

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS-EST

Spécialité

Science des matériaux

Ecole Doctorale Sciences, Ingénierie et Environnement

Présentée par

Aymeric Mouquet

Pour obtenir le grade de

Docteur

Structure et élasticité des films moussés : Effets de la distribution des tailles des bulles

Membres du Jury

Mme Drenckhan Wiebke
Mr Maire Eric
Mr Durand Marc
Mr Chateau Xavier
Mme Saison Tamar
Mr Pitois Olivier

Rapportrice
Rapporteur
Examineur
Examineur
Co-encadrante
Directeur de thèse

Remerciements

Par ces quelques mots, je souhaite adresser mes plus sincères remerciements à ceux qui par leur accompagnement, leur écoute, leurs connaissances et leur amitié ont fourni les outils nécessaires pour la réalisation de ce travail.

Je souhaite tout d'abord remercier les chercheurs qui ont composé mon jury, Wiebke Drenckhan et Eric Maire qui ont généreusement accepté de rapporter ce travail, Marc Durand et Xavier Chateau qui l'ont examiné.

Olivier, j'ai pu profiter pendant trois ans de ton expérience, de tes conseils avisés et de ton exigence du quotidien qui m'a tant appris et qui m'apprend encore. Tu as toujours su te rendre disponible pour nos longues discussions et j'ai apprécié chacune d'elles, qu'il s'agisse de science ou de leçons de vie. Je souhaite vraiment te remercier pour ta grande patience et ta confiance. Merci pour tout, et merci d'avoir dirigé ma thèse.

Merci Yacine pour ta rigueur empreinte d'une grande pédagogie. Tu m'as aiguillé sur la voie du détail et du perfectible, une route sur laquelle je compte bien progresser encore. Nos discussions mécaniques et tomographiques m'ont tant appris. Merci pour ton implication et ta bonne humeur du quotidien durant ces trois ans.

Merci Tamar pour ton écoute, tes conseils avisés et tes réponses à mes nombreuses questions. J'ai beaucoup appris et grandi humainement grâce à ton accompagnement et je veillerai à poursuivre cet apprentissage. Je t'en suis très reconnaissant. Merci pour ta confiance et ta patience.

Merci Jean-Yvon pour ton regard critique et nos discussions. J'ai pu partager ta vision des sciences et de la rigueur. Merci également de m'avoir fait découvrir la magie de la tomographie.

Merci Xavier pour nos nombreuses discussions dans l'espace parsemées de petites blagues. J'étais souvent perdu mais tu as toujours pris le temps d'emprunter un autre chemin pour me retrouver. Merci pour ta bonne humeur et ta disponibilité.

Merci à David et Cédric pour leur implication à la construction de notre dispositif expérimental et leur écoute face à mes nombreuses demandes.

Merci à Hans et Carole pour leur disponibilité, leur formation et surtout leur bonne humeur. J'ai pu partager votre goût de l'expérimental à travers nos expériences. Merci pour votre patience à mes demandes et votre compréhension. Merci également à Alan et Jaona pour votre aide et nos discussions. Merci aux membres des équipes de Saint-Gobain Recherche pour leur accueil chaleureux.

Merci à Amigo pour sa disponibilité et pour avoir répondu à nos nombreuses questions au long de ces trois années. Je remercie également Matthieu Joanicot, à l'initiative de ce sujet, et Manfredi Dino, pour leur confiance.

Un grand merci à ma co-bureau Asmaa, un vrai rayon de soleil. Merci pour ta gentillesse, ton amitié, ton écoute et ta générosité. Je te souhaite le meilleur pour la suite.

Une dédicace chaleureuse aux autres thésards de l'équipe mousse avec qui les discussions ont toujours été riches François et Blandine. Merci à Thibault pour nos séances de sport (dangereuses) et plus généralement merci à nos deux Marie, Meng, Xiao, Jennifer, Yousra, Ihlam, Alizée, Rémy, Michel, Simon, Jules, Francesco, Nidal, Gaétan, Elie, Leila, Oumar, Rami et Lhassan. Vous avez fait vivre la team Kepler et avez été merveilleux, merci pour cette amitié.

Merci également aux permanents du laboratoire qui ont toujours su être à l'écoute et dépanner : Julie, Jaime, Christophe, François, Abdoulaye, Jean-Noël, Florence, Nathalie, Carmen, Eric, Delhia, Denis, Laurent, Philippe, Sandrine, Anaël, Pascal. Une pensée pour Stéphane. J'espère n'avoir oublié personne.

Merci également à ma famille et mes amis de l'extérieur, qui m'ont toujours soutenu malgré la distance. Vous êtes le noyau sur lequel une personne repose.

Ces remerciements te sont dus depuis longtemps et je suis heureux de te les adresser aujourd'hui. Merci à toi Marianne pour ta patience et les longues heures cumulées à écouter l'histoire de mes mousses. Merci pour tout ton amour et la force que tu me donne chaque jour.

En aparté de tout cela, j'ai une dernière pensée émue pour ma « manip » qui ne m'a (presque) jamais laissé tomber pendant ces trois ans et a toujours su remplir son rôle à merveille. Elle est désormais entre tes mains Asmaa et j'espère de tout cœur qu'entre vous ça mousse !

Table des Matières

Introduction	10
Chapitre 1 : Etat de l'art	13
1. Des mousses liquides aux mousses solides	14
1.1. Stabilité des mousses liquides.	14
1.1.1. Mousses et tension superficielle.	14
1.1.2. Les tensioactifs	15
1.2. Structure des mousses liquides.	17
1.2.1. La fraction liquide.	17
1.2.2. Loi de Young-Laplace	19
1.2.3. Lois de Plateau	19
1.2.4. Organisation géométrique des mousses	21
Mousses monodisperse ordonnées	21
Mousses monodisperses désordonnées	24
Mousses polydisperses	25
1.2.5. Structure des éléments de réseau, effet de la fraction liquide volumique.	27
1.3. La pression osmotique	28
1.4. Phénomènes de vieillissement	30
1.4.1. Processus de réarrangement T1 et T2	30
1.4.2. La coalescence	31
1.4.3. Le mûrissement	32
1.4.4. Le drainage	35
Drainage gravitaire	35
Drainage forcé	36
2. Mécanique des mousses solides	38
2.1. Morphologie des mousses solides	38
2.1.1. La fraction solide ou densité relative	38
2.1.2. Microstructure	38
2.2. Mécanismes de déformation	39
2.2.1. Compression	40
2.2.2. Elongation	43
2.3. Comportement mécanique avec la fraction solide, les modèles de mousses cristallisées	44
2.3.1. Les approches historiques	44
2.3.2. Le modèle cubique de Gibson et Ashby	45
2.3.3. Le modèle de Kelvin	47
2.3.4. Le modèle cubique face centrée	48
2.4. Comportement viscoélastique des mousses polymères	49
2.4.1. Principe et modélisation	49
2.4.2. Comportement mécanique de mousses viscoélastiques	50

