui devrait assurer une meilleure interaction renfort-matrice.

## **II-2) Elaboration de nanocomposites de type polyHIPEs**

L'élaboration de matériaux microcellulaires de type polyHIPEs reposant sur l'élaboration d'une émulsion inverse stable, dans un premier temps nous avons cherché à obtenir une phase continue très homogène. Pour cela, le mélange de monomères et de tensioactif est préalablement homogénéisé par agitation magnétique. L'argile, qu'elle soit modifiée ou non modifiée (hydrophobe ou hydrophile), est ensuite additionnée à la phase précédente et l'ensemble est maintenu sous agitation magnétique pendant 15 min afin de disperser au mieux les feuillets d'argile dans les monomères.

La phase homogène est par la suite transférée dans une « cellule d'émulsification » (une seringue connectée à une seconde seringue vide par un tube de faible section), adaptable au système pousse-seringue (*cf description en Annexe*). La phase dispersée aqueuse lui est alors additionnée. Le cisaillement nécessaire à la formation de l'émulsion est produit à l'aide du système pousse-seringue (de « première génération », c'est-à-dire à fréquence de cisaillement unique de  $14 \text{ passage} \cdot \text{min}^{-1}$ ) pendant 30 min.

Des émulsions styrène/DVB/MMT<sub>Na</sub> et styrène/DVB/MMT<sub>VDA</sub> ont été obtenues. Leurs aspects et leurs stabilités sont comparables à ceux des émulsions styrène/DVB (émulsions blanches, stables au moins 5 h).

Les émulsions ainsi obtenues sont coulées dans des moules en PTFE et polymérisées 24 h à 60 °C. Les monolithes démoulés sont ensuite lavés au Soxhlet par un mélange éthanol/eau (50/50 en volume) puis séchés sous vide à température ambiante jusqu'à masse constante.

**a) Analyse structurale des polyHIPES**

Les matériaux élaborés ont été caractérisés par différentes techniques de façon à déterminer l'influence de l'incorporation d'argile sur la structure poreuse d'une part et, d'autre part, de confirmer l'état de dispersion du renfort argileux au sein de la matrice polymère.

Les formulations des matériaux étudiés et les résultats d'analyses de leur structure poreuse sont reportés dans le **Tableau 25**.

**Tableau 25 : Caractérisations structurales des nanocomposites polyHIPES**

| <i>Echantillon</i>  | <i>Type d'argile</i> | <i>Quantité d'argile</i><br>(% <i>masse/monomères</i> ) | <i>Porosité mesurée</i> <sup>a</sup><br>(%) | $\phi_{pores}^a$<br>(nm) | <i>Surface spécifique</i> <sup>b</sup><br>(m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) | $\phi_{mésopore}^b$<br>(nm) |
|---------------------|----------------------|---|---|--------------------------|--|-----------------------------|
| PS10                | --                   | 0   | 81  | 571                      | 14   | 11                          |
| PS-M <sub>Na</sub>  | MMT <sub>Na</sub>    | 5,3   | 86  | 973;433                  | 35   | 14                          |
| PS-M <sub>VDA</sub> | MMT <sub>VDA</sub>   | 5,3   | 86  | 920;425                  | 21   | 11                          |

Emulsions à base styrène/DVB (50/50 molaire) ; porosité attendue : 80 %

Cisaillement : fréquence = 14 min<sup>-1</sup> ; durée = 30 min

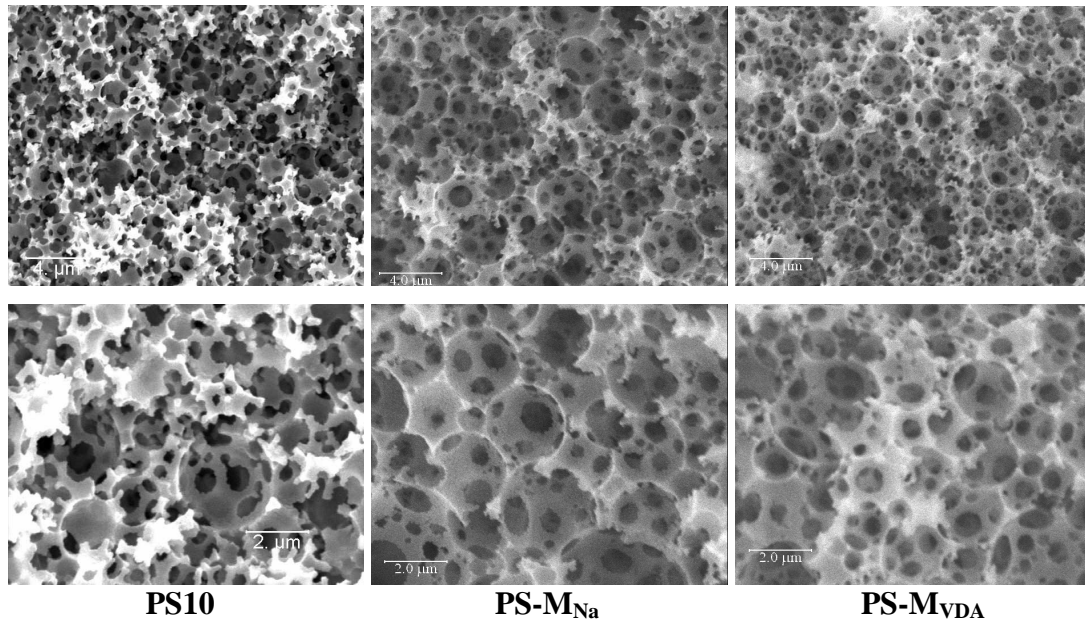
$\phi_{pores}$  = diamètre des pores au maximum du(des) pic(s) de distribution

<sup>a</sup> : déterminé par porosimétrie par intrusion de mercure

<sup>b</sup> : déterminé par adsorption d'azote

**α) Caractérisation de la structure poreuse**

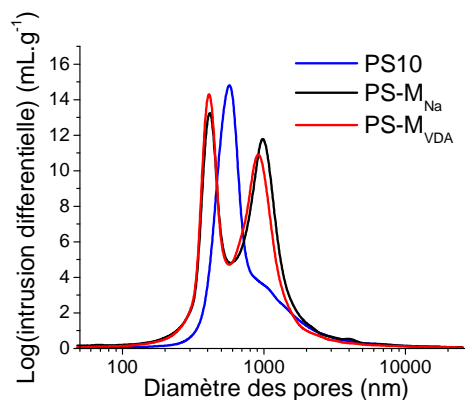
Les monolithes analysés par microscopie électronique à balayage présentent tous une structure caractéristique des matériaux polyHIPES : structure hautement poreuse composée de cellules, de diamètres dans la gamme 1-10 μm, présentant des interconnexions entre cellules adjacentes. La nature de la formulation employée (nanocomposite ou non, argile modifiée ou non) ne semble induire aucune modification sensible en ce qui concerne les diamètres des cellules et des pores (**Figure 68**).



**Figure 68 : Clichés de MEB de polyHIPEs à formulation nanocomposite en fonction de la nature de l'argile**

La structure poreuse des matériaux élaborés a également été caractérisée par porosimétrie par intrusion de mercure et par adsorption d'azote (**Tableau 25**).

L'analyse en porosimétrie par intrusion de mercure laisse également apparaître une modification de la distribution des diamètres de pores de la structure. L'effet le plus flagrant de l'introduction d'argile concerne l'apparition d'une bimodalité de la distribution, plus ou moins centrée sur la distribution de la matrice **PS10**, et ce quelle que soit la nature de l'argile incorporée (**Figure 69**).



**Figure 69 : Distribution des diamètres de pores, déterminée par intrusion de mercure, en fonction de l'argile employée**

La formation des pores les plus petits ( $\phi_{pores} \sim 430$  nm) par introduction de MMT peut s'expliquer par une augmentation de la résistance à la rupture du film polymère constituant les parois cellulaires, le rendant moins sujet au déchirement, ou tout du moins limitant la taille des trous. L'apparition des pores de diamètre de l'ordre de 1  $\mu$ m n'a pu être expliquée.

*$\beta$ ) Caractérisation de la dispersion de l'argile au sein de la matrice polymère*

o *Diffraction des rayons X :*

L'analyse de la diffraction des rayons X constitue une méthode de choix pour caractériser le degré de dispersion de l'argile dans la matrice polymère.

L'espace entre les feuillets d'argile modifiée se trouve augmenté suite à la substitution des cations natifs par les cations plus volumineux de VDA. Les molécules de monomères vont pouvoir s'intercaler plus facilement entre les feuillets, créant ainsi un gonflement de l'argile et donc une augmentation de la distance inter-feuillets.

Dans le cas où le gonflement de l'argile n'est pas suffisant pour permettre la « cassure » des interactions entre feuillets, la polymérisation conduira à la formation de chaînes macromoléculaires à l'intérieur de l'espace inter-feuillets induisant une structure intercalée. L'empilement de feuillets n'étant pas détruit, il existe toujours un ordre cristallin (**Figure 60**).

Si le gonflement de l'argile est suffisamment important, les interactions entre les feuillets ne seront plus assez fortes pour empêcher la destruction complète de l'empilement des feuillets : l'argile est à l'état exfoliée (**Figure 61**). Dès lors, il n'existe plus de structure cristalline et donc plus de pic de diffraction observable en diffraction des rayons X.

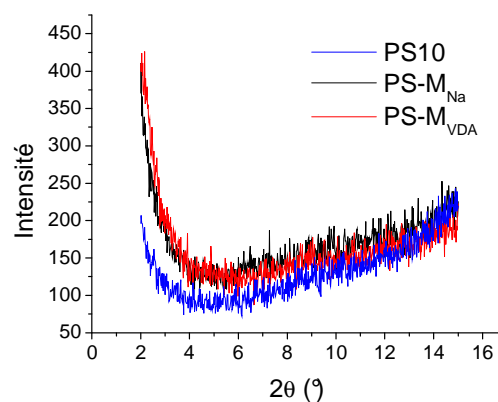
Le spectre de diffraction RX du nanocomposite à argile modifiée (**PS-M<sub>VDA</sub>**) ne présente plus de pic de diffraction (**Figure 70**). Cette disparition peut donc s'expliquer par une exfoliation de l'argile, c'est-à-dire qu'il y a perte de cristallinité due à la destruction de l'empilement des feuillets.

Le spectre du nanocomposite à argile non modifiée (**PS-M<sub>Na</sub>**) présente la même évolution. Trois explications sont envisageables pour ce phénomène :

- ◆ Soit il y a effectivement exfoliation de l'argile, comme dans le cas précédent avec PS-M<sub>VDA</sub>, mais alors dans ce cas on ne comprend pas bien la nécessité d'effectuer une modification préalable de l'argile afin d'élaborer des nanocomposites, comme le décrivent de nombreuses publications sur le sujet<sup>[156,163,166,168,178]</sup> ;

- ◆ Soit le pic de diffraction est déplacé à des angles  $2\theta$  inférieurs à  $2^\circ$ , valeur qui correspond au minimum de détection du diffractomètre employé. Dans ce cas, on se retrouverait dans le cas d'une argile intercalée pour laquelle l'espacement inter-feuillets serait augmenté jusqu'à une valeur supérieure à 4,4 nm ; ce qui signifierait que l'on a une interaction argile hydrophile-matrice hydrophobe et, par conséquent, l'objection du point précédent est ici toujours pertinente. Cette hypothèse a par la suite été infirmée par la réalisation de spectre de rayons X à des angles très petits ( $2\theta < 2^\circ$ ) ;
- ◆ Soit, étant donné le grand volume d'eau utilisé pour élaborer le matériau, l'argile native hydrophile migre dans la phase aqueuse au cours de l'émulsification. Dès lors, au cours du traitement de l'émulsion (polymérisation, mais surtout extraction et séchage), la phase aqueuse est éliminée, entraînant avec elle l'argile qui n'est alors plus présente dans le matériau final et par conséquent pas mise en évidence par diffraction des RX.

L'observation visuelle faite en **Figure 65** de la migration préférentielle de l'argile native dans la phase aqueuse d'un mélange eau/styrène tend à confirmer la prépondérance de cette dernière hypothèse.



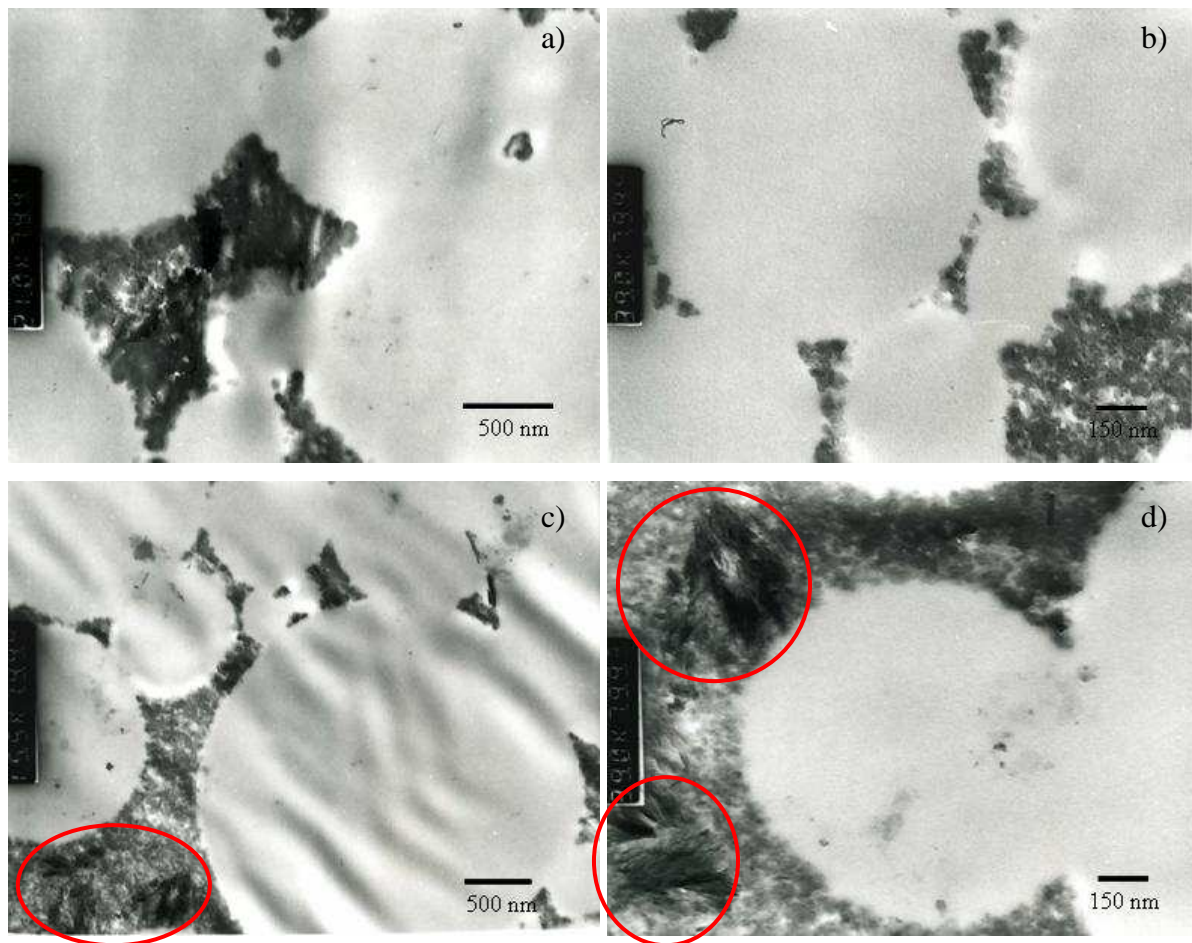
**Figure 70 : Diffraction des rayons X des matériaux nanocomposites à base d'argile modifiée (PS-M<sub>VDA</sub>) et non modifiée (PS-M<sub>Na</sub>)**

○ *Microscopie électronique à transmission (MET) :*

La microscopie électronique à transmission permet de visualiser la présence et la répartition des feuillets d'argile au sein de la matrice polymère, et ainsi de déterminer quelle hypothèse permet d'expliquer le comportement observé en diffraction des RX.

Les feuillets d'argile apparaissent sous la forme de fins bâtonnets noirs qui sont, soit regroupés parallèlement dans le cas de nanocomposites intercalés, soit répartis de façon anarchique dans la matrice dans le cas d'argile exfoliée<sup>[155,164,179,180]</sup> (**Figure 71**).

La **Figure 71a** représente un cliché de microscopie électronique à transmission d'une matrice polyHIPE constituée de poly(styrène-*co*-divinylbenzène). Les parties légèrement grisées correspondent à la résine incluse préalablement à la microtomie dans les vides de l'échantillon : les cellules et les pores sont ainsi aisément visualisés. Les zones plus sombres correspondent aux films de polymère constituant les parois des cellules.



**Figure 71 : Clichés de MET de nanocomposites microcellulaires**

**(a : PS10 ; b : PS-M<sub>Na</sub> ; c-d : PS-M<sub>VDA</sub>)**

Aucune trace d'argile n'est observée dans le matériau à base d'argile native (**Figure 71b**) ; cette observation permet de conclure quant à l'explication de l'absence de pic de diffraction sur le diffractogramme obtenu en rayons X (**Figure 70**, courbe noire). La montmorillonite non modifiée étant de nature hydrophile, elle migre dans la phase aqueuse et

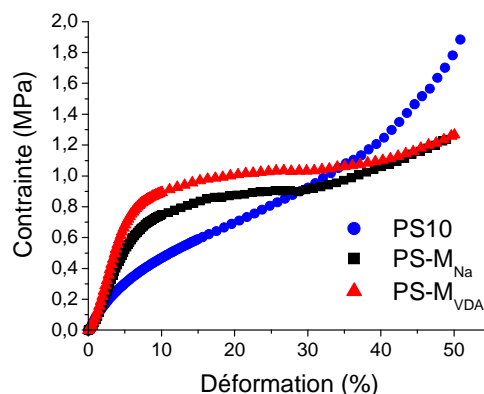
est extraite au cours du lavage au Soxhlet. Par conséquent, elle n'est plus présente dans le matériau sec d'où l'absence de pic de diffraction.

A l'inverse, les clichés relatifs aux matériaux avec argile modifiée (**Figure 71c-d**) permettent de distinguer, au sein des films polymères, de petits bâtonnets plus sombres correspondant aux feuillets d'argile. La présence de ces feuillets dans la matrice polymère hydrophobe confirme l'efficacité de la modification chimique de l'argile.

La deuxième observation qu'il est possible d'effectuer est que les feuillets de montmorillonite ne présentent pas une dispersion homogène mais se présentent plutôt sous la forme de paquets. Toutefois, l'analyse en diffraction des rayons X nous a précédemment amené à penser que l'on avait une argile avec une configuration plutôt exfoliée (**Figure 70** courbe rouge), c'est-à-dire une destruction totale de l'empilement parallèle des feuillets. Les grossissements réalisés en MET ne nous permettent pas de vérifier si les feuillets sont bien individualisés au sein des « paquets » d'argile. Cette mauvaise répartition spatiale des feuillets d'argile dans la matrice aura tendance à induire une inhomogénéité ou une amélioration moins notables des propriétés des nanocomposites produits.

***b) Analyse des propriétés mécaniques des matériaux***

Le renforcement mécanique des matériaux de type poly(styrène-co-divinylbenzène) par l'ajout de montmorillonite a été évalué en déterminant le module d'Young en compression des échantillons par analyse mécanique en compression. Les données reportées en **Figure 72** et dans le **Tableau 26** correspondent à la moyenne obtenue à partir d'au moins 7 échantillons de même formulation ; la valeur de l'écart-type sur cette moyenne est également reportée dans le **Tableau 26**.



**Figure 72 : Courbes de contrainte-déformation des nanocomposites polyHIPeS**

Le profil général des différentes courbes obtenues laisse apparaître l'influence, d'une part de l'introduction d'argile dans la matrice et, d'autre part, de la modification organique de la montmorillonite. L'introduction d'argile dans la matrice se traduit par une augmentation de la pente de la partie élastique, à partir de laquelle on détermine le module d'Young, et de la limite d'élasticité.

Le module d'Young est plus grand lorsqu'un renfort, qui plus est organophile (**PS-M<sub>VDA</sub>**), est ajouté à la matrice polymère poly(styrène-*co*-divinylbenzène) (**Tableau 26**). Cette observation traduit une augmentation de la rigidité du matériau : par exemple, si l'on cherche à comprimer l'échantillon sur 6-7 % de sa hauteur initiale, la contrainte à fournir sera plus importante pour la matériau contenant 5 % de montmorillonite modifiée que pour celui contenant de la MMT native.

On peut également noter que le polyHIPE obtenu à partir de la formulation utilisant une argile non modifiée (MMT<sub>Na</sub>) présente un comportement se rapprochant de celui du matériau à argile modifiée (**Figure 72**).

**Tableau 26 : Modules d'Young des matériaux nanocomposites**

| <i>Echantillon</i>                                | <i>PS10</i> | <i>PS-M<sub>Na</sub></i> | <i>PS-M<sub>VDA</sub></i> |
|---|-------------|--------------------------|---------------------------|
| Nature de l'argile                                | --          | MMT <sub>Na</sub>        | MMT <sub>VDA</sub>        |
| Proportion de MMT (% <sub>masse/monomères</sub> ) | 0           | 5,3                      | 5,3                       |
| Porosité (%)                                      | 81          | 86                       | 86                        |
| <i>E<sub>c</sub></i> (MPa)                        | 9,0         | 13,0                     | 17,0                      |
| Ecart-type  | 2,0         | 2,5                      | 1,5                       |

La comparaison des valeurs du module d'Young en fonction de la formulation du matériau confirme l'augmentation de rigidité du matériau avec l'incorporation d'argile modifiée : *E* est multiplié par 2 par rapport à la matrice PS dépourvue d'argile (**Tableau 26**).

Le matériau issu d'une formulation utilisant de la montmorillonite native, hydrophile, présente également une augmentation du module d'Young par rapport à la matrice PS10. Une telle modification du comportement mécanique suggère la présence d'argile au sein du matériau même après extraction. Toutefois, à partir de l'analyse par diffraction des RX et par microscopie électronique à transmission, nous avons envisagé le fait que l'argile native hydrophile soit éliminée du matériau final au cours de l'étape d'extraction. Si cela était effectivement le cas, nous aurions du avoir un comportement en compression analogue à celui de l'échantillon sans argile (**PS10**).



La question est dès lors de savoir comment une argile hydrophile peut se retrouver piégée au sein d'une matrice hydrophobe sans qu'elle ne soit mise en évidence ni par MET ni par diffraction des rayons X. Pour l'heure, ce phénomène n'a pu être élucidé.

***c) Conclusions***

Cette étude préliminaire sur les nanocomposites de type polyHIPE a mis en évidence la possibilité d'élaborer des matériaux microcellulaires à partir d'émulsions inverses concentrées dans lesquelles a été dispersé un renfort argileux.

La présence de l'argile induit une dispersion en taille des pores de la structure : la formation de petits pores peut constituer un point positif et être expliqué par une augmentation de la résistance à la rupture du polymère, limitant la formation et l'accroissement du diamètre des pores. L'existence de grands pores peut être due à l'intervention de phénomènes de déstabilisation partielle de l'émulsion conduisant à la formation de grosses cellules et donc de grands pores.

Les analyses mécaniques confirment l'amélioration de la tenue mécanique de ces formulations due à l'incorporation du renfort au sein de la matrice PS.

Toutefois, ces travaux ne sont pas totalement satisfaisants en cela que l'argile n'est pas répartie de façon homogène dans la matrice. Bien qu'apparaissant comme relativement exfoliée suite aux analyses par diffraction des rayons X, les feuillets d'argile tendent à rester agglomérés, ce qui pourrait limiter l'amélioration des propriétés des matériaux microcellulaires.

Par ailleurs, en l'état actuel de l'étude, l'existence d'une bimodalité dans la répartition des diamètres de pores pose problème en ce qui concerne l'utilisation de tels matériaux en tant que filtres à particules. En effet, les premiers tests réalisés sur les formulations PS-PU avaient révélé une inhomogénéité de structure à l'origine d'un comportement inattendu en filtration. La distribution des diamètres de pores dans les nanocomposites risque d'induire un comportement analogue, voire exacerbé.

D'autre part, l'état intercalé ou exfolié de l'argile n'a pu être pleinement élucidé. Par conséquent, il apparaît très important d'améliorer cette dispersion du renfort inorganique avec pour objectif l'obtention d'une argile pleinement exfoliée au sein de la matrice polymère, afin d'obtenir des matériaux présentant les meilleures propriétés possibles.

### **III-) HOMOGENEISATION DE LA DISPERSION D'ARGILE AU SEIN DE LA MATRICE ORGANIQUE**

L'amélioration de la dispersion de la montmorillonite (dispersion spatiale et degré d'exfoliation) permet d'augmenter la surface de contact entre parties organique et inorganique ce qui conduira à des matériaux aux propriétés plus isotropes.

L'agitation mécanique du mélange monomères-argile a permis l'intercalation des molécules de monomère. Toutefois, cette technique s'est avérée insuffisante pour l'obtention d'une exfoliation et d'une dispersion homogène des feuillets d'argile. Dans la longue liste des publications ayant trait à l'élaboration de matériaux nanocomposites, un certain nombre d'auteurs<sup>[174,181-183]</sup> relatent l'utilisation des ultrasons comme méthode favorisant, et même accélérant, la dispersion du renfort inorganique. Ainsi, Sukpirom et Lerner<sup>[184]</sup> ont montré que le fait de remplacer une agitation mécanique par les ultrasons permettait de réduire le taux d'agrégation du renfort, ce qui signifie une amélioration de la dispersion des feuillets.

Pour leur part, Ryu et coll.<sup>[183]</sup> ont mis en évidence une différence de structure de l'argile (intercalée ou exfoliée) suivant la nature des cations organiques présents entre les feuillets. Ils ont aussi démontré, comme Meng et Hu<sup>[174]</sup>, l'importance de « l'affinité structurale » entre les ammoniums quaternaires et les monomères, ce qui nous conforte dans notre choix de l'agent intercalant VDAC à motif styrénique pour la modification de la montmorillonite.

En se basant sur les résultats encourageants de ces auteurs, nous avons modifié le protocole d'élaboration des nanocomposites microcellulaires en remplaçant l'agitation magnétique de la phase continue par les ultrasons afin de disperser au mieux l'argile au sein du mélange de monomères.

#### **III-1) Elaboration des nanocomposites**

La formulation de la phase continue reste identique à celle employée précédemment : une émulsion à base de styrène et divinylbenzène en proportions équimolaires stabilisée par le Span 80 (20 % massique de la phase continue). L'argile est ajoutée en proportion variable au mélange précédent.

Le mélange initial (tensioactif, monomères, argile) est soumis aux ultrasons pendant 5 minutes selon un cycle discontinu actif/inactif 50/50 afin de limiter la polymérisation des monomères amorcée par l'échauffement du milieu réactionnel. Par ailleurs, le milieu est

maintenu dans un bain de glace pendant tout le processus afin de contenir l'échauffement. Après sonication, la phase continue est transférée dans une seringue connectée à une seconde par un tube souple de faible section. La phase aqueuse de l'émulsion lui est ajoutée avant de placer l'ensemble sur l'appareillage pousse-seringue. Les émulsions ont ainsi été obtenues après 35 minutes d'agitation avec une fréquence de cisaillement de 14 passage.min<sup>-1</sup>.

### **III-2) Analyse structurale**

L'effet de la nature (modifiée ou non modifiée) et de la quantité de renfort incorporée sur la structure poreuse des matériaux a été étudié. Les résultats des analyses par porosimétrie par intrusion de mercure et adsorption d'azote sont reportés dans le **Tableau 27**.

**Tableau 27 : Caractérisations structurales des nanocomposites microcellulaires obtenus après ultrasonication de la phase continue (porosité visée=80 %)**

| <i>Echantillon</i>    | <i>Type d'argile</i> | <i>Quantité d'argile</i><br>(% <sub>masse/monomères</sub> ) | <i>Porosité mesurée<sup>a</sup></i><br>(%) | $\phi_{pores}^a$<br>(nm) | <i>Surface spécifique<sup>b</sup></i><br>(m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) | $\phi_{mésopore}^b$<br>(nm) |
|-----------------------|----------------------|---|--|--------------------------|---|-----------------------------|
| PS11                  | --                   | 0   | 81   | 537                      | 11  | 7                           |
| PS-M <sub>Na</sub> 2  | MMT <sub>Na</sub>    | 5   | 82   | 488                      | 15  | 8                           |
| PS-M <sub>VDA</sub> 2 | MMT <sub>VDA</sub>   | 1   | 83   | 538                      | 12  | 7                           |
| PS-M <sub>VDA</sub> 3 |                      | 3   | 81   | 606                      | 16  | 8                           |
| PS-M <sub>VDA</sub> 4 |                      | 5   | 82   | 606                      | 12  | 9                           |
| PS-M <sub>VDA</sub> 5 |                      | 10  | 81   | 608                      | 21  | 11                          |
| PS-M <sub>VDA</sub> 6 |                      | 20  | 80   | 602                      | 26  | 11                          |

Emulsions à base styrène/DVB (50/50 molaire) ; porosité attendue : 80 %

Fréquence du cisaillement : 14 min<sup>-1</sup>

Durée du cisaillement : 35 min

$\phi_{pores}$  = diamètre des pores au maximum du(des) pic(s) de distribution

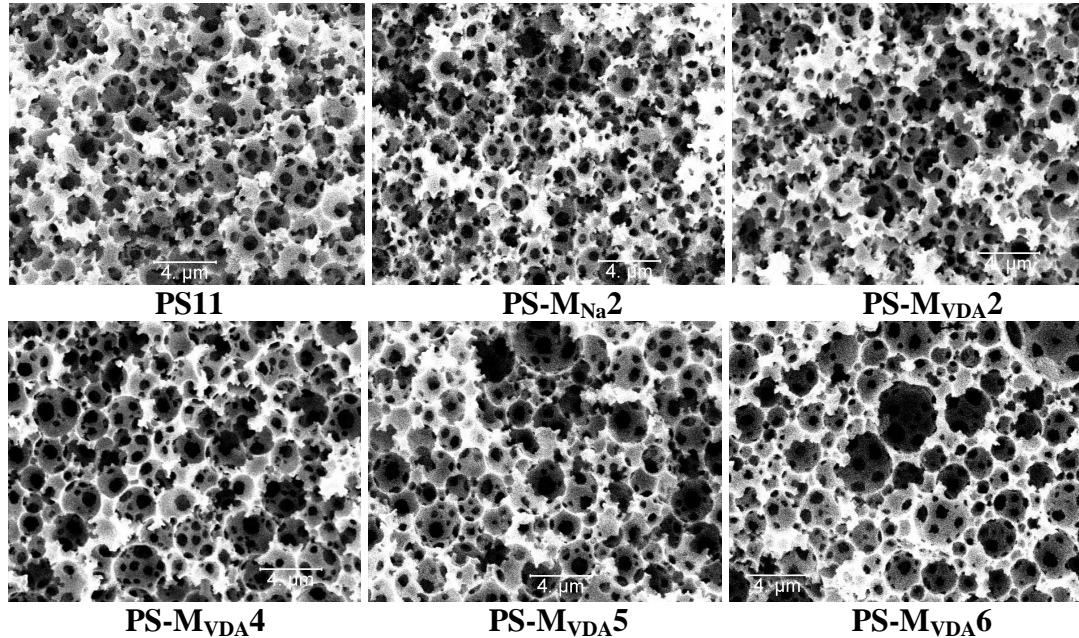
<sup>a</sup> : déterminé par porosimétrie par intrusion de mercure

<sup>b</sup> : déterminé par adsorption d'azote

#### **a) Caractérisation de la structure poreuse**

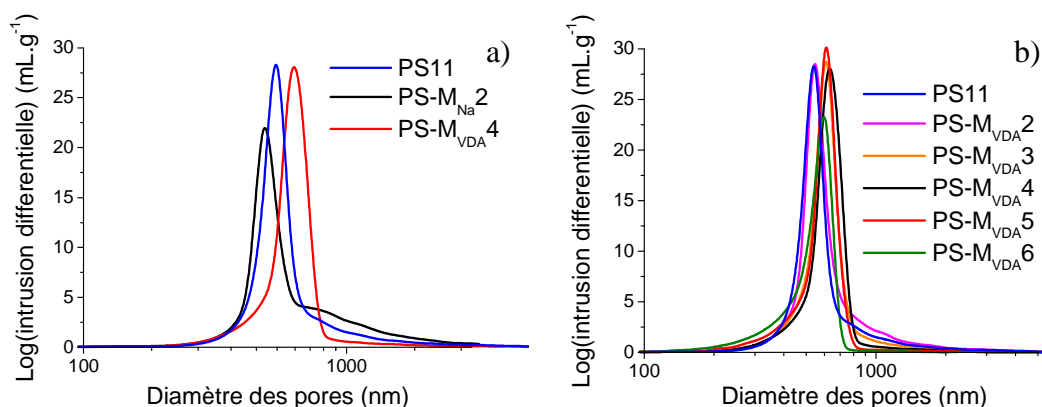
La modification de formulation des matériaux nanocomposites ne semble avoir aucune influence sur la structure poreuse : quelle que soit la nature de l'argile ainsi que la proportion dans laquelle elle est introduite, une structure polyHIPE est obtenue sans variation notable de la taille des cellules (**Figure 73**).

L'analyse en porosimétrie au mercure confirme également l'observation précédente : la porosité effective et les diamètres des pores sont indépendants de la nature et de la proportion de montmorillonite employée (**Tableau 27**).



**Figure 73 : Clichés de MEB de nanocomposites microcellulaires obtenus après ultrasonication de la phase continue**

La **Figure 74** représente l'évolution de la distribution des diamètres de pores en fonction de la nature de l'argile employée (modifiée ou non, courbes **a**) et de la quantité de renfort incorporé (courbes **b**). Cette distribution reste très étroite d'une formulation à l'autre et est centrée sur un diamètre de 560-600 nm.



**Figure 74 : Distribution des diamètres de pores, déterminée par intrusion de mercure : a) Influence de la modification d'argile ; b) Influence de la quantité d'argile modifiée**

Les résultats d'adsorption d'azote (**Tableau 27**) laissent apparaître une légère augmentation de la surface spécifique avec la quantité d'argile introduite, ce qui suggérerait la création de mésoporosités, en particulier à fort taux d'argile incorporée (**PS-M<sub>VDA5</sub>** et **PS-M<sub>VDA6</sub>**).

La porosité et la distribution des diamètres de pores des matériaux obtenus après dispersion aux ultrasons de l'argile dans la phase continue sont analogues à celles obtenues pour le matériau sans argile (**PS11**). A l'inverse, lorsque l'argile était dispersée par agitation magnétique, la porosité des nanocomposites microcellulaires était plus importante que le **PS10** et leur distribution bimodale.

Ces différences de structure sont donc liées à la méthode de dispersion de l'argile et peuvent être attribuées au degré de dispersion du renfort. D'après la littérature, les ultrasons améliorent la dispersion des feuillets d'argile au sein de la matrice polymère en limitant leur agrégation<sup>[181-183,185]</sup>. La présence d'agrégats d'argile suite à l'agitation magnétique, mise en évidence par MET, constitue peut être l'origine de la déstabilisation partielle de l'émulsion induisant la bimodalité et le contrôle plus difficile de la porosité du matériau.

Il est connu dans la littérature que l'ajout de particules solides à une émulsion peut influencer sa stabilité. Briggs<sup>[186]</sup> a ainsi observé que la silice stabilisait les émulsions huile-dans-eau alors que le noir de carbone stabilisait les émulsions eau-dans-huile. Il apparaît que l'émulsion est d'autant plus stable que les particules sont de taille réduite. Dans notre étude, l'utilisation des ultrasons favorise la dispersion des agrégats d'argile au sein de la phase continue jusqu'à l'exfoliation des feuillets. L'émulsion produite sera plus stable, du fait de particules plus petites, que dans le cas où les feuillets restent agrégés, comme cela semble être le cas lorsque l'argile est dispersée par agitation magnétique. Afin de vérifier cette hypothèse, il est nécessaire de déterminer l'état de dispersion des feuillets d'argile au sein de la matrice polymère après utilisation d'ultrasons.

#### ***b) Caractérisation de la dispersion de l'argile au sein de la matrice polymère***

##### *α) Analyse centésimale*

L'analyse élémentaire nous permet de vérifier la présence de l'argile au sein des échantillons élaborés (**Tableau 28**). Du silicium, provenant de l'argile, a bien été dosé dans toutes les formulations, y compris pour les matériaux à argile native. Cette observation tendrait à confirmer la présence d'argile hydrophile dans le matériau, ce qui est en contradiction avec

l'hypothèse faite précédemment concernant l'élimination de l'argile native avec la phase aqueuse.

La proportion de silicium dans les matériaux à MMT<sub>VDA</sub> croît avec la quantité d'argile introduite dans la formulation de l'émulsion. Jusqu'à 5 %<sub>masse</sub>, les taux de Si expérimentaux sont en accord avec les valeurs théoriques. Toutefois, au-delà, la proportion de Si réellement présent dans les échantillons s'avère inférieure à celle attendue.

**Tableau 28 : Résultats des analyses centésimales des nanocomposites microcellulaires**

| <i>Echantillon</i>    | <i>%<sub>mas</sub></i><br><i>MMT</i> | <i>Teneurs calculées</i> |     |      |     |     | <i>Teneurs expérimentales</i> |     |      |     |     |       |
|-----------------------|--------------------------------------|--------------------------|-----|------|-----|-----|-------------------------------|-----|------|-----|-----|-------|
|                       |                                      | C                        | H   | N    | O   | Si  | C                             | H   | N    | O   | Si  | Total |
| PS11                  | --                                   | 92,1                     | 7,9 | --   | --  | --  | 88,5                          | 8,3 | --   | --  | --  | 97    |
| PS-M <sub>Na</sub> 2  | 5                                    | 87,7                     | 7,5 | --   | 2,5 | 1,5 | 83,0                          | 7,5 | <0,3 | 2,3 | 1,3 | 94    |
| PS-M <sub>VDA</sub> 2 | 1                                    | 91,4                     | 7,9 | 0,01 | 0,4 | 0,2 | 88,2                          | 8,4 | 0,1  | 2,5 | 0,2 | 99    |
| PS-M <sub>VDA</sub> 3 | 3                                    | 90,2                     | 7,8 | 0,04 | 1,1 | 0,6 | 86,9                          | 8,2 | 0,2  | 2,4 | 0,5 | 98    |
| PS-M <sub>VDA</sub> 4 | 5                                    | 88,9                     | 7,7 | 0,06 | 1,8 | 1,0 | 88,8                          | 8,2 | <0,3 | 2,8 | 1,0 | 100   |
| PS-M <sub>VDA</sub> 5 | 10                                   | 86,2                     | 7,6 | 0,11 | 3,3 | 1,9 | 82,2                          | 7,6 | --   | --  | 1,5 | 91    |
| PS-M <sub>VDA</sub> 6 | 20                                   | 81,1                     | 7,3 | 0,21 | 6,1 | 3,6 | 76,5                          | 7,5 | 0,2  | --  | 2,7 | 87    |

Cette observation peut avoir deux origines :

- ◆ Soit la quantité d'argile incorporée dans le nanocomposite est moindre qu'attendue, ce qui induirait qu'une partie de la MMT<sub>VDA</sub> ne s'est pas bien incorporée à l'émulsion, voire a été extraite du matériau au cours des étapes de lavages ;
- ◆ Soit l'argile n'est pas uniformément répartie dans l'ensemble de l'échantillon et donc, suivant le fragment ayant servi à l'analyse élémentaire, les dosages en Si peuvent être différents (l'écart valeur théorique/valeur expérimentale est de l'ordre de 20 %).

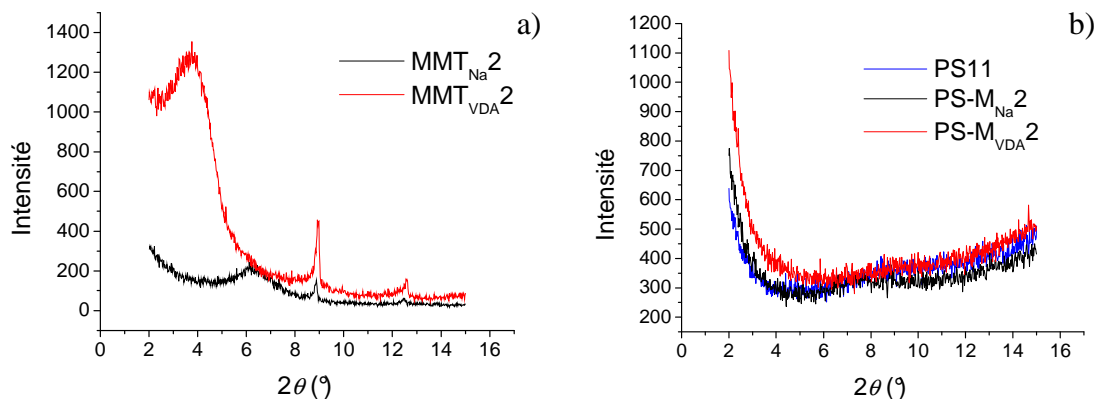
Les variations observées concernant le carbone et l'azote sont similaires à celles déjà observées pour les réseaux interpénétrés polystyrène-polyuréthane : un déficit de 3-4 % en carbone est observé entre les valeurs calculées et expérimentales qui se trouve être partiellement compensé par un taux d'oxygène et d'azote plus importants que les valeurs attendues.

Le léger excès observé pour l'hydrogène peut s'expliquer par la présence d'eau dans les matériaux, ce qui permettrait d'expliquer une partie de l'excès d'oxygène. Comme dans le

chapitre précédent, nous n'avons, pour l'heure, pas trouvé d'explication définitive et satisfaisante à ces écarts.

### *β) Diffraction des rayons X*

L'analyse par diffraction des rayons X des argiles native et modifiées nous permet de visualiser l'efficacité de l'échange de cations. Ainsi, le pic de diffraction dont le maximum pour la  $MMT_{Na}$  apparaît à un angle  $2\theta = 6,12^\circ$ , soit une distance inter-feuillets de 1,4 nm, se retrouve décalé vers les angles plus petits lorsque l'on cherche à substituer les cations natifs par des cations VDA ( $2\theta_{VDA} = 3,76^\circ$ ) (**Figure 75a**). Cette diminution de l'angle de diffraction se traduit par un accroissement de la distance entre les feuillets, jusqu'à une valeur de 2,4 nm, ce qui tend à confirmer que l'intercalation des ammoniums quaternaires styréniques plus volumineux que les ions natifs  $Na^+$  a bien eu lieu. Ce résultat est très supérieur à ceux obtenus par Kozak et Domka<sup>[176]</sup> pour des montmorillonites modifiées par différents agents intercalants.



**Figure 75 : Diffraction des rayons X : a) des argiles natives et modifiées ; b) des matériaux nanocomposites (5 % d'argile)**

Lorsque les argiles précédentes sont utilisées dans la formulation de matériaux polyHIPEs, on note systématiquement la disparition du pic de diffraction (**Figure 75b**). L'allure des diffractogrammes se rapproche alors de celle du matériau sans argile (PS11) : l'absence d'état cristallin dans le nanocomposite  $MMT_{VDA}$  s'explique comme pour les études sur les matériaux obtenus par dispersion mécanique de l'argile, à savoir l'exfoliation de l'argile modifiée VDA.

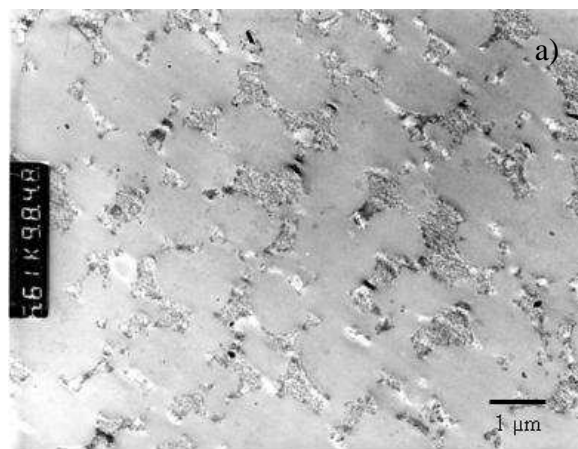
L'absence de pic de diffraction pour  $PS-M_{Na}2$  est en accord avec les résultats précédemment obtenus pour le matériau  $PS-M_{Na}$  (cf **II-2a) β**). L'hypothèse de l'élimination de

l'argile native en même temps que la phase aqueuse a jusqu'alors été privilégiée. Toutefois, cette hypothèse est en contradiction avec les résultats de l'analyse élémentaire (**Tableau 28**). En conséquence, la présence et l'état de dispersion de l'argile native au sein de la matrice polymère hydrophobe ne peuvent être clairement élucidés à ce stade de l'étude.

### *χ) Microscopie électronique à transmission*

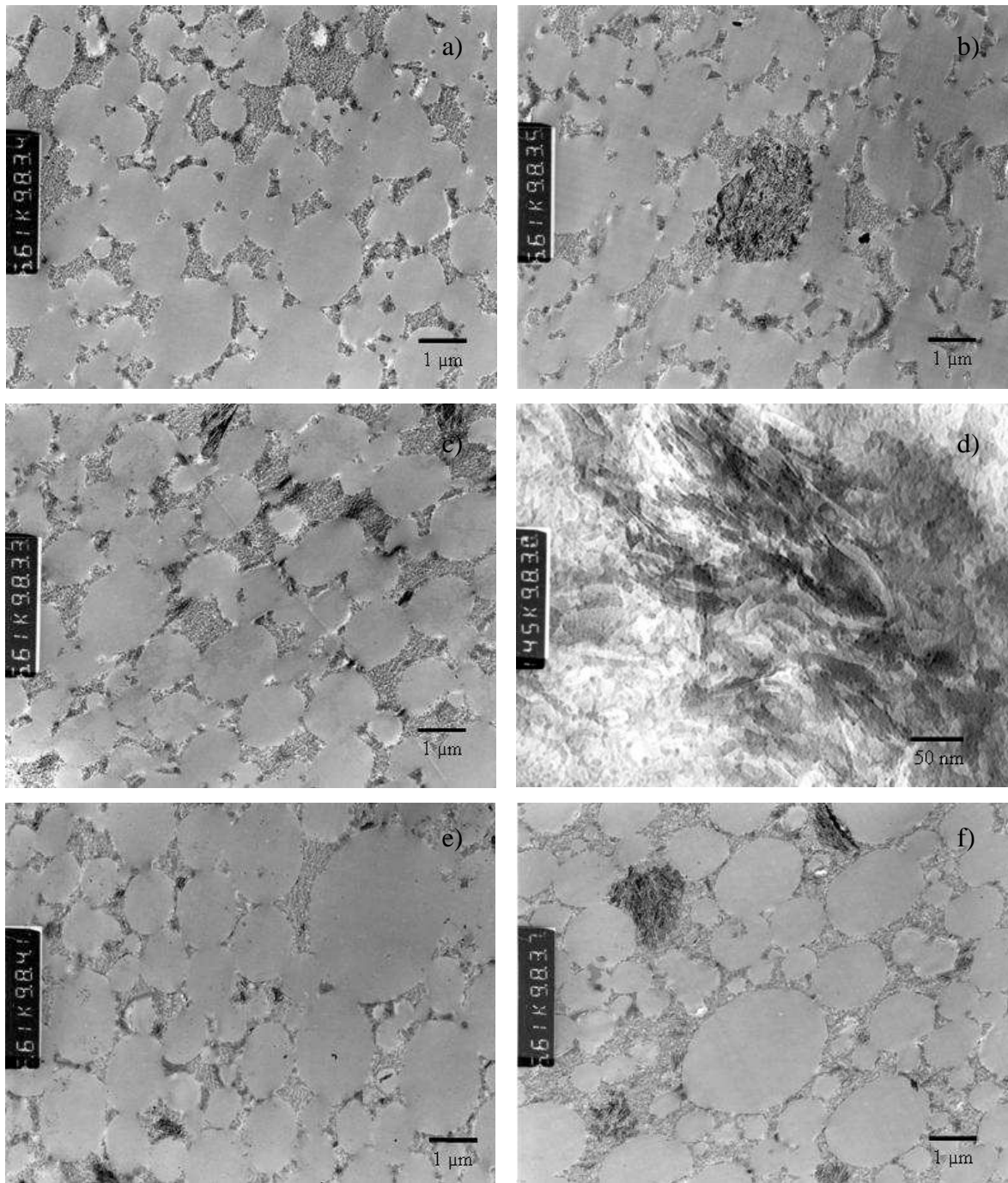
L'analyse en microscopie électronique à transmission (**Figure 77**) des matériaux à forts taux d'argile, 10 et 20 % (photos **e** et **f**) a révélé l'existence localement de points d'accumulation d'argile, induisant, en corollaire, des zones plus ou moins grandes, dépourvues d'argile. Ces inhomogénéités de répartition de l'argile peuvent expliquer les écarts observés en microanalyse entre taux théorique et taux réel en Si. Par ailleurs, la concentration des feuillets d'argile risque d'empêcher leur parfaite exfoliation. Une configuration partiellement intercalée-partiellement exfoliée peut alors être obtenue, conduisant à des matériaux à propriétés plus faibles par rapport aux matériaux à argile totalement exfoliée<sup>[187]</sup>.

Concernant l'effet de la modification de l'argile, les clichés relatifs à l'argile native n'ont pas laissé apparaître d'argile, ce qui semblerait indiquer que la MMT<sub>Na</sub> hydrophile a pu être extraite au cours de l'étape de lavage. Toutefois, en un point de l'échantillon, un amas d'argile a été observé (**Figure 77b**). La méthode de préparation peut être à l'origine de cette ségrégation. En effet, expérimentalement, l'argile est dispersée aux ultrasons au sein de la phase monomérique hydrophobe, sans ajout de la phase aqueuse. En conséquence, les feuillets de MMT hydrophile vont probablement se rassembler localement afin de minimiser les interactions hydrophile-hydrophobe. La polymérisation des monomères, après formation de l'émulsion, va figer ces agrégats.



**Figure 76 : Clichés de MET de la matrice poly(styrène-co-DVB) (PS11)**





**Figure 77 : Clichés de MET de nanocomposites microcellulaires obtenus par dispersion de l'argile aux ultrasons (a-b : PS-M<sub>Na</sub>2 ; c-d : PS-M<sub>VDA</sub>4 ; e : PS-M<sub>VDA</sub>5 ; f : PS-M<sub>VDA</sub>6)**

L'incorporation d'argile modifiée au sein de la matrice est bien confirmée par l'analyse en MET qui permet de visualiser les feuillets d'argile sous la forme de petits bâtonnets sombres.

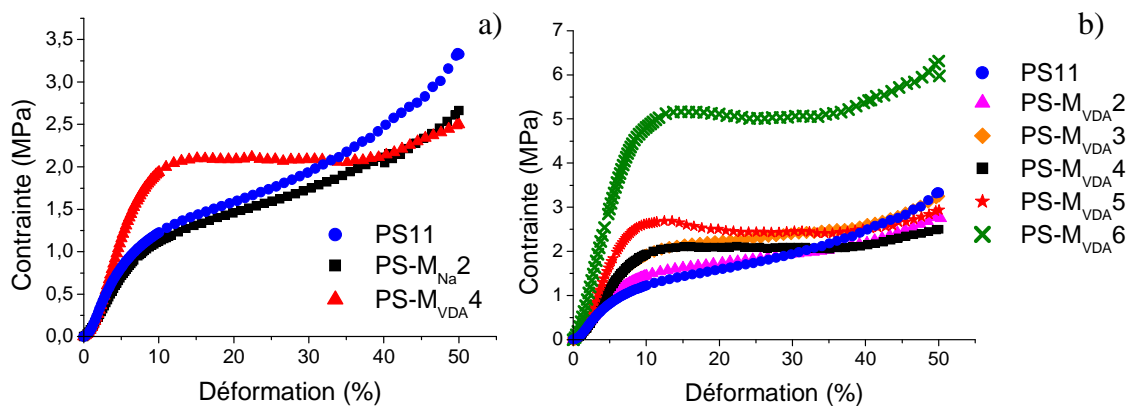
On observe également que pour des teneurs en argile inférieures ou égales à 5 %, les feuillets sont bien répartis dans l'ensemble de l'échantillon (**Figure 77c**) et se présentent à

l'état exfolié, d'où l'absence de pic de diffraction (**Figure 77d**). En revanche, pour des taux d'argile supérieurs (10 et 20 %), on observe localement la présence d'agrégats plus ou moins denses (**Figure 77e et f**). Ce comportement peut s'expliquer en s'appuyant sur les travaux de Meng et Hu<sup>[174]</sup> qui décrivent l'effet catalytique de l'argile sur le processus de polymérisation : lorsque la proportion d'argile est importante, le temps de gélification du système se trouve sensiblement réduit, limitant ainsi la pénétration des monomères au sein des agrégats, voire dans l'espace inter-feuillets ; la dispersion des agrégats et, à terme, des feuillets d'argile s'en trouve alors limitée.

### III-3) Analyse des propriétés mécaniques des matériaux

#### a) Comparaison des courbes $\sigma = f(\epsilon)$

L'analyse mécanique a été réalisée, comme précédemment, par compression à température ambiante. Les courbes moyennes de contrainte-déformation en fonction de l'état de modification de l'argile et de la quantité d'argile incorporée sont reportées en **Figure 78**.



**Figure 78 : Comportement mécanique des nanocomposites microcellulaires en fonction de : a) la modification d'argile ; b) la quantité d'argile incorporée**

L'effet de la modification de l'argile, par substitution de cations, apparaît nettement sur la **Figure 78a**. L'allure de la courbe relative au matériau à argile native (**PS-M<sub>Na</sub>2**) présente une évolution de type élasto-plastique analogue à celle de la matrice **PS11** : au-delà d'un certain seuil de contrainte, les parois cellulaires flambent, se courbent de manière réversible<sup>[188]</sup>. L'évolution du comportement en compression est fortement modifiée suite à l'incorporation d'argile modifiée dans la matrice polymère (**PS-M<sub>VDA</sub>4**).