3. Génération de mousse, l'outil microfluidique	52
3.1. Génération de mousse dans une géométrie microfluidique	52
3.2. Mécanisme de rupture et taille des objets	53
Conclusion	57
Chapitre 2 : Matériaux et méthodes	58
1. Dispositif de génération de films de mousse à morphologie contrôlée	59
1.1. Dispositif et système	59
1.2. Génération de la mousse aqueuse précurseur	60
1.3. Mélange avec la dispersion de polyuréthane	62
1.4. Mise en forme du film de mousse PUD	63
1.5. Séchage des films de mousse PUD	64
1.6. Réticulation du polymère par cuisson	65
2. Techniques d'analyse de la structure des films de mousse	67
2.1. Principe de la mesure	67
2.2. Seuillage des images	68
3. Mesures mécaniques en élongation :	70
3.1. Analyse mécanique dynamique : Principe de mesure	70
3.2. Mesures en DMA	72
3.2.1. Mesure de la température de transition vitreuse	72
3.2.2. Reproductibilité des mesures de modules de conservation	73
3.3. Temps optimal de réticulation du polymère	74
3.3.1. Génération de films PUD	74
3.3.2. Détermination du temps optimal de réticulation pour les échantillons.	75
3.4. Essais de rupture	76
4. Mesures de compression au rhéomètre	77
4.1. Géométrie et séquence d'essai	77
4.2. Mesures en compression	78
4.2.1. Caractéristiques géométriques des échantillons	78
4.2.2. Grandeurs mécaniques	79
Complément : Well-controlled foam-based solid coatings	80
1. Introduction	80
2. Materials and methods	80
2.1. Materials	80
2.2. Production of the foam coatings	81
2.2.1. Production of the precursor aqueous foam	81
2.2.2. Polymer suspension / precursor foam mixing	82
2.2.3. Shaping and curing of the foam coating	83
2.3. Morphology characterization	83
3. Results and discussion	84

3.1. Control of the density -----	85
3.2. Control of the pore size distribution -----	88
3.3. Control of the coating's thickness -----	90
3.4. Control of the structure -----	91
4. Conclusion -----	94
Complément : Tomographie à rayons X -----	96
1. Profils de fraction solide volumique et structure CFC -----	96
2. Structure des mousses monodisperses, position des proches voisins -----	98
<i>Chapitre 3 : Propriétés mécaniques des films de mousse en élongation uniaxiale -----</i>	<i>101</i>
1. Introduction -----	102
2. Materials and methods -----	103
2.1. Elastic modulus for the PU matrix and foam samples -----	103
2.2. Foam ribbon tension at high strain -----	103
3. Results -----	103
3.1. Foam structure -----	103
3.2. Viscoelastic behavior -----	106
3.3. Foam ribbon small strain mechanics -----	108
3.4. Foam ribbon high strain mechanics -----	111
4. Discussion -----	112
Conclusion -----	115
Complément : Caractérisation de la viscoélasticité des mousses -----	116
1. Modèle généralisé de Maxwell -----	116
1.1. Loi de comportement du modèle -----	116
1.2. Résolution du système -----	117
1.2.1. Essai d'élongation uniaxiale continue -----	117
1.2.2. Essai de relaxation de la contrainte -----	118
1.2.3. Essai oscillatoire en élongation -----	118
2. Ajustements du modèle -----	119
2.1. Ajustements réalisés sur la matrice polyuréthane -----	119
2.1.1. Elongation uniaxiale continue -----	119
2.1.2. Relaxation de la contrainte -----	119
2.1.3. Elongation uniaxiale oscillatoire -----	120
2.1.4. Modèle complet -----	121
2.2. Ajustements réalisés sur les mousses polyuréthanes -----	123
2.2.1. Elongation uniaxiale continue -----	123
2.2.2. Relaxation de la contrainte -----	125
2.2.3. Elongation uniaxiale oscillatoire -----	126
2.3. Comparaison entre la matrice et les mousses -----	127

Chapitre 4 : Propriétés mécaniques des films de mousse en compression uniaxiale	129
1. Introduction	130
2. Materials and methods	131
2.1. Foam structure	131
2.2. Compression tests on foams	132
3. Results	132
3.1. Foam morphology	132
3.1.1. Polydisperse foams	132
3.1.2. Monodisperse foams	136
3.2. Foam mechanics	139
3.2.1. Matrix and foam viscoelasticity	139
3.2.2. Polydisperse foams	140
3.3.2. Monodisperse foams	143
4. Discussion	145
4.1. Overview of the results for compression of the foam coatings	145
4.2. Elastic modulus of monodisperse samples	145
4.3. Structure-induced foam buckling behavior	147
Conclusion	148
Complément : Mesures complémentaires	149
Complément : Pixellisation, influence de la taille du voxel	151
Complément : Mousses bidisperses	155
1. Generation	155
2. Bidisperse foam coatings morphology	155
3. Bidisperse foams mechanics	158
4. Elements of discussion	159
Conclusion et perspectives :	162
Bibliographie	165

Introduction

Les mousses solides sont des matériaux complexes et surprenants dont les formidables propriétés expliquent leur large spectre d'applications. Constituées de pores distribués dans une matrice solide, elles tirent profit à la fois des propriétés de la matrice et de leur structure. Dans un contexte environnemental de développement durable toujours plus entraînant et innovateur, les mousses occupent une place centrale dans le monde de l'industrie grâce notamment à leur faible densité comparée aux matériaux usuels et leur important ratio surface sur volume. Suivant leur nature, on les retrouve ainsi dans des domaines aussi variés que l'automobile [1], le packaging [2], l'isolation thermique [3] et acoustique [4], ou encore pour la catalyse chimique [5]. L'intérêt grandissant pour ces matériaux a conduit à un grand nombre d'études fondamentales pour comprendre le lien complexe qui relie leurs propriétés mécaniques et leur structure [6]–[10]. En effet, si les propriétés mécaniques des mousses solides sont intimement liées à la nature de la matrice et à leur densité, elles sont également très dépendantes de leur structure, c'est-à-dire de la manière dont les bulles s'arrangent entre elles et forment un squelette solide. La compréhension du lien entre cette structure et le comportement mécanique des mousses s'est ainsi fortement développée ces dernières années grâce à de nouvelles techniques. La génération de mousses modèles est ainsi mieux maîtrisée, grâce par exemple aux procédés en deux étapes faisant appel à la micro ou millifluidique, qui permet un contrôle des tailles de bulle particulièrement précis [11]–[13]. En parallèle, des méthodes de caractérisations structurales comme la tomographie à rayons X se sont elles aussi fortement développées, permettant une compréhension toujours plus complète de la structure notamment lors d'essais in-situ [14]–[16].

Cependant, avec l'arrivée de nouvelles technologies de pointes dont les dimensions sont toujours plus réduites, les mousses ont dû s'adapter sous des formes plus complexes. On voit ainsi apparaître des mousses sous la forme de revêtements, de films ou de rubans de faible épaisseur [17], [18]. Leurs fonctions sont diverses, il peut s'agir de l'atténuation des vibrations, sous forme de joints entre deux pièces par exemple, ou encore de protection d'éléments sensibles au cœur des technologies microélectronique comme les smartphones. Dans cette configuration, la structure est confinée et est susceptible de générer des effets habituellement peu observés sur les mousses en volume qui peuvent potentiellement apporter une forte contribution aux propriétés mécaniques. Si les études sur les propriétés mécaniques de mousses habituellement en volume sont nombreuses, il n'existe à notre

connaissance aucun équivalent pour des mousses fines dont la structure est confinée avec un très faible nombre de bulles dans l'épaisseur.

L'objet de cette thèse est donc de générer des films de mousse modèles en contrôlant chacun des paramètres structuraux pour caractériser leur effet sur le lien reliant la structure aux propriétés mécaniques dans les conditions que peuvent imposer la faible épaisseur comparée à la taille des bulles. Pour générer de tels systèmes, nous avons développé un dispositif millifluidique permettant de mélanger une mousse aqueuse modèle à une dispersion de particule de polyuréthane. La mousse est ensuite déposée sur une surface plane avec une épaisseur fixée grâce à une buse d'injection positionnée sur une plateforme mobile. Une fois réticulée, la structure de la mousse est caractérisée par microscopie optique, microscopie électronique à balayage ou tomographie à rayons X et l'élasticité des films est étudiée en elongation et en compression.

Le premier chapitre est un état de l'art découpé en trois sous-parties. Dans la première sont décrits les mécanismes de stabilité et la structure des mousses liquides. La seconde présente les principaux travaux réalisés sur la mécanique des mousses solides et tente d'établir son lien étroit avec la structure. Une dernière partie présente l'outil microfluidique pour la génération de mousses très monodisperses.

Le second chapitre décrit les méthodes expérimentales de génération de mousses confinées de polyuréthane employées dans ce travail. Il y est abordé la question de la stabilité à l'état liquide face aux mécanismes de vieillissement et la caractérisation des structures solides obtenues pour différents paramètres de fabrication.

Le chapitre trois présente les résultats mécaniques obtenus en elongation uniaxiale à petites et grandes déformations. Nous verrons que la structure particulière des mousses confinées apporte une contribution importante à l'élasticité de ces systèmes indépendamment de la fraction solide volumique. Notamment, il y est établi que le nombre moyen de bulle dans l'épaisseur est un paramètre critique, contrairement à la distribution des tailles de bulles.

Le chapitre quatre traite des résultats obtenus en compression également à petites et grandes déformations et décrit un important effet de la distribution des tailles de bulles. Cet effet est attribué à la nature confinée de la structure qui est déformée lors du retrait. Ainsi, les mousses monodisperses ont un comportement mécanique bien meilleur que les mousses polydisperses.

Chapitre 1 : Etat de l'art

1. Des mousses liquides aux mousses solides

Les mousses solides sont souvent obtenues depuis une mousse initialement à l'état liquide, qui subit par la suite une étape de solidification suivant différents procédés. C'est ce que l'on appelle communément le procédé en deux étapes. La structure de la mousse liquide précurseur sera donc celle de la mousse solide (si la solidification n'entraîne pas d'évolution morphologique) ou servira de point de départ à la structure finale (si la solidification présente des mécanismes de type retrait, très fréquents pour certains élastomères par exemple). Ainsi, pour les procédés de génération de mousses solides en deux étapes, contrôler finement la structure initiale de la mousse liquide permet de contrôler celle de la mousse solide et d'étudier plus aisément ses propriétés. La compréhension des mousses à l'état liquide a été le sujet de nombreuses études depuis une trentaine d'année qui ont apporté un grand nombre d'informations quant à leur organisation structurale et les raisons de leur stabilité. Nous allons nous intéresser dans cette partie à l'origine de la stabilité des mousses liquides et à l'organisation géométrique du réseau de la phase continue. Dans un second temps, nous regarderons les conséquences sur le comportement des mousses liquides dans le temps dont va beaucoup dépendre la capacité de solidifier une structure contrôlée. Nous ne ferons pas de distinction entre mousses aqueuses et mousses organiques qui, si elles sont souvent plus visqueuses, ne sont pas si différentes en termes de propriétés structurales et obéissent aux mêmes lois de comportement.

1.1. Stabilité des mousses liquides.

1.1.1. Mousses et tension superficielle.

La stabilité des mousses est régie par un ensemble de phénomènes présents à différentes échelles. C'est tout d'abord la tension superficielle qui permet l'existence des surfaces de film qui sont partagées entre deux bulles. Elle trouve son origine dans les interactions de Van der Waals qui assurent la cohésion entre les molécules de la phase liquide. Ces dernières contribuent notamment à placer le système dans un état d'énergie minimale en réduisant l'énergie libre. Dans le cas de la présence d'une interface, les molécules qui y sont présentes ne pourront pas se lier avec celles de la phase gaz (voir figure 1) et ne pourront donc pas diminuer leur énergie aussi efficacement que les molécules de bulk le font en se liant entre elles. L'interface présente donc une énergie libre plus importante que le reste de la phase continue.

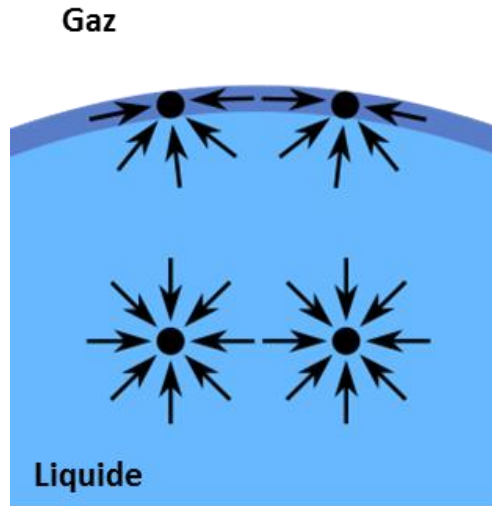


Figure 1 : Illustration de la réduction d'énergie libre du système par liaison entre molécules de la phase liquide. Les flèches noires représentent les liaisons entre molécules. Compte tenu de leur différence de nature, les molécules de la phase gaz et liquide ne peuvent se lier entre elle. L'interface possède donc une énergie libre plus importante que le bulk.

La tension superficielle γ est définie comme l'énergie libre par unité de surface qui est nécessaire pour amener une molécule du bulk à l'interface dans le but d'en augmenter la surface. Elle s'écrit donc :

$$\gamma = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{T,V,n} \quad (1.1)$$

Où ∂E est la variation de l'énergie totale du système pour augmenter l'interface de ∂S à température T , volume V et nombre de molécules n constant. Le terme de tension superficielle vient du fait qu'elle peut être exprimée comme une énergie mais est généralement exprimée comme une force par unité de longueur qui tend à réduire l'interface liquide/gaz. Dans les mousses, dont les interfaces sont extrêmement nombreuses, la tension superficielle est primordiale pour la stabilité du système [19]. La valeur typique de la tension superficielle dans une mousse est de l'ordre de 30 mN.m^{-1} . Entre l'eau et l'air sans tensioactifs, celle-ci est de l'ordre de 72 mN.m^{-1} .