Les matériaux à faible taux de renfort argileux (jusqu'à 5 % massique) conservent un comportement élastique. Par la suite, lorsque la quantité d'argile incorporée augmente, les matériaux présentent un comportement plastique caractérisé par une déformation qui devient irréversible au-delà d'un certain seuil de contrainte appelé *limite d'écoulement* ou *seuil de plasticité* (**Figure 78b**). Au-delà de cette limite, la contrainte diminue ; cette chute provient de la propagation de la déformation plastique au sein du matériau<sup>[189]</sup>, la déformation est alors irréversible.

La nature élastique ou plastique des matériaux microcellulaires semble corrélée à l'état de dispersion des argiles. En effet, l'étude au microscope électronique à transmission a montré l'existence d'agrégats argileux pour les **PS-M<sub>VDA5</sub>** et **PS-M<sub>VDA6</sub>** qui ont un comportement plastique, alors que les feuillets sont réparties de façon plus homogène pour les autres matériaux de comportement élastique.

Cette remarque semble confirmée par les travaux de Agag et coll.<sup>[190]</sup> qui ont observé un modification du comportement mécanique de nanocomposites polyimide lorsque la quantité de renfort dépasse un certain seuil (2 %) : au seuil, l'évolution du module d'Young passe par un maximum. Ils ont attribuée ce phénomène à une agrégation de l'argile sous forme de structures partiellement intercalées, mises en évidence par diffraction des rayons X.

Le comportement plastique semble donc provenir de la présence d'agrégats de renfort constituant des points de « moindre résistance » du matériau favorisant la propagation de la déformation plastique.

### ***b) Détermination et comparaison des modules d'Young***

Les modules d'Young des différents matériaux ont été déterminés et reportés dans le **Tableau 29**.

La valeur de  $E$  obtenue pour la matrice **PS11** semble en accord avec certains résultats de la littérature. Ainsi, Tai, Sergienko et Silverstein ont mesuré un module d'Young de 10 MPa pour un polyHIPE styrène/DVB/acrylate à 90 % de porosité<sup>[191]</sup>. Expérimentalement, nous avons obtenu une valeur de  $E$  deux fois plus grande pour un matériau logiquement plus rigide car de porosité moindre, de formulation sans monomère « souple » (les acrylates sont des monomères couramment employés afin de diminuer la température de transition vitreuse du polymère et apporter ainsi de la flexibilité au matériau<sup>[191-194]</sup>) et avec une densité de réticulation plus importante : styrène/DVB=1/1 molaire alors que Tai et coll. ont utilisé un rapport (styrène-acrylate)/DVB~8/1.

**Tableau 29 : Modules d'Young des matériaux nanocomposites obtenus après ultrasonication**

| <i>Echantillon</i>    | <i>Argile</i>      | <i>Quantité d'argile</i><br>(% <sub>masse/monomères</sub> ) | <i>Porosité</i><br><i>mesurée (%)</i> | <i>E<sub>c</sub></i><br>(MPa) | <i>Ecart-</i><br><i>type</i> |
|-----------------------|--------------------|---|---------------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| PS11                  | --                 | 0   | 81                                    | 19,5                          | 3,5                          |
| PS-MNa2               | MMT <sub>Na</sub>  | 5   | 82                                    | 17,5                          | 2,5                          |
| PS-M <sub>VDA</sub> 2 | MMT <sub>VDA</sub> | 1   | 83                                    | 25,0                          | 3,0                          |
| PS-M <sub>VDA</sub> 3 |                    | 3   | 81                                    | 31,0                          | 1,5                          |
| PS-M <sub>VDA</sub> 4 |                    | 5   | 82                                    | 34,5                          | 1,5                          |
| PS-M <sub>VDA</sub> 5 |                    | 10  | 81                                    | 45,0                          | 4,0                          |
| PS-M <sub>VDA</sub> 6 |                    | 20  | 80                                    | 74,0                          | 15,0                         |

Toutefois, cette valeur de module pour **PS11** est très différente de celle obtenue précédemment pour la matrice **PS10** (**Tableau 30**). Les phases continues sans argile n'ayant pas été soumises aux ultrasons ou à l'agitation magnétique, la différence de module ne peut donc être attribué qu'aux conditions d'émulsification, et notamment au dispositif utilisé par produire le cisaillement (premier ou deuxième pousse-seringue). Les fréquences et durées de cisaillement étant comparable, le seul paramètre différant entre les deux dispositifs est la longueur du tube connectant les deux seringues.

La comparaison des caractéristiques structurales des matériaux élaborés avec les deux dispositifs (**Tableau 30**) ne laisse pas apparaître de différences significatives de structure poreuse susceptibles d'induire une modification notable du module d'Young.

**Tableau 30 : Comparaison structurale des matrices polystyrène microporeuses élaborées avec les deux dispositifs de pousse-seringue**

| <i>Echantillon</i> | <i>Porosité</i><br><i>mesurée<sup>a</sup> (%)</i> | $\phi_{pores}^a$<br>(nm) | <i>Surface spécifique<sup>b</sup></i><br>(m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) | $\phi_{mésopore}^b$<br>(nm) | <i>E<sub>c</sub></i><br>(MPa) | <i>Ecart-</i><br><i>type</i> |
|--------------------|---|--------------------------|---|-----------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| PS10 <sup>c</sup>  | 81  | 571                      | 14  | 11                          | 9,0                           | 2,0                          |
| PS11 <sup>d</sup>  | 81  | 537                      | 11  | 7                           | 19,5                          | 3,5                          |

Emulsions à base styrène/DVB (50/50 molaire) ; porosité attendue : 80 %

$\phi_{pores}$  = diamètre des pores au maximum du pic de distribution

<sup>a</sup> : déterminé par porosimétrie par intrusion de mercure

<sup>b</sup> : déterminé par adsorption d'azote

<sup>c</sup> : conditions de cisaillement : premier pousse-seringue (tube : longueur = 35 mm, diamètre = 4 mm), fréquence unique (~14 min<sup>-1</sup>), durée=30 min

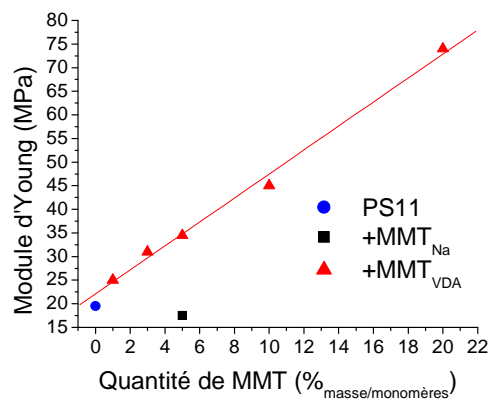
<sup>d</sup> : conditions de cisaillement : deuxième pousse-seringue (tube : longueur = 18 mm, diamètre = 4 mm), fréquence=14 min<sup>-1</sup>, durée=35 min

L'appareillage ayant servi à produire les émulsions concentrées n'étant pas le même et les différences observées entre **PS10** et **PS11** n'étant pas élucidées, les analyses mécaniques relatives aux nanocomposites microcellulaires obtenus après dispersion de l'argile aux ultrasons ou par agitation magnétique ne pourront être directement comparées.

Comme supposé à partir de l'évolution des courbes de la **Figure 78a**, les matériaux **PS11** et **PS-M<sub>Na</sub>2** présentent des modules d'Young comparables : en d'autres termes, le matériau **PS-M<sub>Na</sub>2** présente la même rigidité qu'un matériau sans renfort argileux.

Lam et coll. ont montré l'influence des ultrasons et des conditions d'ultrasonication sur la taille des clusters d'argile au sein de composites époxy<sup>[181]</sup>. Les feuillets d'argile native, hydrophile, sont finement dispersés par l'emploi d'ultrasons et sont donc facilement entraînés hors du matériau par le solvant d'extraction, d'où l'allure des courbes en **Figure 78** et les valeurs de  $E$  (**Tableau 29**).

L'incorporation d'argile modifiée dans la matrice polystyrène, confirmée par diffraction des rayons X et MET, se traduit par une modification de la rigidité du nanocomposite microcellulaire résultant. Le module d'Young augmente ainsi régulièrement avec la quantité d'argile incorporée jusqu'à une valeur de 74 MPa pour **PSM<sub>VDA</sub>6**, soit une rigidité environ quatre fois plus importante que celle du matériau sans argile (**PS11**) (**Figure 79**).



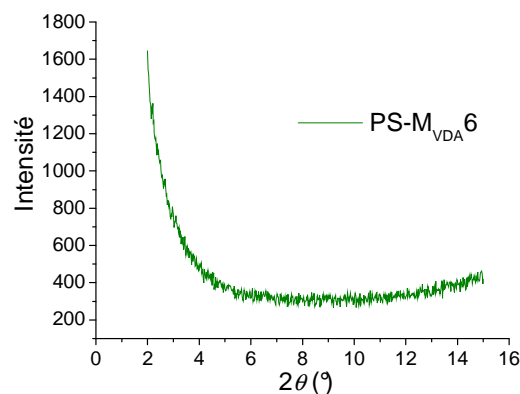
**Figure 79 : Influence de la quantité d'argile sur le module d'Young**

Régression linéaire pour  $MMT_{VDA}$  :  $E=2,5(\pm 0,1) \times \%_{MMT}+22,1(\pm 1,2)$  ( $R=0,9969$ )

La **Figure 79** met en évidence une croissance linéaire du module d'Young avec la quantité de  $MMT_{VDA}$  introduite.

Certains travaux décrivent un « ralentissement » de l'augmentation<sup>[161,187,195]</sup> voire une diminution<sup>[190]</sup> du module au-delà d'une certaine teneur en argile (~2-5 %). Agag et coll.<sup>[190]</sup> ont alors attribué ce comportement à une agrégation partielle des feuillets d'argile lorsque la quantité d'argile à disperser est trop importante.

L'analyse par diffraction des rayons X des matériaux **PS-M<sub>VDA</sub>5** et **PS-M<sub>VDA</sub>6** n'a montré aucun pic de diffraction, ce qui tend à confirmer que l'argile est totalement exfoliée (**Figure 80**).



**Figure 80 : Diffractogramme de rayons X du nanocomposite microcellulaire à base de 20 % d'argile modifiée**

L'emploi d'ultrasons afin de disperser les feuillets d'argile permet de limiter la formation de structure de type intercalée, contribuant ainsi à éviter la perte de module d'Young observée dans la littérature lorsque la quantité de renfort dans le matériau est trop importante.

***c) Analyse des écarts-types sur les valeurs du module d'Young***

La valeur de l'écart-type reportée au **Tableau 29** pour un matériau donné permet d'évaluer la dispersion des valeurs du module d'Young des différents échantillons ayant servi au calcul de la moyenne. Un écart-type important traduit une grande dispersion des valeurs de E qui peut être due à des inhomogénéités de la dispersion de l'argile dans le matériau.

On observe ainsi que l'écart-type tend à augmenter avec la teneur en argile ; en d'autres termes, l'argile introduite en faible proportion (inférieure à 5 %) semble se disperser relativement bien au sein de la matrice, alors qu'à taux élevé les feuillets doivent plus ou moins s'agréger, créant localement des zones très riches en  $MMT_{VDA}$  et d'autres plus pauvres.

En fait, l'analyse au microscope électronique à transmission (cf **III-2)b) c)** ) a révélé, à fort taux d'argile, l'existence de « paquets » d'argile.

***d) Conclusion***

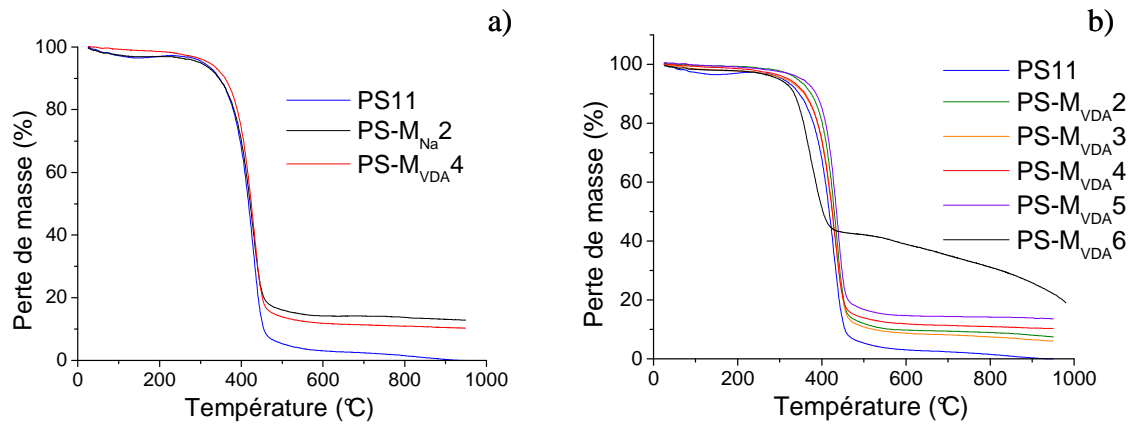
La modification d'argile conduit donc à un nanocomposite microcellulaire plus rigide et présentant une résistance à la rupture plus importante que pour un matériau sans argile ou avec de l'argile non modifiée. Par ailleurs ces évolutions sont d'autant plus marquées que la quantité de  $MMT_{VDA}$  incorporée augmente.

Il s'avère toutefois que la dispersion d'une grande quantité d'argile est plus difficile ce qui conduit à la formation d'agrégats de feuillets exfoliés qui modifie le comportement mécanique des matériaux : à faible taux d'argile, les matériaux sont élastiques ; à fort taux, ils deviennent plastiques.

Outre l'effet de renfort mécanique de la montmorillonite et bien que ce ne soit pas le but premier du présent travail, l'élaboration de filtres utilisables à haute température pourrait s'avérer intéressante. Par ailleurs, le décolmatage des filtres pourrait être envisagé par voie thermique, chauffage à très haute température, afin de carboniser les particules interceptées par nos supports filtrants. Nous avons ainsi effectué une analyse thermique de nos matériaux et notamment vérifié leur température de dégradation.

**III-4) Analyse thermique**

L'analyse thermogravimétrique sous argon a révélée un comportement des nanocomposites microcellulaires sensiblement identique à celui d'un matériau sans argile, et ce quelle que soit la nature de l'argile (hydrophile ou hydrophobe) (**Figure 81a**) : toutes les formulations présentent une seule perte de masse entre 400 et 450 °C. L'unique effet notable de l'incorporation de renfort argileux est l'augmentation de la masse résiduelle à 1000 °C ; cette dernière s'avère toutefois indépendante du caractère modifié ou non modifié de l'argile utilisée.



**Figure 81 : Dégradation thermique, déterminée par ATG, des nanocomposites microcellulaires en fonction : a) de la modification de l'argile; b) du taux de MMTVDA incorporée**

De même, la quantité de  $MMT_{VDA}$  incorporée ne modifie pas l'allure des courbes de dégradation (**Figure 81b**), hormis la masse résiduelle à 1000 °C qui augmente avec le taux d'argile. Un très léger déplacement des courbes vers les hautes températures quand la quantité d'argile varie de 0 à 10 % peut éventuellement être remarqué. La variation la plus notable est la diminution de la température de dégradation du **PS-M<sub>VDA6</sub>**, à fort taux d'argile.

Tous les échantillons ne présentant qu'une seule perte de masse, l'analyse de la courbe thermogravimétrique différentielle ne laisse apparaître qu'un seul pic dont la température au maximum ( $T_{pic}$ ) nous permet de comparer de façon plus quantitative l'amélioration de la tenue thermique des nanocomposites microcellulaires. Cette température au pic ainsi que le pourcentage de masse résiduelle à 1000°C sont reportés dans le **Tableau 31**.

L'étude des  $T_{pic}$  met en évidence un comportement thermique analogue, voire parfaitement identique, entre le matériau nanocomposite à  $MMT_{Na}$  et celui sans argile, ce qui tendrait à confirmer le « lessivage » de l'argile au cours de l'étape d'extraction, et donc l'absence de  $MMT_{Na}$  dans le nanocomposite final. Le taux de résidu apparaît toutefois non négligeable et tendrait, au contraire, à indiquer la présence d'argile.

Les températures de dégradation des nanocomposites à argile modifiée s'avèrent très légèrement supérieures à celle du matériau **PS11** sans renfort. Toutefois, les variations observées ne sont pas particulièrement significatives : pour les matériaux **PS-M<sub>VDA2</sub>**, **PS-M<sub>VDA3</sub>** et **PS-M<sub>VDA4</sub>**, les variations de  $T_{pic}$  (~433 °C) sont de l'ordre de 1 % et par conséquent négligeables.



Le matériau à 10 % d'argile (**PS-M<sub>VDA5</sub>**) présente une température de dégradation supérieure de 10 °C à celle de la matrice **PS11**. Ce léger gain de stabilité thermique n'apparaît toutefois pas suffisant en vue de l'obtention de matériau utilisable à haute température.

**Tableau 31 : Analyse thermogravimétrique des nanocomposites microcellulaires**

| <i>Echantillon</i>   | <i>Nature de l'argile</i> | <i>Quantité d'argile (%<sub>masse/monomères</sub>)</i> | <i>T<sub>pic</sub> (°C)</i> | <i>m<sub>résiduelle</sub> à 1000 °C (%)</i> |
|----------------------|---------------------------|--|-----------------------------|---|
| PS11                 | --                        | 0  | 430,5                       | 0,12  |
| PS-M <sub>Na2</sub>  | MMT <sub>Na</sub>         | 5  | 429,0                       | 12,9  |
| PS-M <sub>VDA2</sub> | MMT <sub>VDA</sub>        | 1  | 434,6                       | 6,5   |
| PS-M <sub>VDA3</sub> |                           | 3  | 433,5                       | 5,8   |
| PS-M <sub>VDA4</sub> |                           | 5  | 433,1                       | 10,2  |
| PS-M <sub>VDA5</sub> |                           | 10   | 439,2                       | 13,2  |
| PS-M <sub>VDA6</sub> |                           | 20   | 365,2                       | 17,7  |

A fort taux d'argile (**PS-M<sub>VDA6</sub>**), la température de dégradation du matériau diminue fortement et est même largement inférieure à celle de la matrice dépourvue d'argile. Cette perte de stabilité thermique peut s'expliquer par un problème d'homogénéité de dispersion du renfort au sein de la matrice polymère : la présence des agrégats de feuillets observés en MET (**Figure 77f**).

#### **IV-) CONCLUSION**

Nous avons démontré dans cette partie la possibilité d'améliorer les propriétés des matériaux hautement poreux en les renforçant par l'ajout de charges sous la forme de feuillets d'argile. Cette méthodologie permet de modifier les propriétés sans toutefois altérer la structure polyHIPE, les tailles de cellules et de pores restant sensiblement constantes quelles que soient les formulations employées.

L'amélioration des propriétés des matériaux nanocomposites est fortement influencée d'une part par la quantité d'argile incorporée et, d'autre part, par l'intensité des interactions existant entre matrice et renfort inorganique, les meilleures propriétés étant obtenues lorsque ces interactions sont les plus fortes. Cela est le cas lorsque l'argile est à l'état exfolié, les feuillets d'argile étant uniformément répartis au sein de la matrice polymère. Cet état a été

obtenu expérimentalement, comme l'a montré l'analyse MET et RX, par modification chimique de l'argile et par utilisation des ultrasons.

L'évolution des propriétés mécaniques a montré une évolution d'un comportement élastique (déformation réversible) à un comportement plastique (déformation irréversible) avec l'augmentation de la quantité d'argile incorporée.

La modification de la stabilité thermique des nanocomposites microcellulaires en fonction de la quantité d'argile introduite n'est pas suffisamment marquée pour que ces matériaux puissent être utilisés à très haute température. Il apparaît plus intéressant de se limiter à des quantités d'argile maximales de 10 % en masse ; au-delà, le nanocomposite se dégrade à une température plus basse que les autres matériaux, y compris la matrice sans argile.

**CHAPITRE V :**  
**ELABORATION DE**  
**MATERIAUX STRATIFIES**



La partie précédente a montré la possibilité d'améliorer la tenue mécanique de matériaux microcellulaires par l'ajout de charges sous la forme de feuillets d'argile. Cette étude a mis en évidence que les propriétés étaient fortement liées au degré de dispersion de l'argile au sein du matériau.

Afin de s'affranchir du problème de dispersion du renfort, nous avons envisagé une autre méthode consistant à renforcer le polymère non plus en profondeur mais en surface. Dans cet optique, nous avons étudié la possibilité de déposer à la surface des matériaux microcellulaires un revêtement plus résistant que celui constitutif de la matière sous-jacente.

## **I-) GENERALITES SUR LES REVETEMENTS**

La technique abordée dans le chapitre qui suit consiste à déposer sur un support (polymère, verre, métal,...) une couche de nature différente (monomères, polymères, sels,...) créant ainsi une structure de type stratifié. L'intérêt est de recouvrir le support, « défaillant » au niveau d'une propriété particulière, par un matériau permettant de compenser cette faiblesse.

Ainsi, il est par exemple possible d'élaborer des films résistants à l'eau à partir de feuilles polymères biodégradables en les recouvrant d'une couche hydrophobe<sup>[196]</sup>.

Les composites à base d'alumine/aluminium présentent d'excellentes propriétés physiques et mécaniques (légèreté, résistance à l'usure, applications à haute température, faible coût,...). Pour des applications dans l'aéronautique, ils peuvent être recouverts d'un revêtement polymère permettant de réduire leur coefficient de friction<sup>[197]</sup>.

En pharmacie, les principes actifs peuvent être encapsulés à l'intérieur d'une pellicule polymère<sup>[198,199]</sup>. Ce revêtement joue le rôle de barrière et permet une assimilation aisée et le contrôle du relargage, localement ou dans le temps, du médicament dans l'organisme. La nature du polymère constituant la coquille protectrice peut être très variée et est conditionnée par les propriétés recherchées : élongation à la rupture, perméabilité à l'eau et aux gaz<sup>[200]</sup>,...

Les techniques d'imprégnation sont également très employées en vue de la production de carbone. Le processus de carbonisation est un processus reposant sur l'élimination de tous les éléments autres que le carbone : ceci provoque une perte de masse non négligeable pouvant conduire à une fragilisation du matériau. Afin de remédier à ce problème, différentes méthodes d'imprégnation de supports ont été mises au point et permettent d'améliorer le rendement de carbonisation et ainsi d'éviter, ou du moins de limiter, la restructuration trop

violente du matériau. Les techniques les plus courantes consistent à utiliser un meilleur précurseur de carbone ou à recouvrir le support à carboniser d'une couche permettant d'améliorer le rendement de carbonisation et de limiter la restructuration du matériau<sup>[201]</sup>. Le dépôt du revêtement peut être réalisé de différentes façons suivant l'état liquide ou gazeux des espèces constitutives de ce dépôt.

### **I-1) Imprégnation d'une phase liquide**

La méthode d'imprégnation la plus simple consiste à plonger le support dans une solution dans laquelle ont été dissoutes les précurseurs du revêtement. L'imprégnation du support par une phase liquide met à profit les propriétés de gonflement du matériau, facilitant la pénétration à l'intérieur de la structure des molécules formant le revêtement.

En guise d'exemple, l'imprégnation par un mélange de résorcinol-formaldéhyde constitue une méthode très largement utilisée dans la littérature, notamment en vue de l'obtention de matériaux en carbone.

La formation de gels organiques par polycondensation du 1,3-dihydroxybenzène, ou résorcinol, avec le formaldéhyde a été développée par Pekala<sup>[202]</sup>. Les dérivés du phénol constituant une classe de composés très employés en tant que précurseurs de carbone, le même auteur a utilisé les aérogels précédents pour élaborer des mousses de carbone à faible densité<sup>[203]</sup>.

Baumann et Satcher<sup>[204]</sup> ont considéré l'élaboration de carbone macroporeux à partir de billes de polystyrène. Un empilement compact de ces sphères monodisperses est utilisé comme gabarit, les interstices inter-sphère sont comblés par un mélange résorcinol-formaldéhyde. La gélification permet de figer l'empreinte et l'élimination ultérieure des billes de polystyrène crée la porosité.

Desforges<sup>[205]</sup> a étudié la possibilité d'imprégner un réseau de poly(styrène-co-DVB) microcellulaire par une solution alcoolique du mélange résorcinol-formaldéhyde. La polycondensation de ce dernier, catalysée en présence d'un acide ou d'une base, conduit à la formation d'un réseau qui est par la suite carbonisé à haute température (**Figure 82**)<sup>[202,206]</sup>. Le matériau carboné obtenu a conservé la structure poreuse du polystyrène de départ.

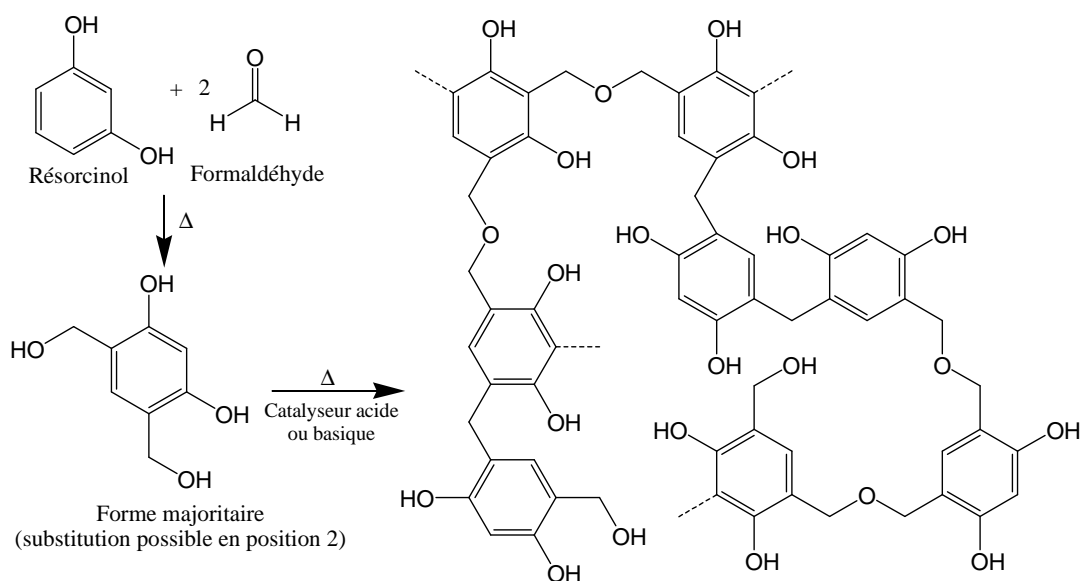


Figure 82 : Polycondensation entre le résorcinol et le formaldéhyde

## I-2) Imprégnation d'une phase vapeur

La modification des propriétés de surface d'un substrat peut être réalisée par altération de la surface du substrat ou par dépôt chimique de composés en phase vapeur. La production de matériaux carbonés peut ainsi être obtenue par dépôt chimique en phase vapeur des précurseurs de carbone sur un substrat sur lequel a préalablement été déposé un catalyseur. Cette méthodologie est très répandue dans la littérature en particulier dans le cadre de la production de nanotubes de carbone<sup>[207,208]</sup>. Elle permet, en choisissant judicieusement les conditions opératoires (durée de réaction, composition et quantité de catalyseur, température, composition et pression du gaz,...) <sup>[209-211]</sup>, de contrôler la croissance des nanotubes.

Le dépôt sur un substrat de composés chimiques en phase vapeur peut être amélioré par l'utilisation de techniques plasma. Les constituants du revêtement sont générés dans le plasma par fragmentation des espèces en phase gazeuse. Les techniques plasma sont ainsi couramment employées comme outils de modification de surface pour l'emballage alimentaire, la protection contre la corrosion, l'amélioration de l'adhésion de polymères sur métaux ou l'élaboration de biomatériaux.

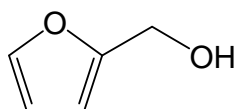
En fonction de la composition de la phase vapeur, il est possible de moduler les propriétés de surface : la formation d'un revêtement du type poly(éthylène glycol) conduit à des propriétés anti-salissures, un revêtement de type polytétrafluoroéthylène confère au matériau une meilleure compatibilité sanguine<sup>[212]</sup>.

Les revêtements en silicone présentent un grand intérêt car ils conduisent à d'excellentes propriétés utilisables dans des domaines d'applications très variés : revêtements optiques (dureté, indice de réfraction, adhésion aux polymères,...), protection contre la corrosion (inertie chimique), emballages alimentaires ou pharmaceutiques (flexibilité, barrière aux gaz), biocompatibilité,...<sup>[212]</sup>. Benitez et coll.<sup>[213]</sup> décrivent l'amélioration des propriétés mécaniques de substrats en polycarbonate par dépôt plasma de diméthylsiloxane en phase vapeur. Une augmentation sensible de la dureté du matériau a ainsi été obtenue : de 170 MPa pour le substrat polycarbonate à 440 MPa après le dépôt de siloxane.

### **I-3) Cas particulier de l'imprégnation par l'alcool furfurylique**

L'intérêt des polymères comprenant des cycles furaniques repose sur l'utilisation de monomères dérivés de la biomasse (des dérivés furaniques peuvent être obtenus à partir de sources saccharidiques<sup>[214]</sup>), sur les propriétés issues de la présence de l'hétérocycle dans les chaînes principales ou latérales et sur la possibilité de modifications chimiques spécifiques liées à la réactivité particulière des unités furane.

Boufi et coll.<sup>[215,216]</sup> ont élaboré une large gamme de matériaux polyuréthane par substitution de cycles aromatiques ou de chaînes aliphatiques par des cycles furaniques. Sur le même principe, des matériaux polyamide contenant des motifs furaniques ont également été développés<sup>[217,218]</sup>.



|                                      |           |     |
|--------------------------------------|-----------|-----|
| Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> ) | 98,10     |     |
| Point d'ébullition à 760 mm Hg (°C)  | 170       |     |
| Densité de vapeur (air=1)            | 3,38      |     |
| Pression de vapeur (mmHg)            | à 31,8 °C | 1   |
|                                      | à 60 °C   | 6,3 |
| Viscosité à 25 °C (cPo)              | 5         |     |

**Figure 83 : Structure chimique et propriétés physiques de l'alcool furfurylique**

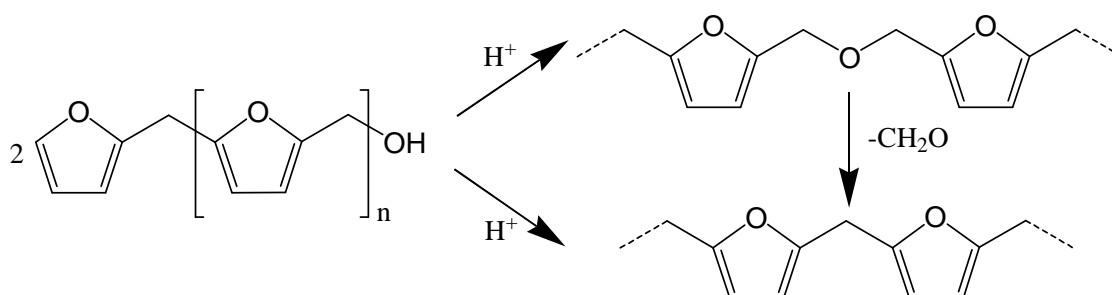
L'imprégnation d'alcool furfurylique (**Figure 83**) constitue une méthode courante de production de carbone<sup>[219-223]</sup>. L'imprégnation sur supports poreux (matrice inorganique<sup>[220,221,224]</sup> voire polymère<sup>[219]</sup>) a également été étudiée afin d'élaborer du carbone poreux. Dans le cas des matrices polymères, ces dernières servent uniquement de premier moule à la formation de silice, très stable thermiquement, qui constituera par la suite le support pour l'imprégnation de polyalcool. Ce support de silice est indispensable afin



d'assurer le maintien de la structure poreuse au cours de la carbonisation de l'alcool polyfurfurylique.

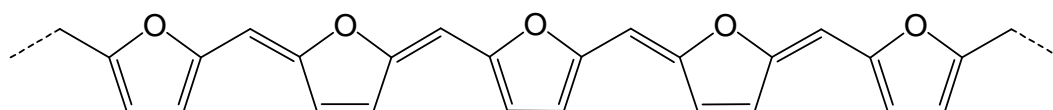
L'utilisation de l'alcool furfurylique (**AF**) à l'état de vapeur permet une meilleure pénétration du monomère à l'intérieur de la structure<sup>[225]</sup> avant sa polymérisation par voie thermique<sup>[214,226]</sup>, donnant accès à des matériaux en alcool polyfurfurylique (**PAF**) noirs.

Le mécanisme de formation des structures linéaires et l'agencement des cycles furaniques ont été étudiés par Dunlop et Peters qui ont proposé deux mécanismes (**Figure 84**): la condensation du groupe hydroxyle avec un atome d'hydrogène mobile en C<sub>5</sub> de l'hétérocycle ou, moins fréquemment, la condensation OH-OH donnant lieu à la formation de ponts éther. Cette dernière structure tend à subir une perte de formaldéhyde sous catalyse acide, redonnant la première structure à pont méthylène<sup>[214]</sup>.



**Figure 84 : Mécanismes envisagés de la polymérisation de l'alcool furfurylique**

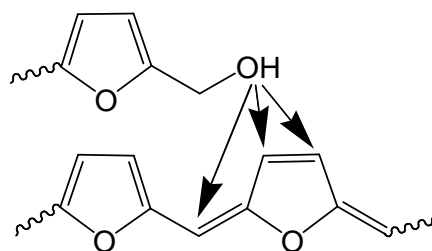
Le processus de polycondensation conduisant à la réticulation du polymère se révèle très complexe et n'a, jusqu'alors, pas été clairement élucidé. Toutefois, un certain nombre d'auteurs s'accorde sur l'intervention de phénomènes de conjugaison à l'origine de la réticulation et de la couleur noire des alcools polyfurfuryliques ; l'intensité de la coloration provient du degré de conjugaison du polymère (**Figure 85**)<sup>[226]</sup>.



**Figure 85 : Forme conjuguée du PAF supposée à l'origine de la coloration du polymère**

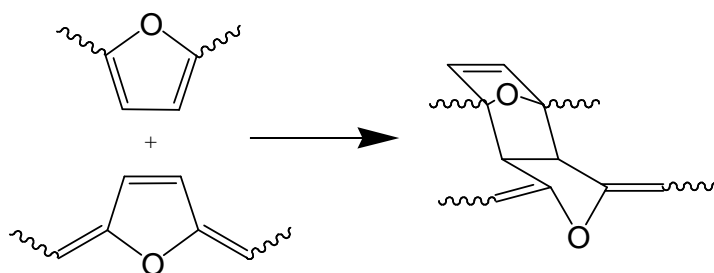
Une incertitude subsiste quant au mécanisme conduisant à la réticulation. Choura et coll.<sup>[214]</sup> ont ainsi envisagé deux mécanismes possibles permettant d'expliquer la réticulation

du polyalcool. Le premier repose sur l'hydroxylation des doubles liaisons conjuguées du polymère (**Figure 86**).



**Figure 86 : Mécanisme proposé pour la réticulation du PAF**

Le second mécanisme envisagé correspond à une réaction de Diels-Alder entre un cycle furane d'un oligomère, jouant le rôle de diène, et une séquence dihydrofurannique conjuguée, en tant que diénophile (**Figure 87**).



**Figure 87 : Mécanisme proposé pour la réticulation du PAF par cycloaddition de Diels-Alder**

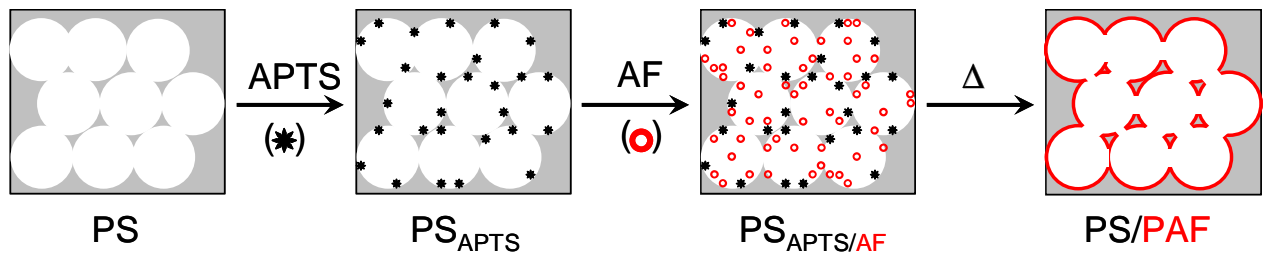
La succession d'hétérocycles plus ou moins conjugués au sein des matériaux devrait conduire à des propriétés mécaniques intéressantes, notamment en terme de rigidité<sup>[216-218]</sup>. Aussi, dans le cadre de notre recherche sur l'amélioration de la tenue mécanique des matériaux microcellulaires, nous avons envisagé de déposer à la surface des matériaux poreux poly(styrène-co-divinylbenzène) une couche d'alcool polyfurfurylique<sup>[223]</sup>.

## **II-) IMPREGNATION D'ALCOOL FURFURYLIQUE DANS UNE STRUCTURE DE TYPE POLYHIPE**

### **II-1) Méthodologie**

Le protocole envisagés pour l'imprégnation reprend les différentes étapes décrites dans la littérature pour le production de carbone poreux<sup>[219]</sup>: après imprégnation du

catalyseur acide, les monolithes microcellulaires sont mis au contact de l'alcool furfurylique en phase vapeur. L'alcool déposé est par la suite polymérisé à chaud (**Figure 88**). Toutefois, la matrice polystyrène étant beaucoup moins stable thermiquement que la silice, le protocole n'a été suivi que jusqu'au stade de la polymérisation de l'alcool. Aucune carbonisation des matériaux n'a été réalisée.



**Figure 88 : Principe de l'imprégnation d'une matrice PS par de l'alcool furfurylique**

Le dépôt du catalyseur acide est réalisé par mise en contact du matériau microcellulaire avec une solution éthanolique d'acide p-toluène sulfonique à température ambiante ( $\sim 25$  °C), dans une enceinte fermée afin d'éviter l'évaporation du solvant. Dans un premier temps, du fait de la faible densité du matériau, il surnage puis, se trouvant totalement imbibé de solution, s'enfonce jusqu'à couler au fond de la solution (**Figure 89**).



**Figure 89 : Imprégnation d'un monolithe de PS par une solution d'APTS**

L'évaporation de l'éthanol laisse, à la surface de la matrice PS, une « couche » de molécules de catalyseur. Une enceinte fermée contenant de l'alcool furfurylique, liquide, est chauffé à 60 °C pendant 30 minutes afin de générer la phase vapeur.



Alcool furfurylique

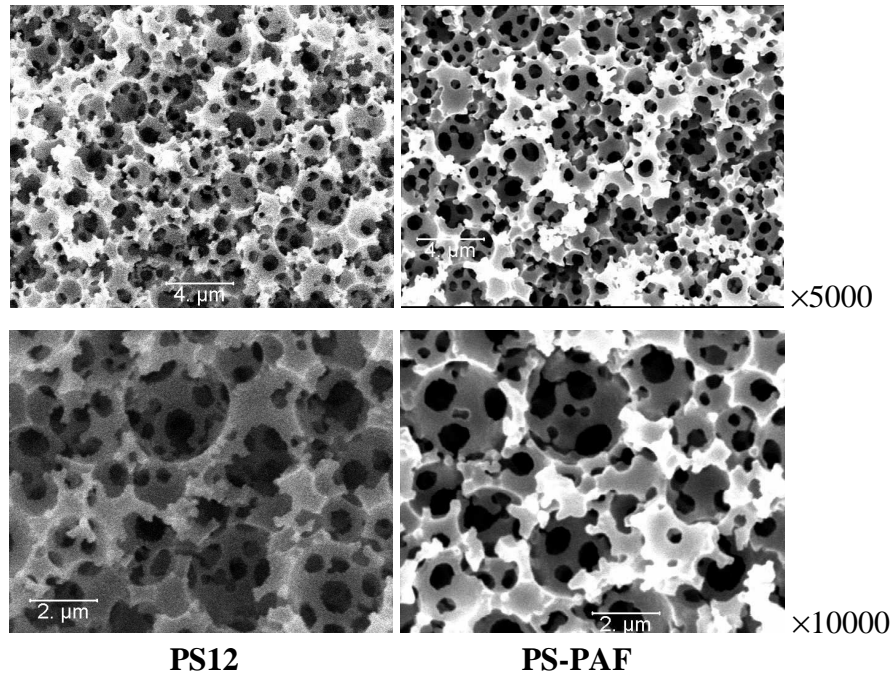
**Figure 90 : Imprégnation d'un monolithe de PS par de l'alcool furfurylique en phase vapeur**

Le monolithe est ensuite introduit dans une enceinte fermée et laissé au contact de l'atmosphère d'alcool pendant 24 h à 60 °C (**Figure 90**). Au fur et à mesure de l'imprégnation, le bloc prend une coloration de plus en plus noire, du moins en surface. La polymérisation de l'alcool est parachevée en retirant le matériau de l'enceinte fermée et en le chauffant à 80 °C pendant 10 h.

## **II-2) Etude préliminaire**

L'analyse par porosimétrie par intrusion de mercure a montré que la porosité du composite polystyrène-alcool polyfurfurylique (**PS-PAF**) était inférieure à celle du matériau de départ, 64 % contre 80 % respectivement. Cette observation a été attribuée au fait que plus le temps d'imprégnation est long, plus il y a d'alcool qui se dépose à la surface du polystyrène. L'épaisseur de la couche de PAF étant plus importante, le volume poreux disponible est plus faible.

Toutefois, l'analyse de l'échantillon « composite » par microscopie électronique à balayage a montré que, en dépit d'une diminution de la porosité, la structure microcellulaire interconnectée type polyHIPE était conservée (**Figure 91**) : l'augmentation de l'épaisseur des parois cellulaires, due au dépôt de PAF et à l'origine de la porosité plus faible, n'est pas clairement observable ; les diamètres des cellules et des pores observables sur les clichés de microscopie apparaissent sensiblement du même ordre de grandeur avec et sans imprégnation.



**Figure 91 : Clichés de MEB des matériaux ayant ou non subit l'imprégnation d'AF**

Malgré cette perte de porosité, problématique en termes de perte de charge dans une application en tant que filtre à particules, l'intérêt de cette méthodologie a été confirmé par les analyses mécaniques. En effet, en comparant les modules d'Young  $E$  en compression des blocs imprégnés et non imprégnés, il apparaît clairement un effet du dépôt d'une couche de PAF sur la matrice PS :  $E_{PS12}=20(\pm 4)$  MPa et  $E_{PS-PAF}=149(\pm 17)$  MPa. Les matériaux imprégnés présentent une rigidité 7 à 8 fois plus importante que la matrice PS non imprégnée.

Ces résultats préliminaires sont particulièrement encourageants. La méthodologie employée permet de recouvrir un matériau PS hautement poreux, cassant et friable, par un polymère apportant une grande rigidité, sans compromettre la structure interconnectée. Cette évolution se fait toutefois au détriment de la porosité finale du monolithe.

Un suivi cinétique de l'imprégnation de l'alcool furfurylique a, par la suite, été réalisé afin de suivre l'évolution de la porosité du matériau au cours de l'imprégnation.

### **II-3) Etablissement d'une cinétique d'imprégnation**

#### **a) Protocole d'imprégnation**

Des échantillons de matériaux microcellulaires de même formulation, présentant une porosité de 80 %, ont été préparés suivant le protocole décrit précédemment. Afin de réaliser

une cinétique d'imprégnation, plusieurs de ces monolithes ont été placés simultanément dans l'enceinte. La phase vapeur est créée à partir de monomères à l'état liquide en quantité très supérieure à celle nécessaire pour saturer l'atmosphère en alcool (10 g de monomère dans un dessiccateur de 700 mL de volume utile). A l'issue de différentes durées d'imprégnation de la phase vapeur, l'enceinte est ouverte et certains monolithes en sont retirés. Ces derniers sont placés ensuite dans un four afin d'assurer la polymérisation de l'alcool alors que les autres monolithes sont maintenus dans l'enceinte où se poursuit l'imprégnation en phase vapeur.

Les quantités de catalyseur acide imprégné et de polyalcool formé sont déterminées par pesée et exprimées en gain massique par rapport au matériau initial pur et après imprégnation du catalyseur acide. L'effet de la durée de contact des monolithes avec la phase vapeur (de 0 à 23 heures) sur la quantité d'alcool déposée a été étudié par analyse gravimétrique et porosimétrie par intrusion de mercure.

***b) Résultats expérimentaux***

Les résultats de l'analyse gravimétrique et de la porosimétrie par intrusion de mercure sont reportés dans le **Tableau 32**.

**Tableau 32 : Caractérisations structurales des matériaux microcellulaires imprégnés de PAF**

| <i>Echantillon</i> | <i>m<sub>monolithe</sub><br/>initiale</i><br>(g) | <i>Gain<br/>massique<sup>a</sup></i><br>(% <sub>APTS</sub> ) | <i>Durée<br/>imprégnation AF</i><br>(h) | <i>Gain<br/>massique<sup>a</sup></i><br>(% <sub>PAF</sub> ) | <i>Porosité<br/>mesurée<sup>b</sup></i><br>(%) | <i>ϕ<sub>pores</sub><sup>b</sup></i><br>(nm) |
|--------------------|--|--|---|---|--|--|
| PS12               | 0,3420   | 6,8  | 0                                       | 0,0   | 80   | --   |
| PS-PAF1            | 0,5876   | 7,1  | 2                                       | 1,5   | 76   | 682  |
| PS-PAF2            | 0,6059   | 6,9  | 5                                       | 6,8   | 77   | 606  |
| PS-PAF3            | 0,5696   | 6,9  | 8                                       | 18,7  | 72   | 682  |
| PS-PAF4            | 0,5061   | 7,2  | 23                                      | 72,6  | 51   | 682  |

Emulsions à base styrène/DVB (50/50 molaire) ; porosité attendue : 80 %

$\phi_{pores}$  = diamètre des pores au maximum du pic de distribution

<sup>a</sup> : déterminé par pesée : (masse après imprégnation-masse avant imprégnation)/masse avant imprégnation

<sup>b</sup> : déterminé par porosimétrie par intrusion de mercure

Les résultats de l'étude gravimétrique des échantillons après imprégnation par l'alcool confirment les résultats de l'étude préliminaire : une augmentation progressive de la quantité de polyalcool est obtenue ainsi qu'une diminution de la porosité des monolithes avec la durée

d'imprégnation du monomère (**Tableau 32**). En d'autres termes, plus l'imprégnation est longue, plus la quantité d'alcool déposée est importante, donc plus il y aura de PAF dans le matériau, limitant ainsi le volume poreux.

La distribution en taille des pores reste relativement étroite tout au long de la cinétique et se révèle indépendante de la durée d'imprégnation. Cette observation semblerait indiquer que le dépôt du monomère se fait préférentiellement au niveau des « murs » des cellules, sur des surfaces planes, et très peu, voire pas du tout, au niveau de la circonférence des pores.

L'imprégnation de l'alcool furfurylique et sa polymérisation ultérieure confèrent aux échantillons une coloration noire. Des coupes transversales des différents échantillons ont mis en évidence un gradient de coloration au sein de la structure : au fur et à mesure que la durée d'imprégnation augmente, la périphérie prend une coloration de plus en plus noire, alors que le cœur varie du blanc au gris avec une intensité de la couleur croissante vers la périphérie des monolithes (**Figure 92**).



**Figure 92 : Aspect visuel des matériaux après imprégnation et polymérisation de l'alcool furfurylique**

La coloration des monolithes est due à la présence de conjugaison au sein des chaînes polymère, l'intensité de la couleur étant fonction du degré de conjugaison<sup>[214]</sup>. En conséquence, l'absence de coloration n'induit pas nécessairement l'absence de alcool polyfurfurylique mais elle peut être due à la présence de chaînes de PAF non conjuguées. L'étude de la coloration des monolithes ne peut donc être considérée comme une méthode fiable de caractérisation de la pénétration des molécules d'alcool furfurylique. Toutefois, la porosité des matériaux utilisés (80 %) peut constituer un paramètre limitant quant à la pénétration des monomères en phase vapeur.

Par la suite, une série d'études cinétiques a été menée afin d'optimiser différents paramètres expérimentaux susceptibles d'affecter la qualité de l'imprégnation du polyHIPE

par l'alcool furfurylique (concentration et durée d'imprégnation de la solution d'APTS, concentration en alcool de la phase vapeur).

#### **II-4) Influence des paramètres expérimentaux**

Afin de favoriser l'accessibilité de l'alcool à l'intérieur des monolithes, nous avons décidé d'utiliser des blocs « supports » de plus haute porosité (90 %). Des polyHIPEs à porosité plus élevée (~ 95-98 %) peuvent être aisément obtenus, mais conduisent généralement à des matériaux très friables du fait de la faible quantité de matière les composant. Par conséquent, nous avons privilégié des monolithes de porosité limitée à 90 % plus aisés à manipuler.

##### **a) Rôle de l'acide *p*-toluène sulfonique**

Une étude rapide a été réalisée en plaçant dans une atmosphère d'alcool furfurylique des matériaux n'ayant pas subi le traitement à l'acide.

L'analyse visuelle des échantillons après dépôt de l'alcool furfurylique en phase vapeur permet d'envisager le rôle de l'acide dans le processus d'imprégnation de l'alcool. Les matériaux n'ayant pas été imprégnés de catalyseur acide présentent une coloration parfaitement blanche, équivalente à celle de la matrice polystyrène de départ (**Figure 93**).



**Figure 93 : Aspect des matériaux dépourvus d'APTS en fonction de la durée d'imprégnation de la phase vapeur**

Toutefois, comme précisé précédemment, la coloration ne peut être considérée comme un paramètre caractéristique de la présence de PAF dans le matériau. Aussi, une étude gravimétrique et par porosimétrie par intrusion de mercure a été réalisée ; les résultats sont reportés dans le **Tableau 33**.



**Tableau 33 : Caractérisations structurales des matériaux sans imprégnation d'APTS**

| Echantillon    | $m_{monolithe}$<br>(g) | Gain  | Durée                  | Gain   | Porosité                    | $\phi_{pores}^b$<br>(nm) |
|----------------|------------------------|---|------------------------|--|-----------------------------|--------------------------|
|                |                        | massique <sup>a</sup><br>(% <sub>APTS</sub> ) | imprégnation AF<br>(h) | massique <sup>a</sup><br>(% <sub>PAF</sub> ) | mesurée <sup>b</sup><br>(%) |                          |
| PS13           | 0,2735                 | --  | --                     | --   | 88                          | 342;1095                 |
| PS-PAF5        | 0,2775                 | 0   | 2                      | 0,1  | 88                          | 342;975                  |
| PS-PAF6        | 0,2737                 | 0   | 5                      | 0,4  | 88                          | 340;1095                 |
| <b>PS-PAF7</b> | 0,2688                 | 0   | 8                      | 0,3  | 90                          | 302;1150                 |

Emulsions à base styrène/DVB (50/50 molaire) ; porosité attendue : 90 %

$\phi_{pores}$  = diamètre des pores au maximum du(des) pic(s) de distribution

<sup>a</sup> : déterminé par pesée : (masse après imprégnation-masse avant imprégnation)/masse avant imprégnation

<sup>b</sup> : déterminé par porosimétrie par intrusion de mercure

En l'absence de dépôt d'acide *p*-toluène sulfonique, la quantité d'alcool, et par suite de PAF, imprégnée à l'intérieur de la structure poreuse est parfaitement négligeable, quelle que soit la durée de présence des blocs au sein de la phase vapeur. Ceci se traduit par des variations négligeables au niveau des tailles de pores et de la porosité des matériaux après imprégnation.

L'action catalytique de l'APTS est ainsi mise en évidence. Elle favorise la polymérisation du monomère à la surface du polyHIPE et donc l'incorporation de PAF. Outre l'action catalytique, l'APTS pourrait aussi avoir un effet d'aide à l'adsorption. En l'absence d'APTS, les molécules d'alcool furfurylique rencontrent des difficultés pour s'adsorber sur la paroi des cellules de la structure poreuse. Le chauffage ultérieur à 80 °C assurant la polymérisation de l'alcool peut éventuellement induire un phénomène d'évaporation des molécules d'alcool faiblement adsorbées, les remettant en phase vapeur. L'alcool se trouve alors extrait du matériau, d'où l'absence de modifications de la structure polyHIPE en termes de diamètres de pores et de porosité.

### **b) Influence de la concentration en catalyseur**

La concentration en APTS, catalyseur de polymérisation, employée dans la littérature varie assez largement d'un auteur à l'autre<sup>[219,221,225]</sup>. Pour notre part, nous nous sommes basés sur les travaux de Alvarez et coll. ([APTS]=20 g.L<sup>-1</sup> ou 0,1 mol.L<sup>-1</sup> dans l'éthanol) ayant comme objet l'utilisation d'une matrice poreuse polystyrène.

La quantité d'alcool furfurylique employée pour créer la phase vapeur a été conservée constante entre les différentes études. Une grande quantité d'alcool (10 g pour un dessiccateur de 700 mL de volume utile) a été utilisée afin d'obtenir une saturation de l'atmosphère en monomère.

Nous avons étudié l'évolution de l'imprégnation de l'alcool furfurylique au sein de la matrice poly(styrène-*co*-DVB) lorsque la concentration en catalyseur acide varie de 20 à 5 g.L<sup>-1</sup> (0,1 à 0,025 M).

*α) Analyse gravimétrique*

La pesée des matériaux avant et après imprégnation par la solution d'acide *p*-toluène sulfonique permet de déterminer la quantité de catalyseur imprégnée sur la matrice polystyrène. Les résultats d'analyse gravimétrique sont reportés dans le **Tableau 34** et le **Tableau 35**.