1.1.2. Les tensioactifs

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles qui, de par leur nature chimique, vont diffuser favorablement à l'interface. On distingue différents types de tensioactifs que sont les tensioactifs anioniques (la tête polaire porte une charge négative), cationiques (charge positive), amphotères

(charges positives et négatives) ou non ioniques (pas de charge). Dans le cas d'une mousse aqueuse, la tête polaire des tensioactifs est orientée favorablement vers la phase aqueuse et la chaîne aliphatique hydrophobe vers la phase gaz. Dans cette configuration, les tensioactifs diminuent la tension superficielle de l'interface en venant y former une monocouche comme présenté sur la figure 2a. Celle-ci est complète avant que la concentration en tensioactifs atteigne la concentration micellaire critique (CMC) et les autres molécules tensioactives vont ensuite rester en solution et favorablement former des micelles, des agrégats de tensioactifs sphériques. L'augmentation de la concentration n'a alors plus d'impact sur la tension superficielle [19]–[21]. La valeur de la CMC est principalement dépendante de la nature chimique du tensioactif. Les tensioactifs à l'interface ne restent en réalité pas en place, mais rétrodiffusent en continu dans le bulk et sont ainsi remplacés par les tensioactifs qui restent en solution [22]. Cette dynamique de diffusion est grandement responsable de la viscoélasticité des films de mousse dont la tension superficielle augmente localement là où le film s'amincit lors de sollicitations mécaniques. La différence de tension superficielle conduit alors à un phénomène de diffusion des tensioactifs vers ces zones affaiblies, connu sous le nom d'effet Marangoni [23], qui tend à replacer le système à l'équilibre. Ainsi, la quantité de tensioactifs présents en solution doit être suffisante pour que le film puisse encaisser certaines déformations et les conditions optimales de stabilité d'une mousse sont généralement atteintes pour des concentrations en tensioactifs bien au-delà de la CMC. Les têtes polaires des tensioactifs jouent également un rôle important pour la stabilité des films de mousses. En effet, elles apportent une contribution (sous forme d'opposition stérique et/ou électrostatique si le tensioactif est chargé) à la pression de disjonction, qui s'oppose au rapprochement des deux interfaces liquide/gaz constituant le film, évitant ainsi sa rupture [19], [24]–[26]. Les tensioactifs sont donc un des acteurs principaux de la stabilité des mousses. On peut également différencier les tensioactifs par leur poids moléculaire. Les tensioactifs imposants ont une cinétique de diffusion plus lente à l'interface et ne sont donc pas de très bon agents moussant, mais les mousses obtenues seront plus stables dans le temps à condition de ne pas être sollicitées mécaniquement [27]. Les petits tensioactifs diffusent beaucoup plus vite à l'interface, ce qui facilite grandement le moussage, mais les mousses obtenues seront cinétiquement moins stables. La combinaison en co-tensioactif est parfois privilégiée pour l'obtention de systèmes moussant facilement et stables dans le temps [28].

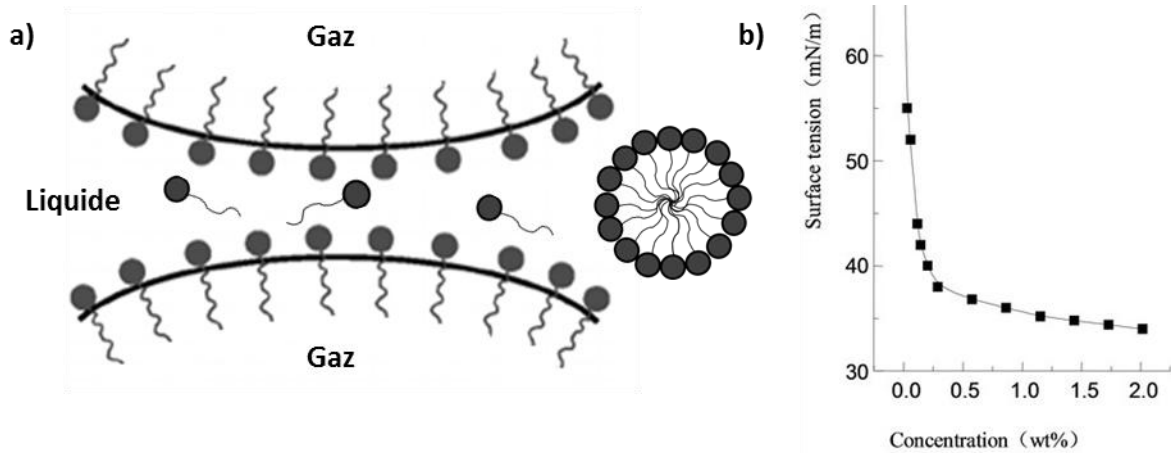


Figure 2 : a) Illustration d'un film de mousse constitué de deux interfaces liquide gaz (courbes noires). Les tensioactifs diffusent favorablement à l'interface, la tête polaire hydrophile est orientée vers la phase liquide, la chaîne aliphatique hydrophobe est orientée vers la phase gaz. Les tensioactifs forment une monocouche qui stabilise l'interface. Au-delà de la CMC, les tensioactifs forment des agrégats, comme les micelles sphériques (à droite). b) Evolution de la tension superficielle avec la concentration en espèce tensioactive, exemple d'un tensioactif SDS (Sodium dodecyl sulfate extrait de [21]). L'ajout de tensioactif contribue à réduire rapidement la tension superficielle jusqu'à la CMC. L'augmentation de la concentration ne modifie ensuite quasiment plus la valeur de la tension superficielle.

1.2. Structure des mousses liquides.

1.2.1. La fraction liquide.

La structure des mousses liquides est principalement dépendante de la fraction liquide volumique de la mousse ϕ_L .

$$\phi_L = \frac{V_{\text{Liquide}}}{V_{\text{mousse}}} \quad (1.2)$$

On distingue trois principaux régimes :

- Lorsqu'une phase gaz est dispersée dans une phase liquide et que la fraction liquide volumique est supérieure à 0.36, les bulles ne sont pas en contact et sont parfaitement sphériques [25]. Cet état est communément appelé liquide bulleux (voir figure 3).
- Lorsque la fraction liquide diminue, les bulles entrent en contact et se déforment pour réduire leur énergie de surface. Elles se partagent une surface commune, un film, constituée de deux interfaces liquide/gaz. La mousse est alors dite humide. La valeur de ϕ_L critique pour laquelle une mousse passe d'un liquide bulleux à une mousse humide est propre à chaque mousse. Elle

varie pour des mousses polydisperses désordonnées et peut atteindre 0,36. Pour des mousses monodisperses, cette limite dépend du type d'empilement de sphères solides observé. Elle est par exemple théoriquement égale à 0,26 pour un empilement cubique face centrée (CFC).

- Si l'on réduit encore la fraction liquide volumique jusqu'à $\phi_L < 0,1$ on obtient une mousse dite sèche. Les bulles sont complètement déformées à cause du peu de liquide présent et s'organisent géométriquement en polyèdres pour assurer l'empilement avec une énergie de surface aussi faible que possible.