**Tableau 34 : Etude gravimétrique des matériaux microcellulaires PS-PAF après imprégnation par une solution d'APTS à 20 g.L<sup>-1</sup>**

| <i>Echantillon</i> | <i>m<sub>monolithe</sub></i><br>(g) | [APTS]<br>(g.L <sup>-1</sup> ) | <i>Gain</i><br><i>massique</i> <sup>a</sup><br>(% <sub>APTS</sub> ) | <i>Durée imprégnation</i><br><i>AF (h)</i> | <i>Gain</i><br><i>massique</i> <sup>a</sup><br>(% <sub>PAF</sub> ) |
|--------------------|-------------------------------------|--------------------------------|---|--|--|
| PS14               | 0,2775                              | 20                             | --  | --   | --   |
| PS-PAF8            | 0,2483                              |                                | 17,8  | 0  | 0,0  |
| PS-PAF9            | 0,2589                              |                                | 17,8  | 0,5  | 0,7  |
| PS-PAF10           | 0,2554                              |                                | 18,1  | 1  | 2,3  |
| PS-PAF11           | 0,2600                              |                                | 17,5  | 2  | 6,9  |
| PS-PAF12           | 0,2637                              |                                | 17,9  | 5  | 26,0   |
| PS-PAF13           | 0,2421                              |                                | 18,1  | 8  | 53,0   |
| PS-PAF14           | 0,2336                              |                                | 17,5  | 24   | 249,2  |

Emulsions à base styrène/DVB (50/50 molaire) ; porosité attendue : 90 %

<sup>a</sup> : déterminé par pesée : (masse après imprégnation-masse avant imprégnation)/masse avant imprégnation

**Tableau 35 : Etude gravimétrique des matériaux microcellulaires PS-PAF après imprégnation par une solution d'APTS à 5 g.L<sup>-1</sup>**

| <i>Echantillon</i> | <i>m<sub>monolithe</sub></i><br>(g) | [APTS]<br>(g.L <sup>-1</sup> ) | <i>Gain<br/>massique<sup>a</sup></i><br>(% <sub>APTS</sub> ) | <i>Durée imprégnation<br/>AF (h)</i> | <i>Gain<br/>massique<sup>a</sup></i><br>(% <sub>PAF</sub> ) |
|--------------------|-------------------------------------|--------------------------------|--|--------------------------------------|---|
| PS14               | 0,2775                              |                                | --   | --                                   | --  |
| PS-PAF15           | 0,2686                              |                                | 4,2  | 0                                    | 0,0   |
| PS-PAF16           | 0,2788                              |                                | 4,2  | 0,5                                  | 0,3   |
| PS-PAF17           | 0,2520                              | 5                              | 4,8  | 2                                    | 7,3   |
| PS-PAF18           | 0,2343                              |                                | 4,6  | 5                                    | 30,7  |
| PS-PAF19           | 0,2596                              |                                | 4,5  | 8                                    | 58,1  |
| PS-PAF20           | 0,2679                              |                                | 4,5  | 24                                   | 188,3   |

Emulsions à base styrène/DVB (50/50 molaire) ; porosité attendue : 90 %

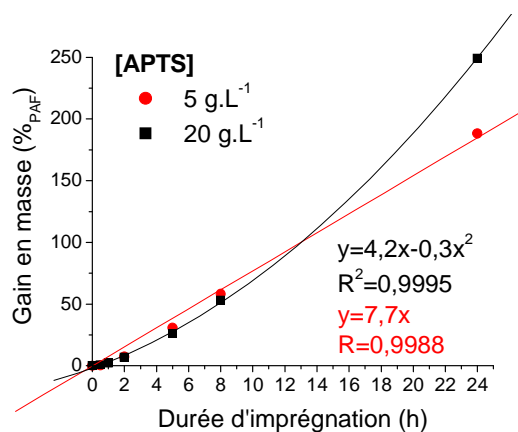
<sup>a</sup> : déterminé par pesée : (masse après imprégnation-masse avant imprégnation)/masse avant imprégnation

La première remarque que l'on peut effectuer est que la quantité d'APTS imprégnée est parfaitement reproductible d'un échantillon à l'autre, à condition que la concentration de la solution d'acide employée pour l'imprégnation reste constante : %<sub>APTS</sub>~18 % avec [APTS]=20 g.L<sup>-1</sup> (**Tableau 34**) et %<sub>APTS</sub>~5 % avec [APTS]=5 g.L<sup>-1</sup> (**Tableau 35**).

Dès lors, les variations éventuelles de la quantité de PAF incorporée seront directement liées à la durée d'imprégnation.

L'évolution de la proportion de PAF incorporée en fonction de la durée d'imprégnation et de la concentration initiale en acide *p*-toluène sulfonique est reportée sur la **Figure 94**. Conformément à ce qui a été observé au cours de l'étude préliminaire, la quantité de polyalcool déposé à la surface de la matrice poreuse polystyrène augmente avec la durée d'imprégnation.

Les cinétiques d'imprégnation sont sensiblement équivalentes jusqu'à une durée de 8 h. Au-delà, une distinction s'effectue suivant la concentration de la solution de catalyseur employée : le gain de masse dû à l'incorporation de PAF passe de 190 à 250 % lorsque la concentration de la solution d'APTS augmente de 5 à 20 g.L<sup>-1</sup>.



**Figure 94 : Influence de la concentration en APTS sur l'imprégnation de l'alcool furfurylique**

*β) Analyse de la structure poreuse*

La structure poreuse des matériaux PS imprégnés a été étudiée par porosimétrie par intrusion de mercure et adsorption d'azote (**Tableau 36** et **Tableau 37**).

**Tableau 36 : Caractérisation structurale de matériaux microcellulaires PS-PAF après imprégnation d'une solution d'APTS à 20 g.L<sup>-1</sup>**

| Echantillon | [APTS]<br>(g.L <sup>-1</sup> ) | Porosité<br>mesurée <sup>b</sup><br>(%) | Surface<br>spécifique <sup>c</sup><br>(m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) | Φ <sub>mésopores</sub> <sup>c</sup><br>(nm) |
|-------------|--------------------------------|---|--|---|
| PS14        | 20                             | 90                                      | 23   | 7   |
| PS-PAF8     |                                | 87                                      | 19   | 7   |
| PS-PAF9     |                                | 87                                      | 19   | 7   |
| PS-PAF10    |                                | 87                                      | 17   | 7   |
| PS-PAF11    |                                | 87                                      | 19   | 7   |
| PS-PAF12    |                                | 85                                      | 15   | 7   |
| PS-PAF13    |                                | 84                                      | 11   | 7   |
| PS-PAF14    |                                | 72                                      | 3  | 6   |

Emulsions à base styrène/DVB (50/50 molaire) ; porosité attendue : 90 %

<sup>b</sup> : déterminé par porosimétrie par intrusion de mercure

<sup>c</sup> : déterminé par adsorption d'azote

**Tableau 37 : Caractérisation structurale de matériaux microcellulaires PS-PAF après imprégnation d'une solution d'APTS à 5 g.L<sup>-1</sup>**

| <i>Echantillon</i> | <i>[APTS]</i><br>(g.L <sup>-1</sup> ) | <i>Porosité</i><br><i>mesurée<sup>b</sup></i><br>(%) | <i>Surface</i><br><i>spécifique<sup>c</sup></i><br>(m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) | $\phi_{\text{mésopores}}^c$<br>(nm) |
|--------------------|---------------------------------------|--|---|-------------------------------------|
| PS14               |                                       | 90   | 23  | 7                                   |
| PS-PAF15           |                                       | 88   | 19  | 8                                   |
| PS-PAF16           |                                       | 88   | 34  | 7                                   |
| PS-PAF17           | 5                                     | 89   | 20  | 7                                   |
| PS-PAF18           |                                       | 86   | 14  | 6                                   |
| PS-PAF19           |                                       | 84   | 13  | 6                                   |
| PS-PAF20           |                                       | 71   | 7   | 6                                   |

Emulsions à base styrène/DVB (50/50 molaire) ; porosité attendue : 90 %

<sup>b</sup> : déterminé par porosimétrie par intrusion de mercure

<sup>c</sup> : déterminé par adsorption d'azote

L'introduction du catalyseur induit une légère modification des diamètres des pores et une diminution de la porosité (**PS-PAF8** et **PS-PAF15**) en comparaison avec la matrice **PS14**. Comme les molécules d'alcool furfurylique, celles d'acide se déposent à la surface de la matrice polystyrène, contribuant à augmenter légèrement l'épaisseur des parois cellulaires et donc à diminuer le volume poreux du matériau. La distribution des pores reste bimodale mais tend à se resserrer par rapport à celle de la matrice **PS14** sans APTS (**Figure 96**).

L'incorporation du polyalcool se traduit par une décroissance de la porosité du matériau d'autant plus marquée que la durée d'imprégnation augmente, et ce quelle que soit la concentration de la solution d'APTS utilisée (**Tableau 36**, **Tableau 37** et **Figure 95**).

Entre 0 et 1 h, l'augmentation de la proportion de PAF n'engendre pas de modification notable de la structure poreuse (porosité et diamètre de pores). Au-delà, la porosité de l'échantillon tend à diminuer et la distribution des diamètres de pores à passer d'une bimodalité à un massif plus complexe, caractérisé par la diminution des deux précédents « signaux » et l'apparition d'une troisième famille de pores de taille intermédiaire. Au bout de 24 h d'imprégnation, seule cette dernière famille subsiste et correspond à des diamètres de pores équivalents, que la solution d'APTS employée soit à 5 ou 20 g.L<sup>-1</sup> (**Figure 96**).

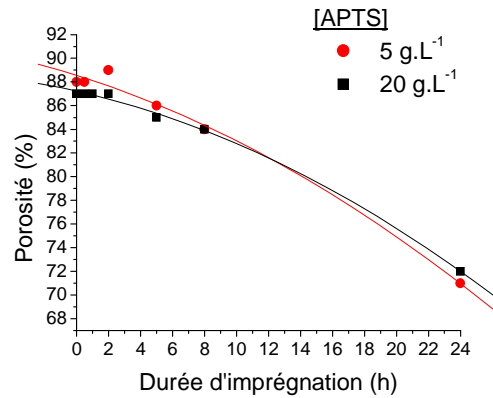


Figure 95 : Influence de la concentration en APTS sur la porosité finale du matériau

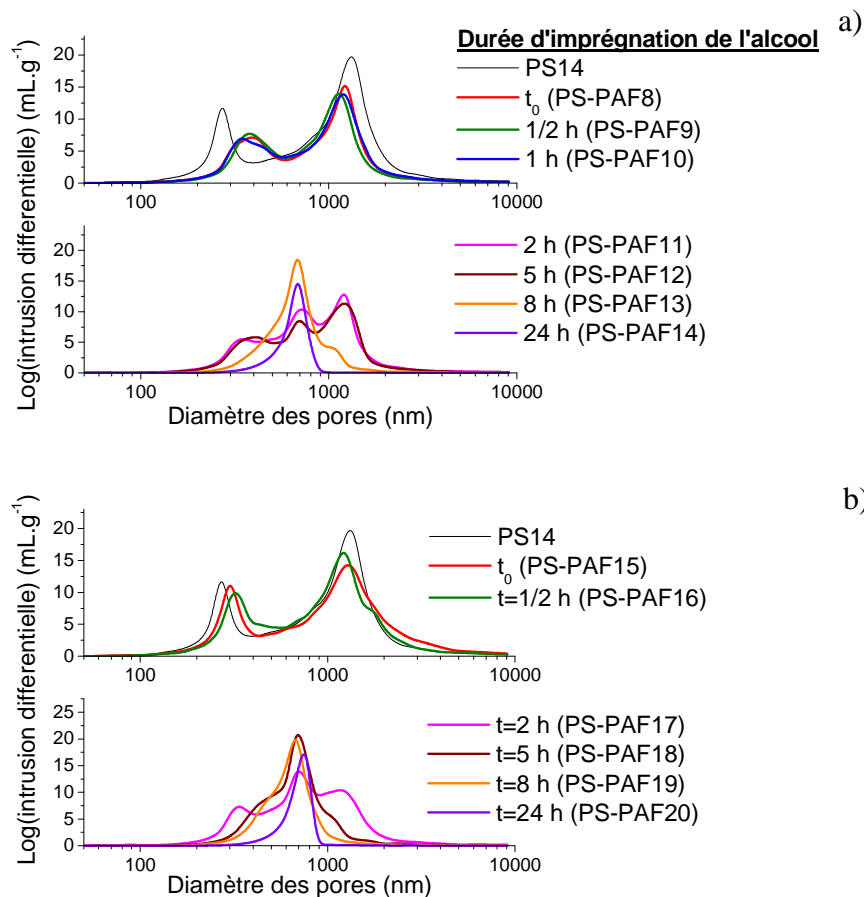


Figure 96 : Distribution des diamètres de pores, déterminée par intrusion de mercure, avec la durée d'imprégnation de l'alcool : a) [APTS]=20 g.L<sup>-1</sup> ; b) [APTS]=5 g.L<sup>-1</sup>

Pour rappel, le diamètre des pores au cours de l'imprégnation de matériau à 80 % de porosité n'était pas modifié par la durée d'imprégnation. Cette évolution avait alors été attribuée au dépôt préférentiel des molécules d'alcool sur les surfaces planes qui sont plus grandes que dans le cas de matériaux à 90 % de porosité. Dans ce dernier cas, l'augmentation

de l'épaisseur du film de PAF doit favoriser la diminution des diamètres de pores, voire leur obturation.

### *χ) Conclusion*

La concentration de la solution d'acide *p*-toluène sulfonique n'a que très peu d'influence sur la cinétique d'imprégnation de l'alcool. En conséquence, l'utilisation de solutions d'acide à faible concentration apparaît être suffisante : d'une part, cela limite la quantité de catalyseur acide nécessaire et, d'autre part, la perte de porosité due à l'APTS étant faible, l'alcool devrait pénétrer plus facilement, et potentiellement plus profondément, au sein de la structure poreuse.

L'étude cinétique a également montré que l'imprégnation de l'alcool engendrait une décroissance de la porosité liée probablement à l'augmentation de l'épaisseur de la couche de PAF, décroissance qui s'avère toutefois assez lente, du moins jusqu'à 8 heures (porosité~84 %).

### *c) Influence de la durée d'imprégnation de l'APTS*

L'étude précédente a démontré qu'une concentration en APTS de 5 g.L<sup>-1</sup> était suffisante pour catalyser correctement la polymérisation de l'alcool furfurylique. Toutefois, nous avons considéré pour la présente étude une solution à 20 g.L<sup>-1</sup> d'APTS (0,1 M), conformément à l'étude d'Alvarez et coll.<sup>[219]</sup>.

Nous avons déterminé par pesée la quantité de catalyseur acide déposée sur la matrice polystyrène en fonction de la durée de contact entre les échantillons et la solution d'APTS. Pour chaque durée d'imprégnation, 4 échantillons ont été imprégnés dans les mêmes conditions afin de vérifier la reproductibilité de la méthode (**Tableau 38**).

**Tableau 38 : Etude gravimétrique des matériaux imprégnés d'APTS**

| <i>Echantillon</i> | <i>Durée d'imprégnation<br/>APTS (h)</i> | <i>Gain<br/>massique<sup>a</sup><br/>(%<sub>APTS</sub>)</i> |
|--------------------|--|---|
| PS-PAF21           | 2  | 21,7  |
| PS-PAF22           |  | 20,8  |
| PS-PAF23           |  | 19,8  |
| PS-PAF24           |  | 20,6  |

| <i>Echantillon</i> | <i>Durée d'imprégnation<br/>APTS (h)</i> | <i>Gain<br/>massique<sup>a</sup><br/>(%<sub>APTS</sub>)</i> |
|--------------------|--|---|
| PS-PAF25           | 24                                       | 17,8  |
| PS-PAF26           |  | 17,5  |
| PS-PAF27           |  | 17,9  |
| PS-PAF28           |  | 18,1  |

| <i>Echantillon</i> | <i>Durée d'imprégnation<br/>APTS (h)</i> | <i>Gain<br/>massique<sup>a</sup><br/>(%<sub>APTS</sub>)</i> |
|--------------------|--|---|
| PS-PAF29           | 72                                       | 17,8  |
| PS-PAF30           |  | 18,4  |
| PS-PAF31           |  | 18,7  |
| PS-PAF32           |  | 19,2  |

Emulsions à base styrène/DVB (50/50 molaire) ; porosité attendue : 90 %

<sup>a</sup> : déterminé par pesée : (masse après imprégnation-masse avant imprégnation)/masse avant imprégnation

L'étude des résultats gravimétriques reportés dans le **Tableau 38** a ainsi mis en évidence que la quantité d'APTS est la même, quelle que soit la durée d'imprégnation : après 2, 24 ou 72 heures, le taux d'acide imprégné est de 18-20 %. Ces résultats indiquent que la quantité maximale de catalyseur incorporable est atteinte au bout de 2 heures de contact entre le matériau poreux et la solution d'acide. La vitesse de diffusion de la solution au sein du matériau est donc élevée.



Une confirmation de cette diffusion rapide est obtenue aisément en observant le comportement des blocs de polyHIPEs dans la solution alcoolique d'acide. Le délai de contact entre la phase liquide et le solide avant la précipitation du matériau gorgé de solvant est relativement court, de l'ordre de 10-15 minutes.

***d) Conclusion quant à l'effet des paramètres expérimentaux***

L'étude préliminaire a démontré la possibilité d'élaborer des matériaux microcellulaires polystyrène recouvert d'une couche de alcool polyfurfurylique par dépôt en phase vapeur du monomère correspondant. Ces matériaux ont présentés un potentiel très intéressant notamment en terme de tenue mécanique.

Une série d'études cinétiques a permis de déterminer les paramètres importants et de définir les conditions optimales en vue de la transposition de cette méthodologie pour le renfort des filtres à structure type polyHIPE. Il en découle les conclusions suivantes :

La diffusion de la solution de catalyseur a montré une diffusion très rapide permettant de limiter la durée d'imprégnation des matériaux microcellulaires à 2 heures ;

A l'exception d'une durée d'imprégnation de l'alcool de 24 heures, aucune modification notable de la structure poreuse et de la quantité de PAF incorporée n'a été apportée par l'emploi d'une grande quantité de catalyseur (20 g.L<sup>-1</sup>). En conséquence, l'utilisation d'une solution d'APTS à 5 g.L<sup>-1</sup> apparaît suffisante pour permettre la formation de la couche de polyalcool.

**II-5) Caractérisation de la couche de polyalcool**

Les monolithes prennent une coloration de plus en plus soutenue à mesure que la durée d'imprégnation augmente. Toutefois, comme nous l'avons déjà précisé au paragraphe **II-3)b**), l'absence de coloration ne peut être utilisée comme indice de la non pénétration de l'alcool au sein de la structure mais peut résulter d'une non-conjugaison des chaînes de PAF.

Nous avons par conséquent cherché à étudier plus précisément cette couche de polyalcool, en termes d'épaisseur et d'homogénéité. Pour cela, les matériaux **PS-PAF15** à **PS-PAF20** ont été pris en considération car correspondant aux monolithes obtenus suivant les conditions optimales d'imprégnation du catalyseur acide définies précédemment : imprégnation avec une solution d'APTS à 5 g.L<sup>-1</sup> pendant 2 heures.

**a) Variation de l'épaisseur de la couche avec la durée d'imprégnation**

Si l'on suppose une surface parallélépipédique, l'épaisseur de la couche de polyalcool se déduit de son volume et de sa surface (19).

$$(19) e_{PAF} = \frac{V_{couche}}{S}$$

La surface  $S$  est déterminée à partir de la surface spécifique déterminée par adsorption d'azote et de la masse du matériau après imprégnation ( $m_{PS-PAF}$ ). Le volume de la couche est relié à sa masse volumique ( $\rho_{PAF}$ ) et à la masse d'alcool polyfurfurylique la constituant ( $m_{PAF}$ ). En conséquence l'équation peut (19) s'écrire sous la forme (20) :

$$(20) e_{PAF} = \frac{m_{PAF}}{\rho_{PAF} \cdot (S_{BET} \cdot m_{PS-PAF})}$$

La masse volumique du polyalcool a été déterminée par pycnométrie à partir d'une polymérisation en masse du monomère dans des conditions analogues à celles employées pour les cinétiques (chauffage à 80 °C pendant 10 heures). Une masse volumique de 1,258 g.cm<sup>-3</sup> a ainsi été obtenue.

L'épaisseur de la couche d'alcool furfurylique déposée sur la surface polystyrène des monolithes a été évaluée à partir des mesures de surfaces spécifiques obtenues par adsorption d'azote (Tableau 39).

**Tableau 39 : Caractéristiques structurales des matériaux microcellulaires utilisés pour l'étude de la couche d'alcool polyfurfurylique.**

| Echantillon | Durée                  | $m_{PS-PAF}$<br>(g) | $m_{PAF}$<br>(g) | Gain   | Porosité                    | Surface   | $e_{PAF}^d$<br>(nm) |
|-------------|------------------------|---------------------|------------------|--|-----------------------------|---|---------------------|
|             | imprégnation<br>AF (h) |                     |                  | massique <sup>a</sup><br>(% <sub>PAF</sub> ) | mesurée <sup>b</sup><br>(%) | spécifique <sup>c</sup><br>(m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) |                     |
| PS14        | --                     | 0,2775              | --               | --   | 90                          | 23  | 0                   |
| PS-PAF15    | 0                      | 0,2686              | 0                | 0,0  | 88                          | 19  | 0                   |
| PS-PAF16    | 0,5                    | 0,2914              | 0,0008           | 0,3  | 88                          | 34  | 0,1                 |
| PS-PAF17    | 2                      | 0,2834              | 0,0193           | 7,3  | 89                          | 20  | 2,7                 |
| PS-PAF18    | 5                      | 0,3203              | 0,0752           | 30,7   | 86                          | 14  | 13,3                |
| PS-PAF19    | 8                      | 0,4290              | 0,1577           | 58,1   | 84                          | 13  | 22,5                |
| PS-PAF20    | 24                     | 0,8073              | 0,5273           | 188,3  | 71                          | 7   | 74,2                |

Emulsions à base styrène/DVB (50/50 molaire) ; porosité attendue : 90 %

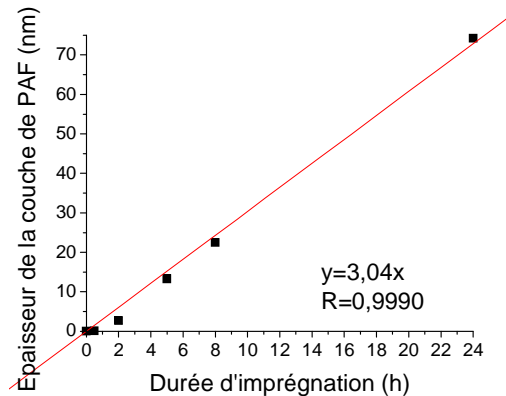
<sup>a</sup> : déterminé par pesée : (masse après imprégnation-masse avant imprégnation)/masse avant imprégnation

<sup>b</sup> : déterminé par porosimétrie par intrusion de mercure

<sup>c</sup> : déterminé par adsorption d'azote

<sup>d</sup> : épaisseur de la couche de polyalcool, déterminée par calcul (20)

Le calcul de l'épaisseur de la couche de PAF formée montre que cette dernière varie linéairement en fonction de la durée de contact du monolithe avec les vapeurs d'alcool (Figure 97).



**Figure 97 : Variation de l'épaisseur de la couche de PAF formée en fonction de la durée d'imprégnation de l'alcool furfurylique**

Toutefois, comme pour la coloration des échantillons, les calculs de l'épaisseur de la couche ne renseignent en rien sur l'homogénéité de la couche au sein d'un même monolithe. En effet, la structure poreuse de type polyHIPE très tortueuse peut induire une pénétration plus ou moins difficile des monomères à l'intérieur de la structure. Afin de s'assurer de l'homogénéité de la couche, une étude par porosimétrie par intrusion de mercure a été réalisée afin de déterminer la porosité en différents points de l'échantillon.

#### **b) Etude de l'homogénéité de la couche de PAF**

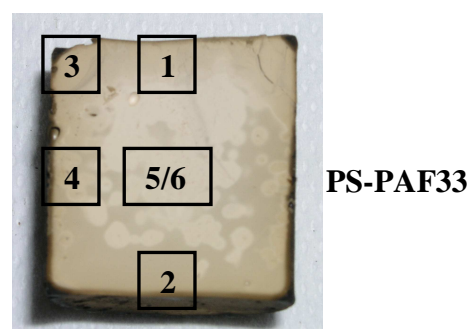
Afin de réaliser plusieurs prélèvements localisés dans le matériau, l'étude a été réalisée sur un monolithe de géométrie cylindrique mais avec des dimensions plus importantes (hauteur = 29 mm, diamètre = 26 mm) que celles des matériaux ayant servi pour les études cinétiques (hauteur = 17 mm, diamètre = 9 mm). Par ailleurs, cette étude a été uniquement menée sur un matériau pour lequel la durée d'imprégnation en phase vapeur est de 24 heures. En effet, la variation de porosité par rapport au matériau non imprégné est alors beaucoup plus importante ; les variations de porosité que l'on pourra éventuellement observer entre les différents prélèvements seront alors plus significatives.

Les analyses gravimétriques du monolithe **PS-PAF33** après imprégnation par la solution de catalyseur et après imprégnation en phase vapeur ont montré des gains en masse

dus à l'APTS et au PAF de 2,0 % et 35,7 % respectivement. Ces valeurs sont très inférieures à celles obtenues au cours de la cinétique pour une même durée d'imprégnation de 24 heures (**Tableau 35**).

La différence observée au niveau de la quantité de PAF incorporée peut être due à la méthode employée pour réaliser la cinétique. Les monolithes placés dans l'enceinte en phase vapeur en sont retirés après différentes durées d'imprégnation. L'enceinte fermée, l'atmosphère est saturée en monomères du fait du grand excès d'alcool furfurylique utilisé. A chaque ouverture de l'enceinte pour récupérer un monolithe, la composition de l'atmosphère varie : de l'air peut alors s'introduire dans l'enceinte, diminuant la concentration en monomère en phase vapeur. Pendant la période où l'enceinte est à nouveau fermée, du monomère liquide peut passer en phase vapeur afin de saturer à nouveau l'atmosphère, et ainsi de suite. Au final, au bout de 24 heures, la quantité de monomère passée en phase vapeur sera plus importante que dans le cas où l'enceinte est maintenue fermée pendant 24 heures en continu. En conséquence, la quantité de PAF incorporée après 24 heures d'étude cinétique sera plus importante et la porosité finale du monolithe plus faible.

La différence de la quantité de PAF incorporée par rapport à l'étude cinétique étant expliquée, une étude « géographique » de la porosité a été réalisée. La coupe transversale du monolithe montre une coloration noire en périphérie et grise, avec une intensité variable, à l'intérieure (**Figure 98**). Une telle coloration permet de confirmer la formation d'une couche de PAF dans l'ensemble du monolithe, mais ne fournit aucune information quant à l'homogénéité de cette couche.



**Figure 98 : Cliché d'un monolithe de PS imprégné de alcool polyfurfurylique et indexation des positions de prélèvement pour l'analyse par intrusion de mercure**

Les porosités mesurées en différents points de l'échantillon sont reportées dans le **Tableau 40**. L'analyse par intrusion de mercure révèle, comme attendue, une porosité du matériau plus faible que celle attendue (90 %). Par ailleurs, la distribution des diamètres de pores coïncide avec celle observée au cours de l'étude cinétique : une seule famille de pores est obtenue avec un diamètre de l'ordre de 600 nm (**Figure 96b**).

La porosité se révèle assez homogène en périphérie du monolithe (zones 1, 2, 3 et 4), la dispersion des valeurs restant limitée. La porosité au cœur du matériau s'avère légèrement plus faible (zones 5 et 6) ; la dispersion des valeurs reste tout de même relativement limitée.

**Tableau 40 : Caractérisations structurales en différents points du monolithe imprégné**

| <i>Zone de prélèvement</i> | <i>Position du prélèvement</i> | <i>Porosité mesurée<sup>b</sup> (%)</i> | $\phi_{pores}^b$<br><i>(nm)</i> |
|----------------------------|--------------------------------|---|---------------------------------|
| 1                          | Périphérie                     | 86                                      | 606                             |
| 2                          |                                | 83                                      | 606                             |
| 3                          |                                | 84                                      | 602                             |
| 4                          |                                | 81                                      | 606                             |
| 5                          | Cœur                           | 79                                      | 606                             |
| 6                          |                                | 80                                      | 619                             |

$\phi_{pores}^b$  = diamètre des pores au maximum du(des) pic(s) de distribution  
<sup>b</sup> : déterminé par porosimétrie par intrusion de mercure

Les valeurs de porosités relevées en périphérie sont en accord avec celles mesurées au cours de l'étude cinétique (**Tableau 35** et **Tableau 37**) pour une même quantité de PAF : la porosité de **PS-PAF18** était de 86 % pour un gain massique lié à l'incorporation de PAF de 31 % ; dans la présente étude, un gain de 36 % se traduit par une porosité en périphérie de l'ordre de 84 %. En conséquence, la perte de porosité observée peut être corrélée, comme au cours de l'étude cinétique, à l'épaisseur de la couche de PAF qui apparaîtrait alors relativement homogène en périphérie du matériau.

**Tableau 41 : Corrélation des données structurales obtenues en différents points en périphérie de l'échantillons PS-PAF33 avec celles obtenues au cours du suivi cinétique**

| <i>Echantillon</i> | <i>Gain<br/>massique<br/>(%<sub>PAF</sub>)</i> | <i>Porosité<br/>(%)</i> | $\phi_{pores}$<br>(nm) | <i>Surface<br/>spécifique<br/>(m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</i> | $\phi_{mésopores}$<br>(nm) |
|--------------------|--|-------------------------|------------------------|--|----------------------------|
| PS-PAF18           | 30,7   | 86                      | 682                    | 14   | 6                          |
| PS-PAF33           | 35,7   | ~84 <sup>a</sup>        | ~606 <sup>a</sup>      | ~10 <sup>a</sup>   | ~7 <sup>a</sup>            |
| PS-PAF19           | 58,1   | 84                      | 682                    | 13   | 6                          |

<sup>a</sup> : moyenne des valeurs obtenues pour quatre prélèvements en périphérie

La porosité à cœur, plus faible qu'en périphérie, ne permet pas de conclure quant à l'homogénéité de la couche de PAF à l'intérieur du monolithe. En effet, cette porosité plus faible peut être liée à une inhomogénéité de la porosité dans le matériau PS avant imprégnation. La perte de porosité liée au PAF ne peut donc pas être évaluée.

En l'état actuel des analyses, l'homogénéité de la couche d'alcool polyfurfurylique n'a pu être clairement établie.

L'étude préliminaire a montré que le revêtement d'une matrice PS microcellulaire par une couche de PAF permettait d'améliorer de façon sensible la rigidité du matériau. Nous avons voulu vérifier l'influence de la quantité de PAF, de l'épaisseur de la couche, sur la tenue mécanique des matériaux.

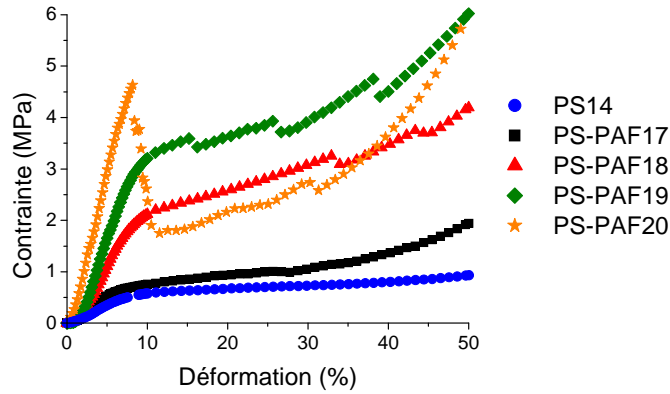
## **II-6) Analyse mécanique des matériaux microcellulaires imprégnés d'alcool polyfurfurylique**

### **a) Protocole expérimental**

Les échantillons ayant servi à la caractérisation mécanique ont été obtenus après imprégnation du polystyrène microcellulaire avec une solution d'APTS à 5 g.L<sup>-1</sup> pendant 2 h. Ils ont ensuite été placés dans une enceinte fermée dans laquelle a été créée une atmosphère d'alcool furfurylique par chauffage à 60°C. Nous avons fait varier la durée d'imprégnation de la phase vapeur de façon à étudier le comportement en compression des matériaux suivant la quantité de PAF incorporé (**Figure 99**).

**b) Résultats expérimentaux**

Le comportement mécanique des matériaux imprégnés a été étudié en compression. Les courbes de contrainte-déformation correspondantes sont reportées en **Figure 99**.



**Figure 99 : Evolution des courbes de contrainte-déformation des matériaux imprégnés**

La comparaison des courbes d'analyses mécaniques montre une augmentation de la pente de la partie élastique, donc une augmentation du module d'Young, et de la limite élastique avec l'allongement de la durée d'imprégnation de l'alcool (**Figure 99**). On peut également observer que l'augmentation de la proportion de PAF incorporé se traduit par une augmentation de la fragilité du bloc : les matériaux à forte quantité de PAF (**PS-PAF20**) présentent un comportement fragile, caractérisé par une chute brutale de la contrainte après la partie élastique.

Les modules d'Young des différents matériaux ont été déterminés et reportés dans le **Tableau 42**.  $E$  est calculé par moyenne des valeurs obtenues pour, au moins, 7 échantillons de même formulation ; l'écart-type sur cette moyenne a également été calculé.

**Tableau 42 : Caractéristiques structurales et mécaniques des monolithes PS imprégnés d'alcool polyfurfurylique**

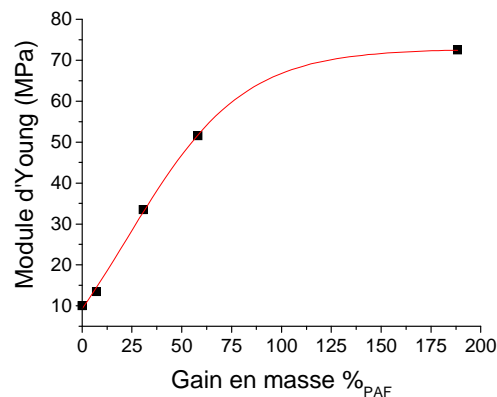
| <i>Echantillon</i> | <i>Durée<br/>imprégnation AF<br/>(h)</i> | <i>Gain<br/>massique<sup>a</sup><br/>(%<sub>PAF</sub>)</i> | <i>e<sub>PAF</sub><br/>(nm)</i> | <i>Porosité<br/>mesurée<sup>b</sup><br/>(%)</i> | <i>E<sub>c</sub><br/>(MPa)</i> | <i>Ecart-<br/>type</i> |
|--------------------|--|--|---------------------------------|---|--------------------------------|------------------------|
| PS14               | --                                       | --   | 0                               | 90  | 10,0                           | 2,5                    |
| PS-PAF17           | 2  | 7,3  | 2,7                             | 89  | 13,5                           | 3,5                    |
| PS-PAF 18          | 5  | 30,7   | 13,3                            | 86  | 33,5                           | 2,5                    |
| PS-PAF 19          | 8  | 58,1   | 22,5                            | 84  | 51,5                           | 6,5                    |
| PS-PAF 20          | 24                                       | 188,3  | 74,2                            | 71  | 72,5                           | 8,5                    |

Emulsions à base styrène/DVB (50/50 molaire) ; porosité attendue : 90 %

<sup>a</sup> : déterminé par pesée : (masse après imprégnation-masse avant imprégnation)/masse avant imprégnation

<sup>b</sup> : déterminé par porosimétrie par intrusion de mercure

Comme supposé à partir de l'allure des courbes de la **Figure 99**, le module d'Young, donc la rigidité du matériau, augmente avec la durée d'imprégnation. Des augmentations de facteurs 3, 5 et 7 de la valeur de  $E_c$  par rapport à **PS14** peuvent ainsi être obtenues en allongeant la durée d'imprégnation (**Figure 100**).



**Figure 100 : Evolution du module d'Young avec la quantité de poly(alcool furfurylique) incorporée**

Le module d'Young des matériaux croît lorsque la quantité de PAF incorporée augmente. Cette augmentation de rigidité ne peut être uniquement due à l'augmentation de la quantité de matière composant le matériau, donc à la diminution de porosité observée. En effet, un matériau poly(styrène-co-divinylbenzène) de porosité équivalente (**PS15**) présente



un module d'Young plus de deux fois inférieur à celui du matériau imprégné (**PS-PAF19**) :  $E_c=20,0$  et  $51,5$  MPa respectivement (**Tableau 43**).

**Tableau 43 : Comparaison structurale et mécanique de matériaux microcellulaires de même porosité imprégnés et non imprégnés**

| <i>Echantillon</i> | <i>%<sub>mas.</sub></i> | <i>Porosité</i> | $\phi_{pores}$ | <i>Surface</i>                              | $\phi_{mésopores}$ | $E_c$ | <i>Ecart-</i> |
|--------------------|-------------------------|-----------------|----------------|---|--------------------|-------|---------------|
|                    | <i>H<sub>2</sub>O</i>   | (%)             | (nm)           | <i>spécifique</i><br>( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) | (nm)               | (MPa) | <i>type</i>   |
| PS15               | 85                      | 83              | 477            | 15  | 7                  | 20,0  | 3,5           |
| PS-PAF19           | 90                      | 84              | 682            | 13  | 6                  | 51,5  | 6,5           |
| PS14               | 90                      | 90              | 270;1334       | 23  | 7                  | 10,0  | 2,5           |

En conséquence, le renforcement mécanique des matériaux imprégnés est du à la présence de la couche de PAF. L'augmentation du module par l'augmentation de la quantité de PAF n'est toutefois pas infini tend vers un plateau.

### **III-) CONCLUSION**

Le revêtement de la surface d'une matrice poreuse polystyrène a été réalisée avec succès par imprégnation de monomères alcool furfurylique à l'état de vapeur dont la polymérisation thermique est catalysée par de l'acide *para*-toluène sulfonique.

La durée de présence du matériau au sein de la phase vapeur constitue le paramètre prépondérant conditionnant la quantité de monomère disponible à l'origine de la couche de PAF. L'allongement de la durée d'imprégnation conduit à une augmentation de l'épaisseur de la couche se traduisant par une diminution de la porosité du matériau et un rétrécissement de la distribution des pores. L'homogénéité de cette épaisseur n'a pu être totalement établie.

L'augmentation de la proportion de PAF incorporée induit une augmentation de la rigidité et de la limite élastique des matériaux. Cette augmentation de rigidité semble également s'accompagner d'une augmentation de fragilité : à fort taux de PAF, le monolithe présente un comportement fragile. Comme avancé dans les paragraphe Généralités, la succession des hétérocycles conduit à une structure du polymère très rigide, probablement accrue par le degré de conjugaison au sein des chaînes polymères.

Dans le cadre de l'élaboration de filtres à particules, le rétrécissement de la distribution des pores à longue durée d'imprégnation de l'alcool constitue un point positif. L'homogénéité des diamètres ainsi produite permet de limiter les chemins préférentiels de passage des particules au travers du filtre. Par ailleurs, l'allongement de la durée d'imprégnation permet d'obtenir des matériaux plus résistants mais au détriment de la porosité et donc probablement de la perte de charge.

Un compromis entre efficacité/homogénéité/perte de charge/tenue mécanique semble pouvoir être obtenu pour des durées d'imprégnation de l'ordre de 8 heures : des matériaux à 85 % de porosité, de comportement élastique avec un module d'Young de l'ordre de 50 MPa peuvent ainsi être obtenus.

**CONCLUSION GENERALE**  
**ET**  
**PERSPECTIVES**



L'objectif de notre étude était de démontrer l'intérêt que peuvent représenter les matériaux polymères microcellulaires dans le cadre de la filtration de particules submicroniques.

La grande variété de filtres commerciaux permet de choisir le filtre le plus efficace pour une application donnée. Toutefois, les matériaux actuellement utilisés présentent tous une perte d'efficacité pour des particules de taille de l'ordre de la centaine de nanomètres.

La méthodologie de préparation des matériaux microcellulaires repose sur la possibilité d'élaborer des matériaux hautement poreux selon un protocole simple à mettre en place et potentiellement transposable à grande échelle. Par ailleurs, la porosité est générée à partir d'un large volume d'eau contribuant à limiter la quantité de produits chimiques nécessaire à la formation du matériau. Les composants de l'émulsion (monomères, tensioactifs) sont facilement accessibles et peu coûteux permettant ainsi d'envisager la production de filtres à faible coût. D'un point de vue structural, le contrôle possible de la structure poreuse devrait permettre d'élaborer des filtres spécifiques pour des applications données.

La problématique principale de ce sujet consistait à améliorer la tenue mécanique des monolithes microcellulaires par rapport aux formulations courantes à base de poly(styrène-*co*-divinylbenzène). Deux grands axes ont été envisagés.

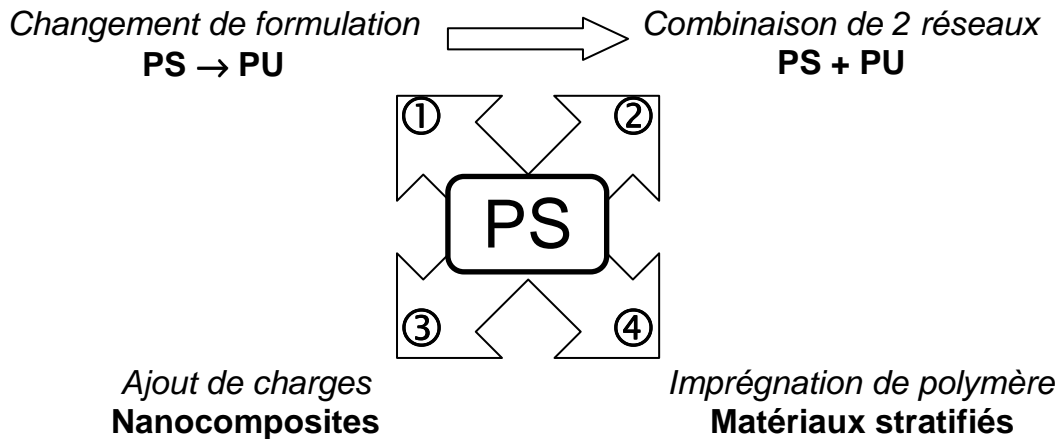
Le premier axe d'étude a porté sur l'amélioration de la tenue mécanique par un meilleur contrôle de la morphologie des matériaux. L'influence des conditions d'émulsification a ainsi été étudié par l'utilisation d'un système mécanique élaboré au Laboratoire et permettant de contrôler le cisaillement (en durée et en fréquence) à l'origine de la formation de l'émulsion inverse concentrée. L'augmentation de l'intensité et/ou de la durée du cisaillement des deux phases de l'émulsion conduit à la formation de gouttelettes de phase dispersée plus petites et donc à des diamètres de cellules plus faibles. Le diamètre des interconnexions, constituant les « unités » filtrantes, s'en trouve également diminué.

Cependant, un cisaillement trop intense conduit à un élargissement de la distribution des diamètres de pores pouvant être du à la formation de grosses gouttelettes de phase dispersée. Ces dernières peuvent être issues de la déstabilisation partielle de l'émulsion du fait d'un apport d'énergie au système trop important, comme cela a été décrit dans la littérature.

La diminution des diamètres des cellules et surtout des pores concourent très certainement à améliorer l'efficacité de filtration mais n'a pas montré d'influence particulière quant à la tenue mécanique des matériaux. Les variations du module d'Young enregistrées

apparaissent insuffisantes au regard de notre objectif d'amélioration de la tenue mécanique des matériaux microcellulaires.

Le deuxième axe d'étude a consisté à modifier les propriétés du polymère constituant les murs des cellules. Pour, cela, nous avons cherché des formulations permettant de former des émulsions inverses à forte proportion en phase aqueuse. De nouvelles architectures ont ainsi été développées afin d'accroître la rigidité des matériaux microcellulaires (**Figure 101**).



**Figure 101 : Voies envisagées en vue de l'amélioration de la tenue mécanique**

La première méthode correspond à la méthode la plus communément employée dans le cadre de la modification des propriétés des polymères, à savoir la modification de la formulation du matériau. Le polystyrène étant plutôt cassant, nous avons envisagé de le remplacer par un polymère plus souple : le polyuréthane (voie ①).

La grande élasticité du réseau polyuréthane formé, combinée avec la structure poreuse, a compromis la possibilité d'élaborer un matériau microcellulaire à formulation purement polyuréthane. Afin d'empêcher l'effondrement du monolithe, l'association d'un réseau PU avec un réseau PS en sein d'une architecture de type réseaux interpénétrés (IPN) a par la suite été considérée (voie ②). Dès lors, la stabilité dimensionnelle des matériaux est contrôlée par la proportion relative entre les deux réseaux : une fraction en PS d'au moins 60 %<sub>molaire</sub> est nécessaire afin de compenser la grande souplesse du PU.

L'incorporation d'une faible proportion de PU (20 % massique pour 80 % massique de PS) permet d'augmenter la rigidité du matériau, probablement du fait de l'entrelacement des réseaux. Cet effet peut être accentué en introduisant des liens covalents entre les deux réseaux interpénétrés : en fonction de la densité de ces liens, la rigidité du matériau peut être multipliée par 3, voire par 4, par rapport au matériau purement poly(styrène-co-

divinylbenzène). Cet accroissement de rigidité se traduit par une diminution des diamètres de pores sans altérer la porosité des monolithes.

Le renforcement des matériaux microcellulaires a également été considéré au travers de la dispersion au sein de la matrice microcellulaire de poly(styrène-*co*-divinylbenzène) de charges sous la forme de feuillets d'argile (voie ③). L'état de dispersion de ces feuillets, de préférence exfoliés, constitue le paramètre prépondérant quant à l'amélioration des propriétés. La meilleure dispersion est obtenue après modification chimique de l'argile et utilisation d'ultrasons.

La modification de l'argile est aisément obtenue par substitution des cations initialement présents dans l'argile par des cations organiques synthétisés spécialement à cet effet.

La bonne dispersion des feuillets d'argile au sein de la matrice polymère est conditionnée par la méthode employée. Les matériaux obtenus après dispersion de l'argile grâce à l'emploi des ultrasons se sont révélés être beaucoup plus rigides que ceux résultant d'une dispersion sous simple agitation magnétique dans lesquels les feuillets d'argile, bien qu'exfoliés, restent sous la forme d'agrégats.

L'incorporation du renfort argileux permet de moduler les propriétés mécaniques des matériaux formés. La rigidité et la limite élastique des matériaux sont ainsi fortement améliorées et peuvent être modulées en faisant varier la quantité de renfort incorporée. Il s'avère toutefois qu'une quantité trop importante d'argile est plus difficile à disperser complètement même par utilisation des ultrasons ; les agrégats résultants conduisent à une modification du comportement mécanique des nanocomposites microcellulaires qui deviennent plastiques lorsque la teneur massique en argile est supérieure à 5 %.

La structure des nanocomposites microcellulaires ainsi élaborés n'est pas altérée par l'introduction de l'argile. En conséquence, la structure poreuse (porosité, diamètres des pores) des matériaux nanocomposites microcellulaires est uniquement contrôlée par la fraction de phase aqueuse introduite et par les conditions d'émulsification.

Outre le renforcement au cœur de la matrice par l'ajout de charge, nous avons étudié la possibilité de recouvrir la matrice PS fragile par une couche de polymère plus résistant, d'alcool polyfurfurylique (voie ④).

Afin de former un tel polymère, nous avons privilégié la méthode de l'imprégnation en phase vapeur afin de s'affranchir d'éventuels problèmes de pénétration des monomères

liquides au sein de la structure poreuse très tortueuse. L'ajustement de la durée d'imprégnation permet de moduler la quantité d'alcool polyfurfurylique déposé. En l'état actuel des analyses, nous n'avons pu définir clairement l'état d'homogénéité de la couche polyfurfurylique déposée. La formation de ce revêtement s'accompagne d'une diminution de la porosité et d'un rétrécissement de la dispersion des diamètres de pores.

L'effet le plus notable de la formation d'une couche d'alcool polyfurfurylique concerne l'augmentation de la rigidité des monolithes avec l'épaisseur de la couche : le module d'Young et la limite élastique des matériaux imprégnés augmente avec la quantité d'alcool polyfurfurylique incorporée. Toutefois, la perte de porosité associée au dépôt nécessite de trouver un compromis entre une porosité suffisante pour limiter la perte de charge lors de la filtration et une rigidité élevée afin d'assurer une bonne intégrité et efficacité du filtre dans les conditions de filtration.

Nous avons montré la possibilité d'élaborer de nouvelles « architectures » microcellulaires de type polyHIPE présentant des propriétés mécaniques améliorées. Des essais de filtration de particules de carbone de 100 nm de diamètre ont été réalisés.

Les résultats des essais de filtration réalisés sur des matériaux interpénétrés PS-PU sont mitigés. Les mesures de perméabilité des différents matériaux élaborés (structure poreuse, rigidité, porosité, épaisseur du filtre variables) se sont révélées plutôt encourageantes. Dans la mesure où les matériaux n'ont pas une épaisseur trop importante (2 mm maximum), les valeurs de perméabilité sont équivalentes à celles obtenues pour les filtres commerciaux à très haute efficacité, ce qui laissait présager un grand intérêt de ces matériaux microcellulaires en tant que filtres à particules. Toutefois, les essais de filtration de particules submicroniques de carbone ont fortement tempéré ces premiers résultats : les filtres microcellulaires présentent une efficacité de filtration très limitée et tendent à se fragiliser dans les conditions de filtration du fait de la tortuosité de la structure microcellulaire.

Par ailleurs, le comportement très particulier en filtration semble indiquer une inhomogénéité de la structure poreuse à l'origine de l'existence de chemins préférentiels de passage des particules au travers du filtre qui influent très probablement sur son efficacité de filtration.

Enfin, l'emploi de formulations à base de polyuréthane conduit à des matériaux qui tendent à se déformer sous l'effet des conditions de filtration ; la souplesse apportée par le réseau de PU s'avère ici problématique.



La voie des nanocomposites permet de renforcer les matériaux sans en altérer la structure poreuse. L'utilisation de matériaux à fort taux d'argile semble préférable quant à l'élaboration de filtres en raison de rigidités élevées par rapport à la matrice sans argile. Ce renforcement reste toutefois conditionné par l'efficacité de la dispersion des feuillets d'argile au sein de la matrice. L'amélioration de la tenue mécanique pourrait être accrue en limitant la formation des agrégats de feuillets observés à fort taux d'argile.

A l'inverse, la méthode du revêtement par une couche d'alcool polyfurfurylique permet de générer un renfort plus homogène dans l'ensemble du matériau avec cependant le risque d'une réduction progressive de la structure poreuse au cours de la croissance de la couche. Une porosité plus faible risque d'induire une perte de charge plus élevée alors que l'homogénéisation des diamètres de pores devrait permettre de limiter les chemins préférentiels en filtration.

Le véritable intérêt de ces formulations ne sera révélé qu'au travers d'essais en filtration. La filtration des particules submicroniques repose sur un compromis perte de charge/efficacité de filtration/tenue mécanique. Aussi, il s'avèrera peut être plus avantageux de combiner plusieurs des voies de synthèse développées dans ce mémoire afin d'obtenir le filtre « optimum ».



# **PARTIE EXPERIMENTALE**



## **I-) INSTRUMENTATION**

### **I-1) Analyses structurales**

La porosimétrie par intrusion de mercure, menée sur un Autopore IV Micromeritics, permet de déterminer le volume poreux contenu à l'intérieur d'un échantillon et, le cas échéant, la taille des cellules et des pores assurant l'interconnexion.

L'échantillon dont on souhaite déterminer la porosité est placé dans un pénétrromètre, c'est-à-dire une cellule de mesure en verre liée à un capillaire recouvert d'un revêtement conducteur et fermé à l'autre extrémité par une « capsule » métallique. La cellule de mesure est ensuite remplie de mercure. En réalisant un contact électrique entre les deux parties conductrices du pénétrromètre (capsule et revêtement de la tige), le mercure contenu dans le capillaire et le revêtement de ce dernier crée une capacité donnant une mesure proportionnelle à la quantité de mercure à l'intérieur du capillaire. Une rampe de pression est appliquée de sorte à favoriser la pénétration du mercure dans les pores de plus en plus petits entraînant une diminution du niveau de mercure dans le capillaire se traduisant par une variation de la capacité. Une distribution des diamètres de pores peut être obtenue à partir des variations de volume d'intrusion pour une pression donnée.

La microscopie électronique à balayage a été réalisée sur un Jeol JSM 5200. Les échantillons à analyser sont déposés sur un plot en cuivre puis métalliser : une fine couche d'or est déposée à la surface du matériau.

A partir de ces clichés, nous avons pu évaluer le diamètre moyen des cellules à l'aide du programme Scion Image : cette moyenne est calculée à partir des mesures de diamètres d'au moins 150 cellules, plus généralement au moins 200 cellules.

La surface spécifique et la structure mésoporeuse des matériaux ont été étudiées par adsorption d'azote à l'aide d'un Micromeritics ASAP 2010.

Le microscope électronique à transmission est un CM10 Philips TEM travaillant à 100 kV. Les échantillons sont préparés par inclusion puis polymérisation d'une résine époxy dans la matrice polyHIPE ; des coupes minces du support d'environ 80 nm sont ensuite réalisées grâce à un ultramicrotome Ultracut E Reichert-Jung. La coupe est alors placée sur une grille de MET en cuivre.

Les matériaux analysés en diffraction des rayons X sont préalablement réduits en poudre puis exposés à un faisceau RX monochromatique généré dans un diffractomètre Philips PW1820 à géométrie de Bragg Brentano  $\theta$ - $2\theta$  équipé d'une anticathode de cuivre et d'un monochromateur arrière. La tension de travail est de 40 kV et l'intensité de 40 mA.

### **I-2) Analyses des propriétés des matériaux**

L'analyse des propriétés mécaniques des matériaux de type polyHIPE a été réalisée en compression sur un INSTRON 4460 équipé d'un capteur de pression de 500 N. Les échantillons testés ont une géométrie cylindrique de 4 mm d'épaisseur et de 8 mm de diamètre.