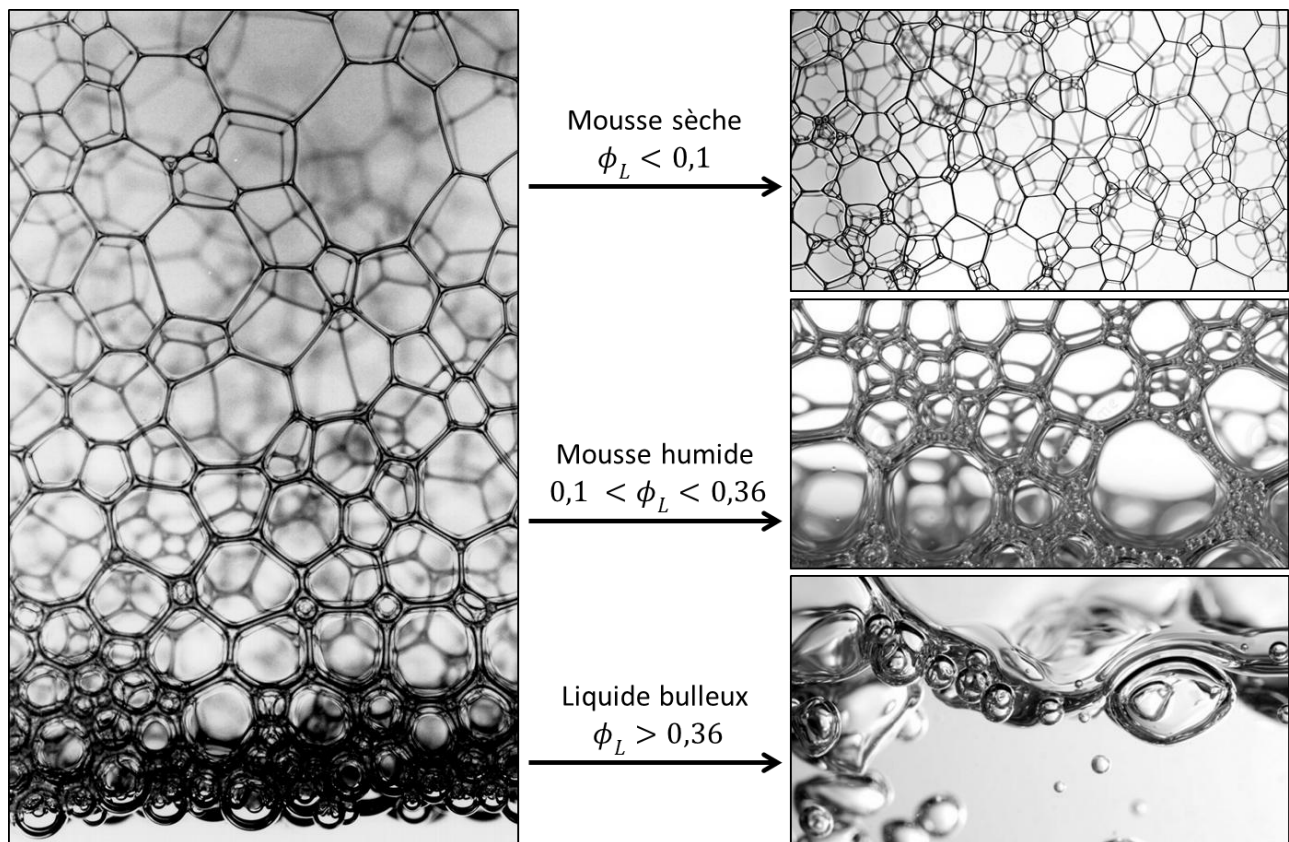


Figure 3 : Illustration d'une mousse avec un gradient de fraction liquide volumique. En bas, la mousse est en contact avec une solution liquide, sa fraction liquide est importante et les bulles sont à peine en contact ponctuel. Au-dessus, la fraction liquide volumique diminue et les bulles entrent en contact en se partageant un film comme surface commune. Les bulles se déforment progressivement avec la diminution de la fraction liquide volumique et forment finalement des polyèdres au sein d'une mousse sèche.

1.2.2. Loi de Young-Laplace

Dans une mousse, la courbure des interfaces est majoritairement due à une différence de pression de part et d'autre du film qui tend à creuser l'interface. L'équilibre entre cette différence de pression et les forces normales imposées par la tension superficielle constitue la loi de Laplace que l'on peut écrire :

$$\Delta P = P_A - P_B = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.3)$$

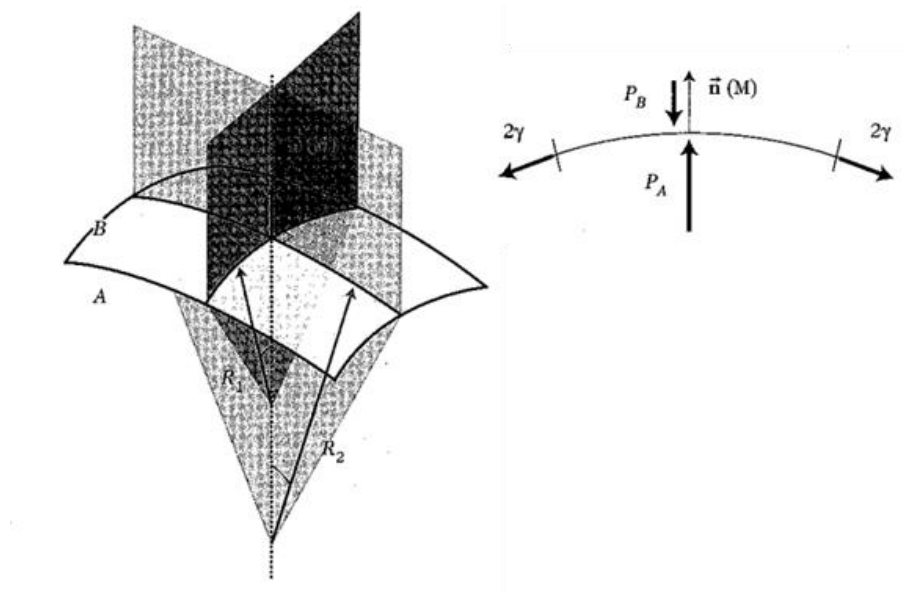


Figure 4 : Illustration de la Loi de Laplace pour une interface de courbures R_1 et R_2 , schématisée à droite par la courbe noire, soumises à des pressions P_A et P_B . Extrait de [29].

Où ΔP est la différence de pression de part et d'autre de l'interface, γ la tension superficielle et R_1 et R_2 sont les rayons de courbure de l'interface. C'est donc la tension superficielle qui impose la courbure des interfaces au sein de la mousse dans le but de réduire au maximum l'énergie de surface du système.

1.2.3. Lois de Plateau

La structure élémentaire du réseau interstitiel liquide d'une mousse a été pour la première fois décrit en 1873 par Josph Plateau [30] lors de l'étude de films de savons. Ses observations, décrites par les lois de Plateau, ont seulement été démontrées dans les années 1970 par Almgren et Taylor [31]. Les lois de

Plateau décrivent localement l'assemblage de bulles qui assure la minimisation de la surface d'empilement et la conservation du volume des bulles. Ces lois, valables tant qu'on ne s'éloigne pas trop de l'hypothèse d'une mousse idéale (mousse très sèche, au repos, incompressible pour des surpressions petites devant la pression atmosphérique et dotée de films sans épaisseur de tension superficielle 2γ), constituent des conditions nécessaires et suffisantes pour assurer un équilibre mécanique et sont les suivantes [19] :

- 1^{ère} Loi de Plateau : Chaque film a une courbure moyenne constante fixée par la loi de Laplace.
- 2^{ème} Loi de Plateau : Les films se rencontrent par trois aux bords de Plateau avec des angles de 120° .
- 3^{ème} Loi de Plateau : Les bords de Plateau se rencontrent par quatre aux nœuds (ou vertex) avec des angles de $109,5^\circ$.