La tenue thermique des matériaux a été étudiée par analyse thermogravimétrique sur NETZSCH STA 409 à thermocouple de type S. les analyses ont été réalisées sous atmosphère inerte (argon) par chauffage des échantillons de 25 à 1000 °C à raison d'une montée en température de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

## **II-) SYNTHÈSE**

### **II-1) Préparation de polyHIPEs styrène/divinylbenzène**

La phase continue est constituée de styrène, divinylbenzène en proportion molaire 50/50 et de Span 80 (monooléate de sorbitane) en tant qu'agent tensioactif. La phase dispersée se compose d'eau distillée, dont le volume est fonction de la porosité recherchée, dans laquelle a été dissous du persulfate de potassium ( $[K_2S_2O_8]=0,025 \text{ g.mL}^{-1}$ ) et du chlorure de sodium ( $[NaCl]=0,025 \text{ g.mL}^{-1}$ ).

Les deux phases sont placées simultanément dans une seringue connectée à l'autre, vide, par le cylindre de faible section. L'ensemble est ensuite placé sur le banc d'émulsification, appelé « pousse-seringue », où la formation de l'émulsion sera réalisée avec des fréquences et des durées de cisaillement variables. L'émulsion obtenue est versée dans des moules en poly(tétrafluoroéthylène) (Téflon) par la suite placés dans une étuve à 60 °C pendant 24 h pour polymérisation. Les monolithes ainsi formés sont ensuite lavés au Soxhlet par un mélange éthanol/eau (50/50 en volume) pendant 24 h.

## **II-2) Préparation de polyHIPEs poly(styrène-co-divinylbenzène)-polyuréthane**

Le diol solide dodécane diol est préalablement broyé dans un mortier à l'aide d'un pilon en présence de l'agent tensioactif polyricinoléate de polyglycérol (PGPR 90) et du triisocyanate (Desmodur N3400). La stoechiométrie du mélange diol/triisocyanate est fixé à 3/2 afin d'obtenir un réseau tridimensionnel. Styrene et divinylbenzène sont ajoutés au mélange précédent qui est ensuite homogénéisé à l'aide du pilon. Après homogénéisation, cette phase continue est transférée dans une seringue, connectée à la seconde seringue, où la phase dispersée lui est ajoutée.

Les étapes d'émulsification, de polymérisation et de lavage suivent le même protocole que pour les matériaux poly(styrène-co-divinylbenzène).

## **II-3) Préparation de polyHIPEs nanocomposites**

### **a) Synthèse de l'agent intercalant chlorure de (vinylbenzyl)diméthyl dodécyl-ammonium (VDAC)**

#### *α) Protocole*

Dans un ballon tricol de 50 mL, à une solution dans l'éther diéthylique de diméthyl dodécylamine (DMDA) (1,5 eq, 6,40 g,  $[DMDA]_{Et_2O}=5 \text{ mol.L}^{-1}$ ) est ajoutée, goutte à goutte et sous agitation magnétique ( $1000 \text{ tours.min}^{-1}$ ), une solution de 4-chlorométhylstyrene (VBC) dans  $Et_2O$  (1 eq, 3,05 g,  $[VBC]=2,75 \text{ mol.L}^{-1}$ ). L'agitation magnétique est maintenue 72 h à température ambiante. Le précipité blanc obtenu est filtré sur Büchner et lavé par trois fois avec 20 mL d'éther diéthylique. Le produit visqueux isolé est séché sous vide, à température ambiante.

#### *β) Analyses*

**RMN  $^1H$** : les signaux des hydrogènes styréniques sortent à 5,31, 5,90, 6,79, 7,53 et 7,83 ppm ; le  $CH_3(-N)$  de la DMDA sortant aux alentours de 2,3 ppm se trouvent déblindés à 3,35 ppm du fait de la charge positive sur l'azote dans le VDAC ; le  $CH_2$  en  $\alpha$  de N passe de 2,3 (DMDA) à 3,70 ppm (VDAC).

La confirmation de la structure est également apportée par l'analyse RMN du  $^{13}C$ .

**IR :**  $\nu_{C-H}$  des  $CH_2$  et  $CH_3$  : 2800-2950 et 1350-1500  $cm^{-1}$  ;  $\delta_{C-H}$  groupe vinylique : 900-995  $cm^{-1}$  ;  $\delta_{C-H}$  du cycle benzénique : 830-860  $cm^{-1}$  ;  $\nu_{C=C}$  du cycle aromatique : 1450  $cm^{-1}$  ;  $N^+$  : 3450 et 2060  $cm^{-1}$ .

***b) Modification de l'argile***

1,13 g de montmorillonite commerciale ( $MMT_{Na}$ , Fluka) est séchée pendant 24 h à 120 °C sous vide avant d'être redispersée dans 100 mL d'eau distillée sous agitation magnétique (500 tours.min<sup>-1</sup>) pendant une nuit. 0,50 g de VDAC ( $VDAC/MMT_{Na}=1,10$ ) sont dissous dans 10 mL d'eau distillée sous agitation magnétique (500 tours.min<sup>-1</sup>) pendant une nuit. Cette solution est ensuite additionnée goutte à goutte et sous agitation magnétique à la suspension d'argile. Après lavage de la verrerie ayant contenu la solution de VDAC avec 2×5 mL d'eau distillée, la suspension d'argile est maintenue sous agitation pendant 24 h à température ambiante. L'argile est par la suite isolée par filtration et lavée à l'eau distillée jusqu'à disparition des ions chlorure dans le filtrat (dosage par la méthode de Mohr). L'argile est enfin séchée sous vide à température ambiante jusqu'à point constant.

***c) Dosage des ions chlorure par la méthode de Mohr***

2 mL d'une solution de chromate de sodium dans l'eau distillée (0,10 mol.L<sup>-1</sup>) sont ajoutés à 2 mL de solution contenant des ions chlorure. On ajoute goutte à goutte au mélange précédent une solution aqueuse de nitrate d'argent ( $AgNO_3$ , 0,05 mol.L<sup>-1</sup>). En présence de chlorures, un précipité blanc de chlorure d'argent se forme. En l'absence de chlorure, un précipité rouge brique est obtenu du fait de la réaction des ions  $Ag^+$  avec les ions chromate.

***d) Préparation des nanocomposites microcellulaires***

La montmorillonite modifiée est dispersée au sein de la phase continue constituée d'un mélange styrène/DVB (50/50 molaire) et de Span 80 soit par agitation magnétique (500 tours.min<sup>-1</sup>, 5 min), soit à l'aide des ultrasons (Vibra-Cell Sonicator, SONICS MATERIALS, séquence 50 % ON-50 % OFF, 5 min, puissance 6). La phase continue ainsi homogénéisée et la phase dispersée de l'émulsion sont versées dans une seringue, connectée à une seringue vide.

Le procédé d'émulsification, les conditions de polymérisation et d'extraction restent parfaitement identiques à celles décrites précédemment.



#### **II-4) Imprégnation de polyHIPEs par l'alcool furfurylique**

Les monolithes de poly(styrène-*co*-DVB) sont immergés dans une solution éthanolique d'acide *para*-toluène sulfonique. La concentration de la solution et la durée d'imprégnation varient respectivement entre 5 et 20 g.L<sup>-1</sup> et 2 et 72 h. Les matériaux sont ensuite séchés à 80°C pendant 24 h puis placés dans un dessiccateur contenant de l'alcool furfurylique. L'ensemble, clos, est placé dans une étuve à 60°C afin de générer l'atmosphère d'alcool. Après un temps variable d'imprégnation de la phase vapeur, les monolithes sont retirés du dessiccateur et portés à 80°C pendant 10 h.



# **ANNEXE**



## **I-) PROCÉDES D'ÉMULSIFICATION**

La non miscibilité de deux phases liquides fait que la configuration la plus stable, de plus faible énergie, d'un tel système correspond à une séparation de phase, situation dans laquelle l'interface entre les deux phases est la plus faible possible. En conséquence, à l'exception de rares cas où une émulsion peut se former spontanément, il est nécessaire d'apporter au système une certaine quantité d'énergie. Celle-ci va servir à vaincre la pression de Laplace, à l'origine de la déstabilisation du type mûrissement d'Ostwald, et les forces visqueuses s'opposant à la formation des gouttelettes<sup>[40]</sup>.

### **I-1) Procédés de production des émulsions**

Les procédés d'émulsification disponibles sont nombreux et variés mais sont tous basés sur le même principe, à savoir apporter une quantité d'énergie suffisante, sous forme de cisaillement, pour permettre la formation et le fractionnement des gouttelettes. Les méthodes les plus employées dans les applications industrielles sont succinctement présentées ci-après.

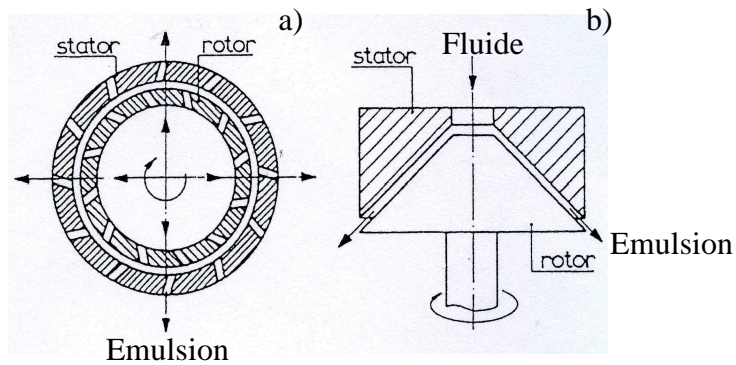
#### **a) Disperseurs mécaniques**

Le dispositif le plus simple pour élaborer des émulsions consiste à mettre en mouvement un mobile placé en contact direct avec les phases liquides. Ce mobile peut être entraîné manuellement (par exemple un mortier et un pilon), quoique le cisaillement est plus généralement d'origine mécanique : turbines, hélices, pales, batteurs,... Ces disperseurs mécaniques assurent un renouvellement fréquent du fluide autour du mobile et permettent d'obtenir des émulsions composées de gouttes de taille assez élevée (autour de 100  $\mu\text{m}$ ).

#### **b) Moulins colloïdaux**

La technologie des moulins colloïdaux consiste à cisailier le fluide entre un rotor et un stator. Les vitesses de fonctionnement sont très élevées (de 1000 à 20000  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ ) induisant dans l'entrefer des cisaillements très intenses, d'où des diamètres de gouttelettes très petits.

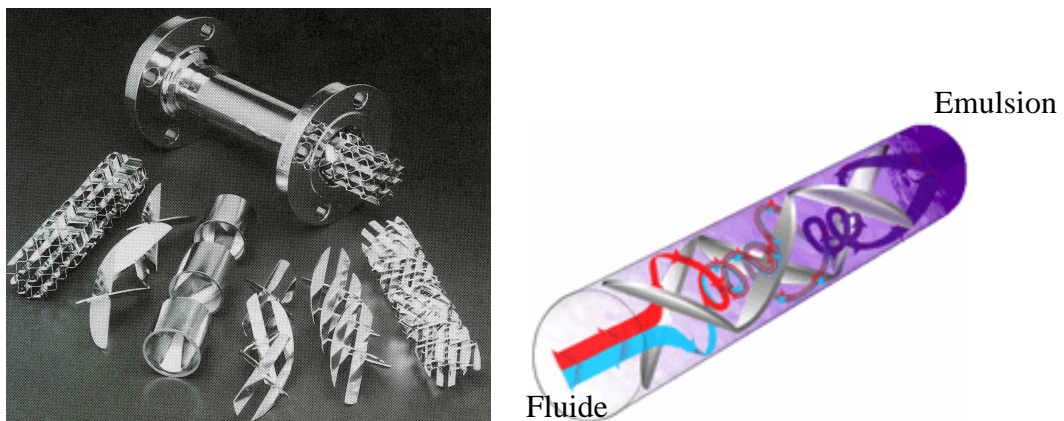
La géométrie et la surface, lisse ou sculptée, des rotors et stators peuvent être très variables, permettant d'accéder à une large gamme de cisaillement. On distingue ainsi les moulins colloïdaux « classiques » constitués d'un rotor en forme de cône tronqué et les Ultra-Turrax composés de deux cylindres concentriques alimentés en fluide par l'axe de ces derniers (**Figure 102**).



**Figure 102 : Configuration rotor-stator :a) Ultra-turrax ; b) Moulin colloïdal conventionnel<sup>[45]</sup>**

**c) Mélangeurs statiques**

Comme leur nom l'indique, ces dispositifs ne présentent pas de parties mobiles. Ils se composent d'un cylindre à l'intérieur duquel sont disposées des lames enchevêtrées. Le déplacement du fluide au travers du dispositif concourt à la division et à la déviation du flux (**Figure 103**) ; la combinaison successive de la division des deux phases liquides de l'émulsion en minces filets puis de la recombinaison entraîne la formation de filets de plus en plus fins qui se mêlent entre eux jusqu'à l'obtention de l'émulsion.

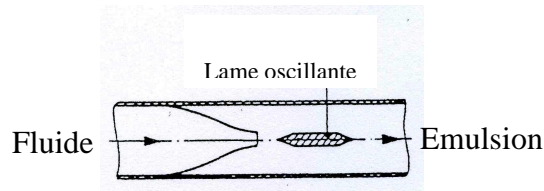


**Figure 103 : Mélangeur statique et schéma du processus d'émulsification<sup>[45]</sup>**

Un des avantages de cette technique est de produire des gouttelettes relativement monodisperses et de dimensions réduites (10  $\mu\text{m}$  voire moins). Par ailleurs, l'absence de parties mobiles fait que cette technologie permet de travailler avec des liquides inflammables (émulsions de pétrole, pâtes explosives).

#### d) Homogénéiseurs à ultrasons

Un jet de liquide sous pression (3 à 15 bars) vient heurter une lame métallique oscillant à des fréquences ultrasonores (**Figure 104**). Le flux est ainsi forcé à passer alternativement de part et d'autre de la lame et, si la fréquence est suffisamment élevée, de très fortes oscillations sont transmises au fluide, les plus intenses étant les plus proches de la lame ; c'est à ce niveau que se forme l'émulsion.

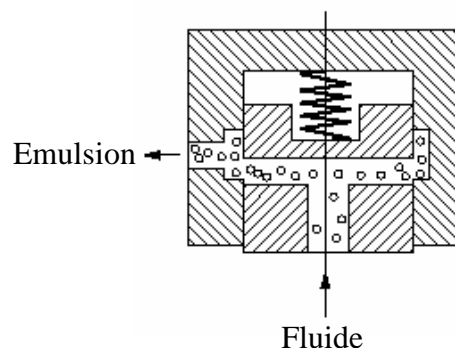


**Figure 104 : Représentation schématique d'un homogénéiseur à ultrasons<sup>[45]</sup>**

Des gouttes submicroniques sont ainsi créées par implosion-dépression induite par la propagation des ondes. Ce dispositif, qui peut se retrouver sous la dénomination de système à cavitation, permet d'obtenir des émulsions de granulométrie très fine, globalement en deçà du micron.

#### e) Homogénéiseurs sous haute pression

La formation des gouttelettes est obtenue en forçant les composants de l'émulsion à passer au travers d'un petit orifice sous très haute pression. Une préémulsion est aspirée puis comprimée au travers d'une ouverture de quelques microns de diamètre jusqu'à des pressions pouvant atteindre 700 bars. La perte de pression instantanée provoque une cavitation, le fluide est alors projeté vers une paroi à des vitesses de l'ordre de 200 à 300 m.s<sup>-1</sup>, provoquant l'éclatement des gouttelettes (**Figure 105**).



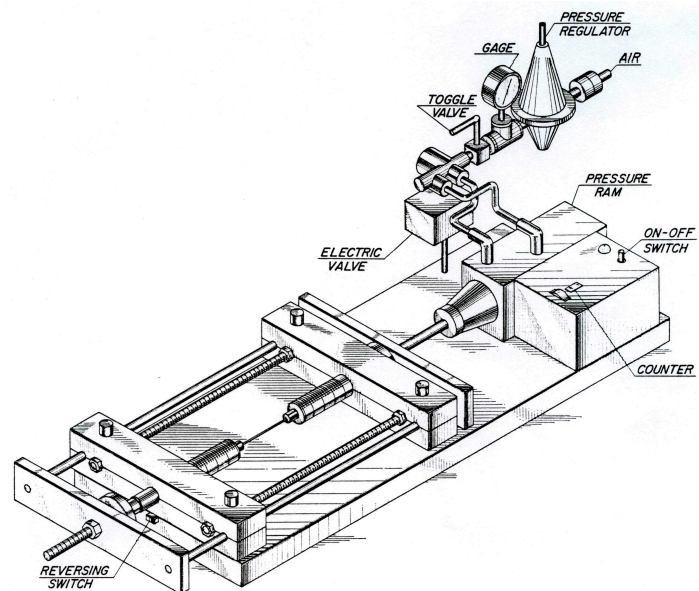
**Figure 105 : Principe d'un homogénéiseur haute pression<sup>[40]</sup>**

Cet autre système à cavitation permet de produire des gouttelettes de taille analogue à celles obtenues par ultrasons.

## **I-2) Conditions d'émulsification et structure de l'émulsion produite**

Alban et coll.[<sup>150</sup>] ont montré que la nature du procédé servant à élaborer l'émulsion pouvait avoir une influence notable sur sa structure, notamment en termes de diamètre de gouttelettes.

Un dispositif d'émulsification a été développé par Becher[<sup>148</sup>] afin d'étudier l'influence de différents paramètres expérimentaux sur la taille des particules au sein d'une émulsion directe huile-dans-eau. L'appareil s'appuie sur le même principe qu'un homogénéiseur sous haute pression et se compose de deux seringues hypodermiques connectées l'une à l'autre par une aiguille (**Figure 106**).



**Figure 106 : Schéma du dispositif d'émulsification de Becher[<sup>148</sup>]**

Le cisaillement provient du déplacement des pistons de seringue obtenu en appliquant une pression, à l'aide d'air comprimé, forçant le contenu d'une seringue à migrer vers l'autre par l'intermédiaire de l'aiguille. La pression appliquée, associée à la diminution de la section de la seringue vers l'aiguille, conduit à accroître la vitesse des deux phases au sein de l'aiguille. Ces variations de vitesse engendrent la déformation de l'interface, et donc la formation des gouttelettes. Le mécanisme de ce fractionnement est très difficile à définir car résultant le plus souvent d'une combinaison de plusieurs mécanismes (turbulence, ondulations



capillaires, instabilités de Rayleigh-Taylor, instabilités de Kelvin-Helmholtz) dont la contribution individuelle est très difficile à établir<sup>[40]</sup>.

Becher<sup>[148]</sup> a ainsi mis en évidence l'importance prépondérante de trois paramètres expérimentaux, à savoir le nombre de passage au travers de l'aiguille, la pression appliquée et le diamètre de l'aiguille. Une diminution de ce dernier ou une augmentation d'au moins un des deux premiers paramètres favorise la fragmentation de la phase dispersée en gouttelettes de plus en plus petites et de dispersion de plus en plus étroite. L'auteur a également observé que l'utilisation de conditions d'émulsification « extrêmes » (pression excessive et durée d'émulsification importante) engendrait une augmentation du diamètre des gouttelettes résultant d'une déstabilisation de l'émulsion du fait d'un apport trop important d'énergie.

Chen et Tao<sup>[149]</sup> ont expliqué cette déstabilisation par « l'extraction » des molécules de tensioactif de l'interface lorsque les conditions d'émulsification deviennent trop intenses. Le résultat en est un élargissement des diamètres des cellules et des pores. Cette observation expérimentale va quelque peu à l'encontre de la théorie qui veut que la stabilité d'une émulsion soit dictée par son taux de floculation. Celui-ci est couramment limité par l'ajout d'un agent tensioactif permettant d'augmenter la barrière énergétique entre les gouttelettes de phase dispersée, par une augmentation de viscosité de la phase continue voire, et cela constitue le point qui nous intéresse ici, par une diminution de la taille moyenne des cellules. Parallèlement, Stokes a défini que la vitesse de crémage d'une particule sphérique au sein d'un milieu visqueux était fonction de la taille de la particule **(21)**<sup>[45]</sup>.

$$(21) u = \frac{2 \cdot g \cdot r^2 \cdot (d_1 - d_2)}{9 \cdot \eta_2}$$

avec  $u$ , taux de crémage ;  $g$ , accélération de la gravité ;  $r$ ,  $d_1$  : rayon et densité de la particule sphérique ;  $d_2$ ,  $\eta_2$  : densité et viscosité du liquide.

La vitesse de crémage, donc de déstabilisation de l'émulsion, peut donc être ralentie en diminuant la taille des gouttelettes de phase dispersée composant l'émulsion. En d'autres termes, la formation de gouttelettes plus petites tend à stabiliser l'émulsion

## **II-) METHODES D'ELABORATION DES EMULSIONS INVERSEES CONCENTREES**

Le nombre de procédés de production des émulsions inverses hautement concentrées se révèle relativement limité par rapport aux autres émulsions (à fraction de phase dispersée

inférieure à 74 %). Dans le cas d'émulsions faiblement concentrées, de petites gouttelettes de phase dispersée sont généralement générées par cisaillement très intense. Ceci n'est pas recommandé pour l'élaboration des émulsions inverses concentrées car un cisaillement trop important risque d'empêcher la formation de l'émulsion ou de conduire à une émulsion instable<sup>[121]</sup>. Les techniques d'émulsification utilisables reposent sur l'addition progressive d'une phase dans l'autre sous cisaillement modéré.

### **II-1) Disperseurs mécaniques**

La méthode la plus simple, et de loin la plus employée dans la littérature, pour obtenir la formation d'une émulsion inverse hautement concentrée HIPE consiste à utiliser un réacteur dans lequel seront placées et mélangées, sous agitation mécanique, les deux phases de l'émulsion<sup>[32,53,66,70,85,121,122,227-229]</sup>. Après homogénéisation de la phase continue, la phase aqueuse est ajoutée goutte à goutte sous agitation.

Le cisaillement est généralement assuré par une pale mise en rotation à l'aide d'un moteur. La forme de la pale doit être telle qu'elle épouse parfaitement la géométrie du réacteur : l'espacement existant entre la pale et le fond du réacteur est ainsi suffisamment faible pour permettre un cisaillement efficace de l'émulsion.

### **II-2) Mélangeurs statiques**

Un nombre restreint d'auteurs se distingue par l'utilisation de procédés d'émulsification différant des disperseurs mécaniques cités ci-dessus. C'est ainsi que Williams et coll. relatent l'élaboration d'émulsions concentrées eau-dans-huile par pompage des deux phases, organique et aqueuse, au travers d'un système constitué d'un maillage métallique, d'un mélangeur et d'un filtre statique<sup>[230]</sup>.

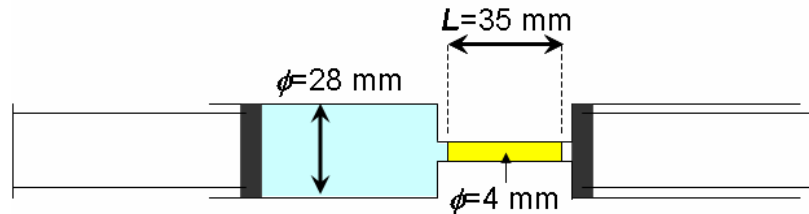
### **II-3) Emulsification au pousse-seringue**

Un autre procédé d'émulsification, un peu plus répandu que le précédent, dérive du dispositif mis au point par Becher (**Figure 106**). Chacune des phases de l'émulsion est disposée dans une seringue ; les deux seringues sont ensuite connectées par l'intermédiaire d'un tube<sup>[231,232]</sup>.

Un tel système a déjà été employé dans la littérature<sup>[233]</sup> et a permis d'élaborer des émulsions homogènes et à faibles diamètres de cellules (1-2  $\mu\text{m}$ ) <sup>[231]</sup>.

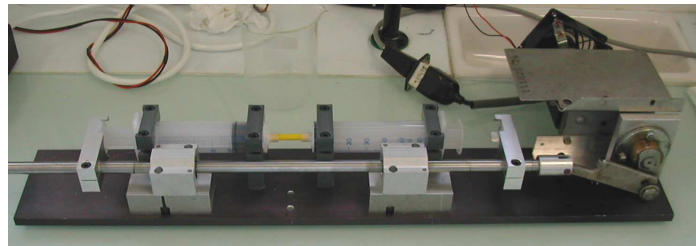
## II-4) Conclusion : choix du procédé d'émulsification

Un appareillage fermé reprenant l'architecture du dispositif de Becher (**Figure 106**) a été mis au point au laboratoire. La cellule d'émulsification se compose de deux seringues de 50 mL en polyéthylène connectées l'une à l'autre par un tube de faible section (**Figure 107**).



**Figure 107 : Schéma et dimension de la cellule d'émulsification**

Les composants des deux phases continue et dispersée sont chargés simultanément dans une même seringue, l'autre seringue étant vide, le piston totalement rentré. Le cisaillement nécessaire à la formation de l'émulsion est créé en forçant les précurseurs à passer d'une seringue à l'autre au travers du tube de faible section. Ce mouvement de translation est obtenu à l'aide d'un moteur délivrant une puissance continue (**Figure 108**).



**Figure 108 : Premier système d'émulsification « pousse-seringue »  
(Réalisé au laboratoire)**

Le passage au travers du tube sous pression constante assure le fractionnement de la phase dispersée en fines gouttelettes stabilisées par le tensioactif. Ce fractionnement de la phase continue permet une meilleure interaction phase dispersée/phase continue et donc une meilleure incorporation de la première dans la seconde.



## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**



- [1] Composition de l'air sec, [www.notre-planete.info/](http://www.notre-planete.info/).
- [2] D. Zmiron, *Quels risques pour notre santé ? Pollution, air, eau, aliments, bruits, nucléaire,...*)-Chapitre 1 : *Pollution atmosphérique*, La Découverte et Syros, Paris, **2000**, 31.
- [3] *Filtr. Sep.*, **2002**, 39, 20.
- [4] Micro Pollution, [www.info-systel.com/micro\\_pollution.fr.html](http://www.info-systel.com/micro_pollution.fr.html).
- [5] A. Renoux, *Les aérosols-Physique et métrologie*)-Chapitre 1 : *Quelques notions sur l'aérosol atmosphérique*, Tec&Doc-Lavoisier, Paris,Londres,New-York, **1998**, 3.
- [6] Organisation Mondiale de la Santé, *Health Costs due to Road Traffic-related Air Pollution - An impact assessment project of Austria, France and Switzerland*, **2002**.
- [7] Organisation Mondiale de la Santé, *La pollution atmosphérique par les particules en suspension: ses effets nuisibles sur la santé*, Aide-mémoire EURO/04/05, **2005**.
- [8] A. Peters et C. A. Pope III, *The Lancet*, **2002**, 360, 1184.
- [9] C. A. Pope III et coll., *J. Am. Med. Assoc.*, **2002**, 287, 1132.
- [10] Commission of the European Communities, *The Clean Air for Europe (CAFE) Programme: Towards a Thematic Strategy for Air Quality*, **2001**.
- [11] Commission of the European Communities, *CAFE CBA: Baseline Analysis 2000 to 2020*, **2005**.
- [12] S.V. Krupa, *Air Pollution, People, and Plants-An Introduction*)-Chapitre 6 : *Air Quality and Human Health*, The American Phytopathological Society, St Paul (Minnesota), **1997**, 77.
- [13] J. Gustavsson, *Filtr. Sep.*, **2002**, 39, 14.
- [14] Organisation Mondiale de la Santé, *Les dangers de la pollution de l'air*, **2000**.