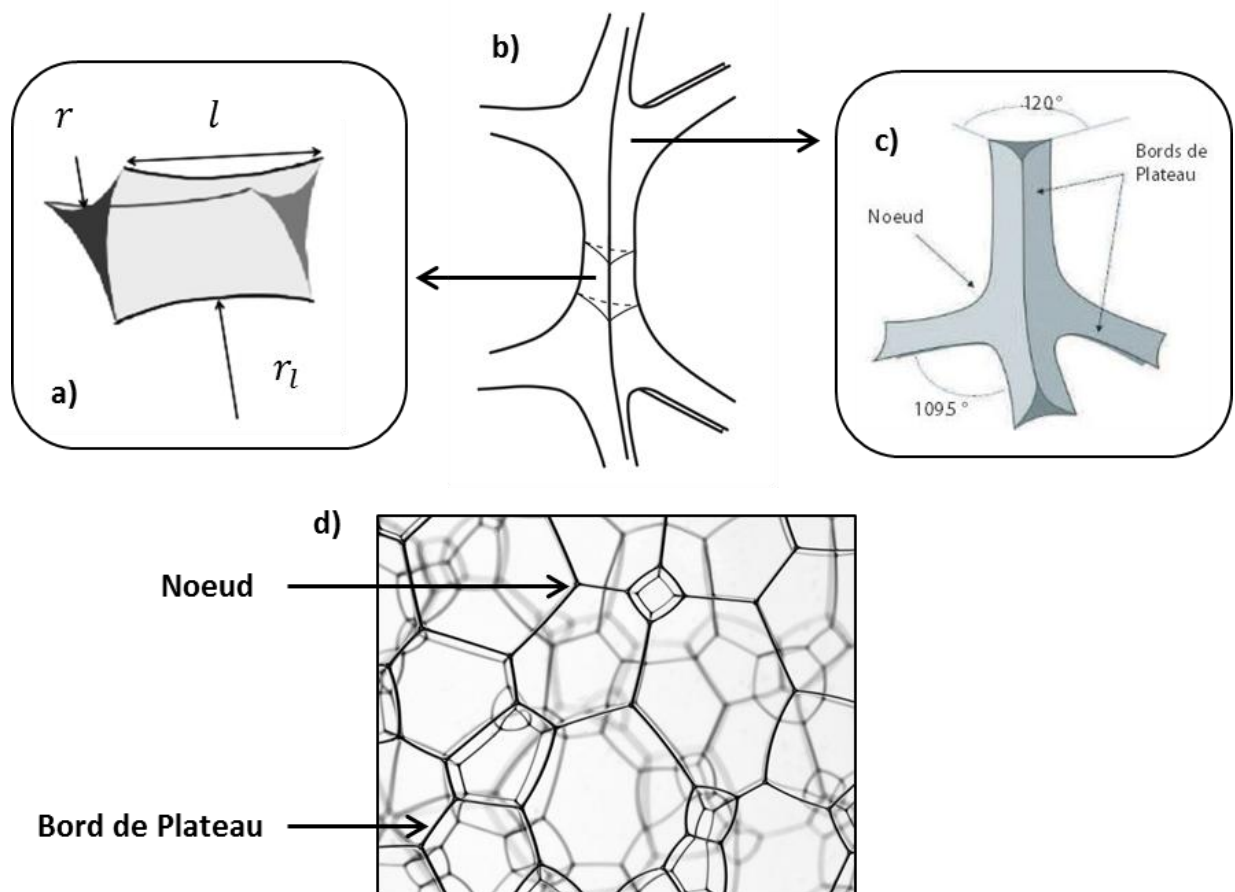


Figure 5 : a) Structure d'un bord de Plateau de section S et de longueur l présentant deux rayons de courbures r et r_l . b) Structure regroupant deux nœuds connectés ensemble par un bord de Plateau commun (extrait de [32]). c) Structure d'un nœud avec quatre bords de Plateau illustrant les lois de Plateau. d) Identification des éléments au sein d'une mousse sèche.

1.2.4. Organisation géométrique des mousses

Mousses monodisperse ordonnées

Les mousses monodisperses sont généralement considérées comme telles lorsque leur indice de polydispersité est inférieur à 5% [33]. Contrairement à la majorité des mousses qui sont plutôt polydisperses, les mousses monodisperses sont capables de s'ordonner spontanément, et une analogie peut même être faite entre leur structure et un empilement classique de sphères solides. On peut distinguer deux cas limites.

Dans le cas d'une mousse en limite sèche où ϕ_L est très faible, le problème des empilements parfaits de bulles a été très tôt étudié. Le physicien Lord Kelvin énonce ainsi en 1887 une conjecture sur l'existence d'un pavage complet de l'espace à 3 dimensions par des cellules de volumes identiques et de surfaces minimales. Longtemps, l'octaèdre tronqué qui présente 14 faces (8 hexagones et 6 carrés observables sur la figure 6a), connu aujourd'hui sous le nom de cellule de Kelvin, était présenté comme la solution optimale de ce problème et correspondait à la géométrie d'une tessellation de Voronoi d'un empilement cubique centré (CC). Cependant, la structure de Weaire et Phelan, découverte en 1994, est venue contredire cette solution [34][35]. Elle consiste en un assemblage de dodécaèdres réguliers avec 12 faces pentagonales et de trapézoèdres hexagonaux tronqués avec 12 faces pentagonales et 2 faces hexagonales comme présenté sur la figure 6b. Plus récemment, une nouvelle structure a été proposée par Opsomer et Vandewall [36] à l'aide d'un algorithme de recherche des structures. Cependant, la solution ici proposée est un assemblage de cellules à 12 et 16 faces qui ont un volume significativement différent et ne respectent donc plus la conjecture de Kelvin. Il est également important de noter que si la cellule de Kelvin est facilement obtenue expérimentalement [33], [37], [38], la structure de Weaire et Phelan n'a été observée qu'en contact avec une surface modifiée qui prend en compte les conditions aux limites de la structure [39]. Ainsi, la majeure partie des études se basant sur des hypothèses de mousses sèches ont été réalisées en considérant la géométrie de la cellule de Kelvin.