- [15] Ministère de l'écologie, *Programme National de Réduction des Emissions de Polluants Atmosphériques (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, COV, NH<sub>3</sub>) en application de la directive 2001/81/CE du 23 octobre 2001*, **2004**.
- [16] PEOPLE Project-Europeanfinal results and report (September 2005), [www.people-pt.net/eindex.html](http://www.people-pt.net/eindex.html).
- [17] *Loi n°96-1236 du 30 décembre 1996 sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie*, **1996**.
- [18] *Filtration Industry Analyst*, **2003**, 2003, 14.
- [19] D.B. Purchas et K. Sutherland, *Handbook of Filter Media (Second Edition)-Chapitre 1 : An introduction to filter media*, Elsevier Advanced Technology, Oxford (United Kingdom), **2002**, 1.
- [20] K. R. Spurny, *J. Aerosol Sci.*, **1997**, 28, S391.
- [21] P. Penicot-Bauge, *Etude de la performance de filtres à fibres lors de la filtration d'aérosols liquides ou solides submicroniques*. Thèse Institut National Polytechnique de Lorraine, Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, **1998**.
- [22] K. L. Rubow, *Submicrometer Aerosol Filtration Characteristics of Membrane Filters*. Thèse University of Minnesota, Minneapolis, Minnesota, **1981**.
- [23] D. B. Purchas et K. Sutherland, *Handbook of Filter Media*, Second Edition, Elsevier Advanced Technology, Oxford (United Kingdom), **2002**.
- [24] T. Ciach et L. Gradon, *J. Aerosol Sci.*, **1998**, 29, S935.
- [25] D. A. Japuntich, J. I. T. Stenhouse et B. Y. H. Liu, *J. Aerosol Sci.*, **1994**, 25, 385.
- [26] J. I. T. Stenhouse et R. Trottier, *J. Aerosol Sci.*, **1991**, 22, S777.
- [27] I. L. Tuiman et L. Steenweg, *J. Aerosol Sci.*, **1998**, 29, S1163.
- [28] C.-S. Wang, *Powder Technol.*, **2001**, 118, 166.
- [29] K. Kosmider et J. Scott, *Filtr. Sep.*, **2002**, 39, 20.



- [30] A. V. Matveev et coll., *Chem. Eng. Sci.*, **2006**, 61, 2394.
- [31] L.J. Gibson et M.F. Ashby, *Cellular Solids. Structure and properties* (Second Edition)-  
*Chapitre 2 : The structure of cellular solids*, Cambridge University Press, Cambridge  
(United Kingdom), **2001**, 15.
- [32] D. Barby et Z. Haq, *European Patent 0 060 138* ; **1982**.
- [33] B. C. Benicewicz et coll., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **1998**, 235, 31.
- [34] Z. Bhumgara, *Filtr. Sep.*, **1995**, 32, 245.
- [35] Z. G. Bhumgara, *A Study of the Development of PolyHIPE Foam Material for Use in  
Separation Processes*. Thèse University of Exeter, **1995**.
- [36] D. C. Walsh et coll., *J. Aerosol Sci.*, **1996**, 27, S629.
- [37] E. L. Carr et P. H. Johnson, *Ind. Eng. Chem.*, **1949**, 41, 1588.
- [38] A. Imhof et D. J. Pine, *J. Colloid Interface Sci.*, **1997**, 192, 368.
- [39] G. Riess et coll., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2004**, 108-109, 43.
- [40] C. Dalmazzone, *Oil & Gas Science and Technology - Rev IFP*, **2000**, 55, 281.
- [41] L. Ghaicha et coll., *Langmuir*, **1995**, 11, 585.
- [42] G. Östberg, B. Bergenståhl et M. Huldén, *Colloids Surf. , A*, **1995**, 94, 161.
- [43] J. M. Williams, *Langmuir*, **1991**, 7, 1370.
- [44] W. B. Bancroft, *J. Phys. Chem.*, **1913**, 17, 501.
- [45] P. Becher, *EMULSIONS : Theory and Practice*, 3<sup>rd</sup> Edition, Oxford University Press,  
New York, NJ, **2001**.
- [46] H. H. Chen et E. Ruckenstein, *J. Colloid Interface Sci.*, **1991**, 145, 260.
- [47] P. Taylor, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1998**, 75, 107.

- [48] K. J. Lissant, *Emulsions and Emulsion Technology-Part I*, Marcel Dekker Inc., New York, NJ, **1974**.
- [49] C. I. Park, W.-G. Cho et S. J. Lee, *Korea-Australia Rheology Journal*, **2003**, 15, 125.
- [50] K.J. Lissant, *Emulsions and Emulsion Technology-Pat I)-Chapitre 1 : Basic Theory*, Marcel Dekker, Inc., New York (USA), **1974**, 1.
- [51] D. Weaire et J. P. Kermode, *Phil. Mag*, **1983**, 48, 245.
- [52] M. P. Aronson et M. F. Petko, *US Patent 4,606,913* ; **1986**.
- [53] S. W. Mork, D. P. Green et G. D. Rose, *International Patent W0 98/51713* ; **1998**.
- [54] R. E. Ford et C. G. L. Furmidge, *J. Colloid Interface Sci.*, **1966**, 22, 331.
- [55] F. O. Opawale et D. J. Burgess, *J. Colloid Interface Sci.*, **1998**, 197, 142.
- [56] S. E. Friberg et C. Solans, *Langmuir*, **1986**, 2 , 121.
- [57] P. Kent et B. R. Saunders, *J. Colloid Interface Sci.*, **2001**, 242, 437.
- [58] K. Wanli et coll., *Colloids Surf. , A*, **2000**, 175, 243.
- [59] V. Rajagopalan, C. Solans et H. Kunieda, *Colloid Polym. Sci.*, **1994**, 272, 1166.
- [60] H. Kunieda, N. Yano et C. Solans, *Colloids Surf.*, **1989**, 36, 313.
- [61] J. Kizling et B. Kronberg, *Colloids Surf.*, **1990**, 50, 131.
- [62] J. Kizling et B. Kronberg, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2001**, 89-90, 395.
- [63] S. Gasic, B. Jovanovic et S. Jovanovic, *J. Serb. Chem. Soc.*, **1998**, 63, 763.
- [64] E. Ruckenstein, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1999**, 79, 59.
- [65] J. Esquena, G. Ravi Sankar et C. Solans, *Langmuir*, **2003**, 19, 2983.
- [66] P. Hainey et coll., *Macromolecules*, **1991**, 24, 117.
- [67] A. Mercier, H. Deleuze et O. Mondain-Monval, *React. Funct. Polym.*, **2000**, 46, 67.

- [68] A. M. Nyitray et J. M. Williams, *Journal of Cellular Plastics*, **1989**, 25, 217.
- [69] J. M. Williams et D. A. Wroblewski, *Langmuir*, **1988**, 4, 656.
- [70] A. R. Elmes, K. Hammond et D. C. Sherrington, *European Patent 0 289 238* ; **1988**.
- [71] K. J. Stone et coll., *US Patent 5,632,737* ; **1997**.
- [72] N. R. Cameron et coll., *Colloid Polym. Sci.*, **1996**, 274, 592.
- [73] J. M. Williams, *Langmuir*, **1988**, 4, 44.
- [74] V. Bertrang, *Drainage de mousses aqueuses : modélisations mathématiques et numériques*, Mémoire de Licence en Sciences Mathématiques, **2005**.
- [75] A. Desforges et coll., *React. Funct. Polym.*, **2002**, 53, 183.
- [76] R. M. Bass et T. F. Brownscombe, *US Patent 5,210,104* ; **1993**.
- [77] S. M. Beshouri, *US Patent 5,200,433* ; **1993**.
- [78] S. W. Mork et B. A. Malone, *US Patent 6,299,808* ; **2001**.
- [79] H. Deleuze, B. Maillard et O. Mondain-Monval, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2002**, 12, 1877.
- [80] M. Ottens et coll., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, 39, 259.
- [81] P. Krajnc, J. F. Brown et N. R. Cameron, *Org. Lett.*, **2002**, 4, 2497.
- [82] H. F. M. Schoo et coll., *Reactive Polymers*, **1991**, 16, 125.
- [83] E. Ruckenstein et X. Wang, *Biotechnol. Bioeng.*, **1993**, 42, 821.
- [84] J. C. Dyer et coll., *US Patent 5,387,207* ; **1995**.
- [85] S. A. Goldman et J. J. Scheibel, *US Patent 5,500,451* ; **1996**.
- [86] D.-W. Lim et coll., *Eur. Polym. J.*, **2002**, 38, 579.
- [87] A. Y. Sergienko et coll., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, 84, 2018.

- [88] T. A. DesMarais et coll., *5,260,345* ; **1993**.
- [89] A. Barbetta et coll., *Langmuir*, **2005**, *21*, 12333.
- [90] G. Akay, M. A. Birch et M. A. Bokhari, *Biomaterials*, **2004**, *25*, 3991.
- [91] G. Akay, S. Downes et V. J. Price, *International Patent WO 00/34454* ; **1999**.
- [92] M. A. Bokhari, M. A. Birch et G. Akay, *Adv. Exp. Med. Biol.*, **2003**, *534*, 247.
- [93] D. B. Hough et coll., *US Patent 5,071,747* ; **1991**.
- [94] W. Busby, N. R. Cameron et C. A. Jahoda, *Polym. Int.*, **2002**, *51*, 971.
- [95] M. W. Hayman et coll., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **2004**, *314*, 483.
- [96] H. Inoue et coll., *Polymer*, **2004**, *45*, 3.
- [97] R. J. Wakeman, Z. G. Bhungara et G. Akay, *Chem. Eng. J.*, **1998**, *70*, 133.
- [98] C. Brosse et coll., *Eur. Polym. J.*, **1995**, *31*, 931.
- [99] Y. Li et coll., *Macromolecules*, **1992**, *25*, 7365.
- [100] W. B. Chen et S. Schlick, *Polymer*, **1990**, *31*, 308.
- [101] N. S. Schneider, C. M. Brunette et W. J. Macknight, *Adv. Urethane Sci. Tech.*, **1981**, *8*, 49.
- [102] I. Javni, W. Zhang et Z. S. Petrovic, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, *88*, 2912.
- [103] K.-S. Chen et coll., *J. Polym. Res.*, **2002**, *9*, 119.
- [104] W. Nierzwicki et B. Walczynski, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1990**, *41*, 907.
- [105] M. V. Pandya, D. D. Deshpande et D. G. Hundiwale, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1986**, *32*, 4959.
- [106] Z. S. Petrovic et D. Fajnik, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1984**, *29*, 1031.
- [107] S. Desai et coll., *Eur. Polym. J.*, **2000**, *36*, 711.

- [108]F. Cardias Williams et M. D. Hale, *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, **2003**, 52, 215.
- [109]O. Vandenaabeele-Trambouze et coll., *Advances in Environmental Research*, **2001**, 6, 45.
- [110]D. A. Wicks et Z. W. Wicks Jr., *Prog. Org. Coat.*, **1999**, 36, 148.
- [111]S. Subramani et coll., *Prog. Org. Coat.*, **2003**, 48, 71.
- [112]S. R. Sompuram et coll., *Anal. Biochem.*, **2004**, 326, 55.
- [113]B. Radhakrishnan, E. Cloutet et H. Cramail, *Colloid Polym. Sci.*, **2002**, 280, 1122.
- [114]F. Tiarks, K. Landfester et M. Antonietti, *J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem.*, **2001**, 39, 2520.
- [115]J. H. Saunders et R. J. Slocombe, *Chem. Rev.*, **1948**, 43, 203.
- [116]D. Christian et coll., *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 583.
- [117]G. Rokicki et A. Piotrowska, *Polymer*, **2002**, 43, 2927.
- [118]www.texturant-systems.com/.
- [119]S. Keskin et S. Özkar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, 81, 918.
- [120]K. Landfester et coll., *Macromolecules*, **1999**, 32, 5222.
- [121]K.J. Lissant, *Emulsions and Emulsion Technology-Part D)-Chapitre 2 : Making and breaking emulsions*, Marcel Dekker Inc., New York (USA), **1974**, 71.
- [122]S. Lepizzera et T. Pith, *Brevet 2 876 290* ; **2006**.
- [123]M. Ilavsky et coll., *Eur. Polym. J.*, **2001**, 37, 887.
- [124]I. Deschères et Q. Pham, *Makromol. Chem.*, **1987**, 188, 1909.
- [125]F. Hostettler et E. F. Cox, *Ind. Eng. Chem.*, **1960**, 52, 609.
- [126]R. P. Houghton et A. W. Mulvaney, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 518, 21.
- [127]N. R. Cameron et D. C. Sherrington, *Adv. Polym. Sci.*, **1996**, 126, 163.

- [128] L.H. Sperling, *Interpenetrating Polymer Networks* (Advances in Chemistry Series)-*Chapitre 1 : Interpenetrating Polymer Networks: An Overview*, American Chemical Society, Washington, DC, **1994**, 3.
- [129] *Polymer Handbook*, 4th Edition, John Wiley and Sons, Inc., New York, NJ, **1999**.
- [130] S. Bai, D. V. Khakhar et V. M. Nadkarni, *Polymer*, **1997**, 38, 4319.
- [131] M. Barrère et K. Landfester, *Macromolecules*, **2003**, 36, 5119.
- [132] S. N. Derrough et coll., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1993**, 48, 1183.
- [133] J. M. Williams, A. J. Gray et M. H. Wilkerson, *Langmuir*, **1990**, 6, 437.
- [134] M. T. Tabka et J.-M. Widmaier, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, 85, 1929.
- [135] A. Barbetta et N. R. Cameron, *Macromolecules*, **2004**, 37, 3202.
- [136] H. Tai, A. Sergienko et M. S. Silverstein, *Polymer*, **2001**, 42, 4473.
- [137] N. R. Cameron, *Journal of Chromatography Library*, **2003**, 67, 255.
- [138] J. H. Kim et S. C. Kim, *Biomaterials*, **2002**, 23, 2015.
- [139] J.-M. Widmaier et J.-M. Chenal, *Macromol. Symp.*, **2004**, 216, 179.
- [140] D. J. Hourston et coll., *Polymer*, **1998**, 39, 3311.
- [141] B.J. Bauer, R.M. Briber et B. Dickens, *Interpenetrating Polymer Networks* (Advances in Chemistry Series)-*Chapitre 7 : Grafted Interpenetrating Polymer Networks*, American Chemical Society, Washington, DC, **1994**, 179.
- [142] P. R. Scarito et L. H. Sperling, *Polym. Eng. Sci.*, **1979**, 19, 297.
- [143] K. C. Frisch et coll., *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition*, **1974**, 12, 885.
- [144] V. Nevissas, J. M. Widmaier et G. C. Meyer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1988**, 36, 1467.
- [145] D. J. Hourston et Y. Zia, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1984**, 29, 629.

- [146]C. Kanaoka et S. Hiragi, *J. Aerosol Sci.*, **1990**, 21, 127.
- [147]D. Thomas et coll., *Chem. Eng. Sci.*, **2001**, 56, 3549.
- [148]P. Becher, *J. Colloid Interface Sci.*, **1967**, 24, 91.
- [149]G. Chen et D. Tao, *Fuel Process. Technol.*, **2005**, 86, 499.
- [150]B. Alban et coll., *STP Pharma Pratiques*, **2003**, 13, 16.
- [151]D. Weaire et M. A. Fortes, *Advances in Physics*, **1994**, 43, 685.
- [152]L.J. Gibson et M.F. Ashby, *Cellular Solids. Structure and properties* (Second Edition)-  
*Chapitre 5 : The mechanics of foams: basic results*, Cambridge University Press,  
Cambridge (United Kingdom), **2001**, 175.
- [153]J. Renard, *Elaboration, microstructure et comportement des matériaux composites à  
matrice polymère)-Chapitre 1 : Introduction*, Lavoisier, **2005**, 27.
- [154]A.R. Bunsell, *Elaboration, microstructure et comportement des matériaux composites à  
matrice polymère)-Chapitre 1 : Constituants des composites*, Lavoisier, **2005**, 27.
- [155]M. Alexandre et P. Dubois, *Materials Science and Engineering*, **2000**, 28, 1.
- [156]S. Sinha Ray et M. Okamoto, *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, 28, 1539.
- [157]D. C. Lee et L. W. Jang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1996**, 61, 1117.
- [158]M. W. Noh et D. C. Lee, *Polym. Bull.*, **1999**, 42, 619.
- [159]S.-S. Hou et K. Schmidt-Rohr, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 1938.
- [160]S. Varghese et J. Karger-Kocsis, *Polymer Composites-From Nano- to Macro-Scale)-  
Chapitre 5 : Layered silicate/rubber nanocomposites via latex and solution  
intercalations*, Springer Science, **2005**, 75.
- [161]Z. Wang et T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 1820.
- [162]M. Laus et coll., *J. Mater. Sci.*, **1998**, 33, 2883.
- [163]M. H. Kim et coll., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, 92, 2144.

- [164]J. G. Doh et I. Cho, *Polym. Bull.*, **1998**, *41*, 511.
- [165]H. Shao, W.-D. Meng et F.-L. Qing, *J. Fluorine Chem.*, **2004**, *125*, 721.
- [166]B. Han et coll., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, *91*, 2536.
- [167]J. M. Hwu et coll., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, *91*, 101.
- [168]Y. Li et H. Ishida, *Polymer*, **2003**, *44*, 6571.
- [169]C. Zeng et L. J. Lee, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 4098.
- [170]J. Pernak et P. Chwala, *Eur. J. Med. Chem.*, **2003**, *38*, 1035.
- [171]J. Zhu et coll., *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 3774.
- [172]C.-R. Tseng et coll., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, *85*, 1370.
- [173]X. Fu et S. Qutubuddin, *Polymer*, **2001**, *42*, 807.
- [174]J. Meng et X. Hu, *Polymer*, **2004**, *45*, 9011.
- [175]R. L. Frost et E. Mendelovici, *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**, *294*, 47.
- [176]M. Kozak et L. Domka, *J. Phys. Chem. Solids*, **2004**, *65*, 441.
- [177]J. Madejová, *Vibrational Spectrosc.*, **2003**, *31*, 1.
- [178]H. Wang et coll., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, *91*, 1368.
- [179]M. Kawasumi, *J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem.*, **2004**, *42*, 819.
- [180]Y. I. Tien et K. H. Wei, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 9045.
- [181]C. k. Lam et coll., *Mater. Lett.*, **2005**, *59*, 1369.
- [182]N. Sukpirom et M. M. Lerner, *Mater. Sci. Eng. , A*, **2002**, *333*, 218.
- [183]J. G. Ryu et coll., *Mater. Sci. Eng. , C*, **2004**, *24*, 285.
- [184]N. Sukpirom et M. M. Lerner, *Mater. Sci. Eng. , A*, **2003**, *354*, 180.



- [185]J. Meng et X. Hu, *Polymer*, **2004**, 45, 9011.
- [186]T. R. Briggs, *Ind. Eng. Chem.*, **1921**, 13, 1008.
- [187]Z. Wang, T. J. Pinnavaia et T. Lan, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 2200.
- [188]H.-H. Kausch, N. Heymans, C.J. Plummer et P. Decroly, *Traité des matériaux 14-Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques)-Chapitre 7 : Comportement élastique et viscoélasticité linéaire*Lausanne (Suisse), **2001**, 195.
- [189]H.-H. Kausch, N. Heymans, C.J. Plummer et P. Decroly, *Traité des matériaux 14-Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques)-Chapitre 9 : Plasticité et traitements thermomécaniques*Lausanne (Suisse), **2001**, 275.
- [190]T. Agag, T. Koga et T. Takeichi, *Polymer*, **2001**, 42, 3399.
- [191]H. Tai, A. Sergienko et M. S. Silverstein, *Polym. Eng. Sci.*, **2001**, 41, 1540.
- [192]N. R. Cameron et D. C. Sherrington, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 2209.
- [193]J. P. Conrad et coll., *US Patent 6,245,297* ; **2001**.
- [194]J. C. Dyer et T. A. DesMarais, *US Patent 5,633,291* ; **1997**.
- [195]L. Liu, Z. Qi et X. Zhu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1999**, 71, 1133.
- [196]J. Behnisch et coll., *Surface and Coatings Technology*, **1998**, 98, 872.
- [197]M. Y. Chen et coll., *Wear*, **2002**, 252, 624.
- [198]I. Krögel et R. Bodmeier, *Int. J. Pharm.*, **1999**, 187, 175.
- [199]M. F. Saettone et coll., *Int. J. Pharm.*, **1995**, 126, 83.
- [200]L. Agres et coll., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1996**, 61, 2015.
- [201]A. Ahmadpour et D. D. Do, *Carbon*, **1996**, 34, 471.
- [202]R. W. Pekala, *J. Mater. Sci.*, **1989**, 24, 3221.
- [203]R. W. Pekala, *US Patent 4,873,218* ; **1989**.

- [204] T. F. Baumann et J. H. Satcher Jr., *J. Non-Cryst. Solids*, **2004**, 350, 120.
- [205] A. Desforges, *Nucléation et croissance de nanoparticules métalliques dans une matrice organique poreuse : application à la catalyse*. Thèse Université Bordeaux 1, **2004**.
- [206] S. A. Al-Muhtaseb et J. A. Ritter, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 101.
- [207] J. H. Hafner et coll., *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 296, 195.
- [208] W. Liu, *US Patent 20060043861* ; **2006**.
- [209] A. Magrez et coll., *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 10087.
- [210] M. J. Bronikowski, *Carbon*, **2006**, 44, 2822.
- [211] A. M. Cassell et coll., *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 6484.
- [212] P. Favia et R. d'Agostino, *Surface and Coatings Technology*, **1998**, 98, 1102.
- [213] F. Benítez et coll., *Surface and Coatings Technology*, **2000**, 125, 383.
- [214] M. Choura, N. M. Belgacem et A. Gandini, *Macromolecules*, **1996**, 29, 3839.
- [215] S. Boufi et coll., *Macromolecules*, **1993**, 26, 6706.
- [216] S. Boufi, A. Gandini et M. N. Belgacem, *Polymer*, **1995**, 36, 1689.
- [217] A. Mitiakoudis et A. Gandini, *US Patent 4,806,623* ; **1989**.
- [218] A. Mitiakoudis et A. Gandini, *Macromolecules*, **1991**, 24, 830.
- [219] S. Alvarez et coll., *Adv. Eng. Mater.*, **2004**, 6, 897.
- [220] A. B. Fuertes, *Carbon*, **2002**, 40, 1600.
- [221] A. B. Fuertes et D. M. Nevskaja, *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 1843.
- [222] T. Kyotani, L. Tsai et A. Tomita, *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 1427.
- [223] T. Kyotani, L. Tsai et A. Tomita, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 2109.
- [224] S. Alvarez et A. B. Fuertes, *Carbon*, **2004**, 42, 433.

- [225]H. Wang, L. Zhang et G. R. Gavalas, *J. Mater. Sci.*, **2000**, 177, 25.
- [226]M. Principe et coll., *Polimeros: Ciência e Tecnologia*, **2000**, 10, 8.
- [227]N. R. Cameron et coll., *J. Mater. Chem.*, **1996**, 6 , 719.
- [228]R. Collier, P. Vedrenne et E. Lebrun, *International Patent WO 2005/052047 A2* ; **2005**.
- [229]R. Katakya et N. R. Cameron, *International Patent WO 03/104787 A1* ; **2003**.
- [230]J. M. Williams, A. M. Nyitray et M. H. Wilkerson, *US Patent 5,037,859* ; **1990**.
- [231]F.-M. Kong, *US Patent 5,047,225* ; **1991**.
- [232]W. P. Steckle et A. Nobile Jr., *Fusion Sci. Technol.*, **2003**, 43, 301.
- [233]B. L. Haendler et coll., *Low-density hydrocarbon foams for laser fusion targets*, Progress Report-1987, **1988**.

## Elaboration de nouveaux matériaux polymères microcellulaires – Application à la filtration d'aérosols.

Résumé : La maîtrise des phénomènes de pollution est devenue de nos jours une préoccupation majeure étant donné la proportion des pathologies qui en résultent. Parmi les différents polluants, les particules solides de diamètre inférieur à 10 micromètres sont reconnues comme étant les plus dangereuses. De plus, les systèmes de filtrations actuels présentent une perte d'efficacité pour les particules submicroniques.

L'objectif de ces recherches était d'élaborer de nouveaux filtres pour particules submicroniques à partir de matériaux polymères. La voie synthétique considérée repose sur la polymérisation de la phase continue monomérique d'une émulsion inverse hautement concentrée, c'est-à-dire constituée de plus de 74 % d'une phase dispersée aqueuse. Les matériaux obtenus présentent une structure hautement poreuse constituée de microcellules interconnectées les unes aux autres par des trous, ou pores.

La faible quantité de matière composant ces matériaux les rend particulièrement fragiles. La problématique a été d'améliorer leur tenue mécanique tout en conservant leur structure poreuse particulière. Différentes méthodologies ont été développées, parmi lesquelles l'association réseau rigide de polystyrène-réseau souple de polyuréthane, l'ajout de renfort sous la forme de feuillets d'argile et le revêtement d'une matrice polystyrène par un second polymère plus résistant d'alcool polyfurfurylique. Ces différentes formulations ont permis d'accéder à des matériaux présentant des comportements mécaniques variés.

Les matériaux élaborés ont, pour la première fois, été employés dans le cadre de tests de filtration de particules submicroniques de carbone.

Mots clés : émulsion inverse hautement concentrée, structure microcellulaire interconnectée, réseaux interpénétrés, nanocomposites, filtration d'aérosols.

## Elaboration of new microcellular polymer materials – Application to aerosol filtration

Abstract: Nowadays, pollution is a very important subject of concern due to the increasing proportion of resulting pathologies. Solid particles whose size is less than 10 micrometers are known to be the most dangerous. Furthermore, conventional filtration systems present a poor efficiency for submicronic particles.

The objective was to elaborate new filters for submicronic particles from polymeric materials. The method considered is based on the polymerisation of the monomeric continuous phase of a high internal phase reverse emulsion; it means that this last phase represents, at least, 74% of the emulsion. The corresponding materials present a highly porous structure composed of microcells interconnected by pores.

These materials are very brittle, due to their low apparent density. Therefore, different methodologies were investigated in order to enhance their mechanical properties without altering their porous structure. Association between rigid polystyrene and elastomeric polyurethane networks, addition of inorganic charges and deposition of a more resistant polymer on a polystyrene matrix were thus considered. These different routes allowed to elaborate microcellular materials with various mechanical behaviours.

The elaborated materials were, for the first time, used as filters in filtration experiments of submicronic carbon particles.

Key-words: high internal phase emulsion, interconnected microcellular structure, interpenetrated networks, nanocomposites, aerosol filtration.