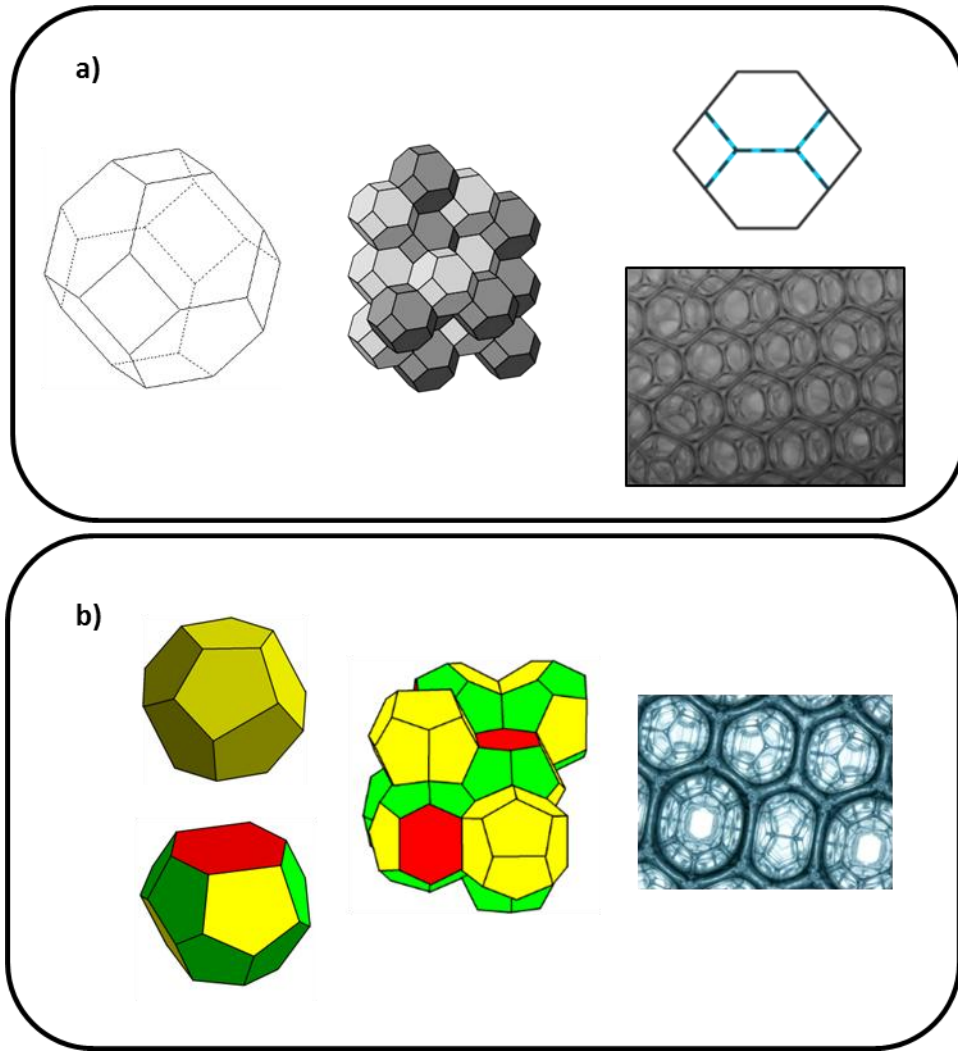


Figure 6 : a) Octaèdre tronqué (Cellule de Kelvin), cellule élémentaire correspondant à la géométrie de Voronoi d'un CC et empilement associé. Observation du pattern particulier de l'empilement CC vu de dessus dans une mousse polyuréthane sèche. b) Cellules constitutives de la structure de Weaire et Phelan (dodécaèdre régulier en haut, trapézoèdre hexagonal tronqué en bas) et empilement associé. Observation du pattern particulier de la structure de Weaire et Phelan vu de dessus.

En limite humide, l'empilement le plus fréquemment rencontré est le cubique face centré (CFC) à partir de $\phi_L \approx 0,26$ [37], [40], [41]. Lorsque ϕ_L diminue et atteint une valeur de 0,063 alors un changement de structure est observé et les bulles s'organisent en un empilement cubique centré.

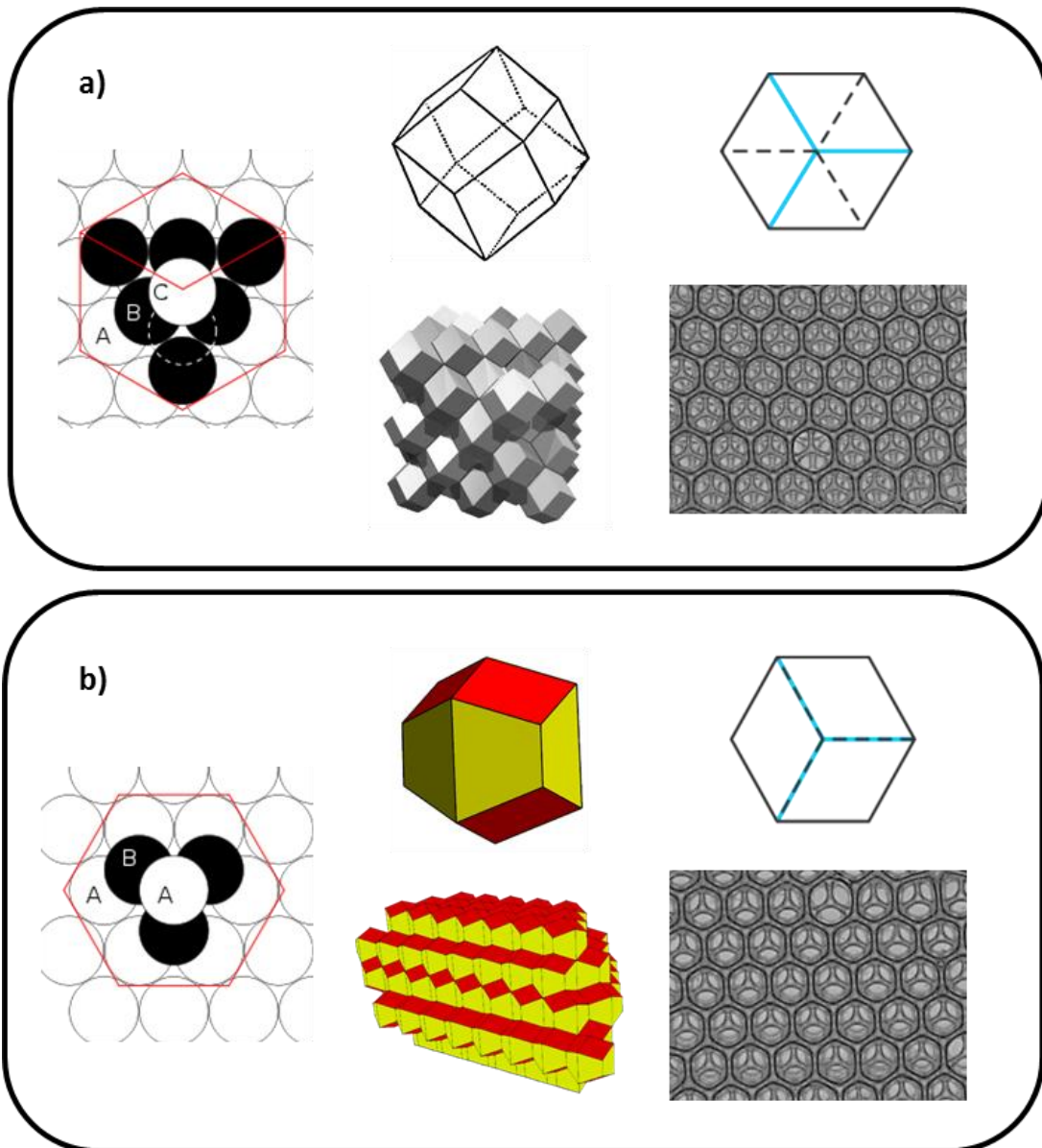


Figure 7 : a) Empilement CFC présentant les répétitions ABC caractéristiques. Dodécaèdre rhombique, cellule élémentaire correspondant à la géométrie de Voronoi d'un CFC et empilement associé. Observation du pattern particulier de l'empilement CFC vu de dessus dans une mousse polyuréthane humide. b) Empilement HC présentant les répétitions ABA caractéristiques. Dodécaèdre trapézo-rhombique, cellule élémentaire correspondant à la géométrie de Voronoi d'un HC et empilement associé. Observation du pattern particulier de l'empilement HC vu de dessus dans une mousse polyuréthane humide.

L'observation expérimentale de cette transition a été appuyée d'une étude numérique qui montre également son existence [25]. L'empilement cubique face centré n'est cependant pas le seul empilement qu'il est possible de rencontrer pour des mousses humides. Si l'on considère une couche de bulle de structure hexagonale, il est possible de superposer plusieurs couches de trois manières différentes qui donnent lieu à trois différentes structures. L'empilement cubique face centrée correspond à un

empilement de type ABC tandis qu'un empilement de type ABA correspond à un empilement hexagonal compact (HC). Une illustration des deux structures est proposée sur la figure 7. Il est aussi possible d'observer plus rarement des hybrides aléatoires qui varient les différents empilements. La géométrie correspondant à la tessellation de Voronoi d'un empilement CFC est un dodécaèdre rhombique présentant 12 faces en losange. Chaque bord de Plateau possède la même longueur. On dénote également deux différents types de nœuds au sein de cette structure. Le premier est constitué de 4 bords de Plateau qui se rencontrent tandis que le deuxième constitue une jonction entre 8 bords de Plateau et ne respecte pas l'une des lois de Plateau [42]. Concernant l'empilement hexagonal compact, la géométrie associée est un dodécaèdre trapézo-rhombique qui possède 6 faces en losange et 6 faces en trapèze. Cette géométrie présente trois différentes longueur de bord de Plateau. La tessellation de Voronoi correspond au cas d'un mousse très sèche et n'est donc pas réellement applicable aux structures présentées pour des mousses humides. Si l'on considère le volume des éléments de réseau, les deux types de nœuds observés présentent ainsi des volumes très différents.

Mousses monodisperses désordonnées

L'ordre qu'il est possible d'observer dans les mousses monodisperses est souvent issu des conditions aux limites imposées par les parois du conteneur, comme la planéité [37]. Lorsque l'on s'éloigne suffisamment de cette condition expérimentale, la structure finit par devenir aléatoire ou désordonnée à cause de défauts d'empilement et n'est plus décrite comme précédemment. Dans leurs travaux, Kraynik & al. font état de différentes structures de cellules élémentaires aléatoires observées par d'autres études en limite sèche qui ne vont pas dans le sens de la théorie classique de Kelvin, où les cellules ont majoritairement des faces à 4 ou 6 arêtes [42]. Ainsi Matzke constate par exemple l'absence complète de cellules de Kelvin dans une mousse sèche [43]. Il a également été observé que le nombre de côté par face est plutôt de 5, avec une moyenne de nombre de face par cellule de l'ordre de $\langle f \rangle \cong 13,7$ pour des cellules ayant entre 12 et 16 faces en grande majorité. En limite humide, il est beaucoup plus difficile d'obtenir une même statistique car la mousse est sensible au drainage, un phénomène cinétique de vieillissement dont nous parlerons dans la partie suivante. Il est également plus difficile de générer numériquement des mousses humides car la structure est plus complexe [44]. Les bords de Plateau par exemple possèdent une courbure et un volume plus importants, ce qui demande une capacité en mémoire de calcul plus grande. De plus, lorsque ϕ_L augmente, la mousse se réarrange topologiquement, ce qui demande un algorithme relativement robuste pour simuler de tels changements.

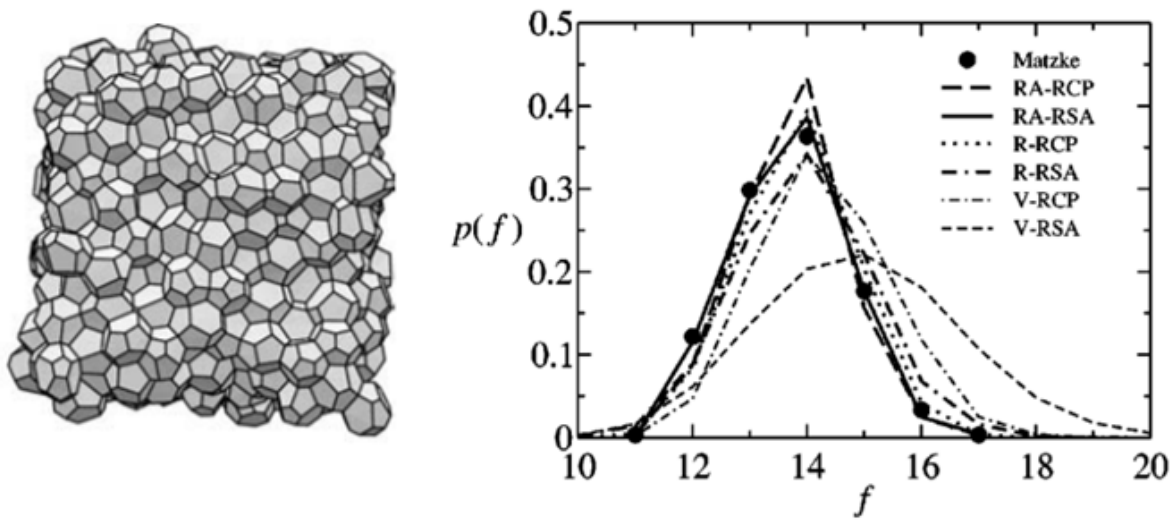


Figure 8 : Illustration d'une mousse monodisperse désordonnée et distribution du nombre de face mesuré par cellule pour différentes mousses générées. Extrait de [42].

Mousses polydisperses

On définit généralement les mousses polydisperses par leur distribution très large de diamètre de bulle. Ces distributions peuvent être très différentes. Les mousses polydisperses obtenues par des procédés de moussage mécanique classique présentent souvent une distribution gaussienne de leur diamètre de bulle, tandis que certains autres procédés, comme ceux impliquant du mûrissement présentent des distributions plus échelonnées avec une loi log normale [40]. Les mousses polydisperses sont principalement comparées par leur indice de polydispersité PDI que l'on peut définir comme :

$$PDI = 100 \frac{\sqrt{\langle D_b^2 \rangle - \langle \bar{D}_b \rangle^2}}{\langle \bar{D}_b \rangle} \quad (1.4)$$

Avec D_b le diamètre de bulle et $\bar{D}_b$ le diamètre moyen de la distribution. Pour comparer les mousses polydisperses qui peuvent être très différentes, d'autres moyens de les caractériser consistent par exemple à mesurer le nombre de faces par cellule ou le nombre de bords de Plateau moyen par face [45]. Dans la même optique, l'usage de la tomographie à rayons X permet d'accéder aux longueurs nœud à nœud des segments, à leur orientation dans l'espace, à la forme générale des cellules ou encore à la dimension des ouvertures [14], [16].

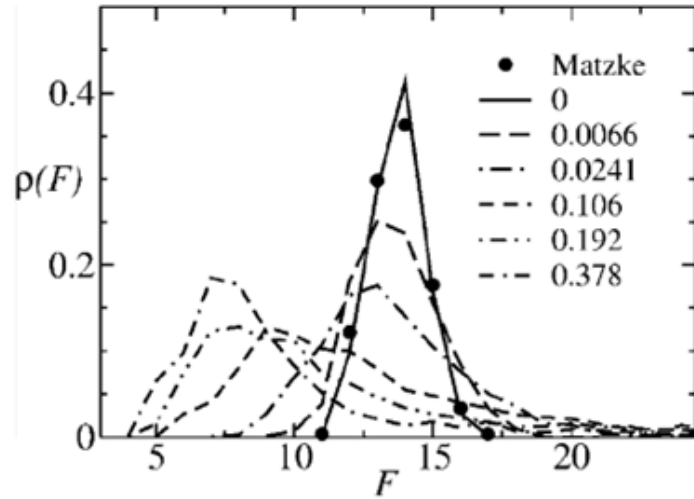
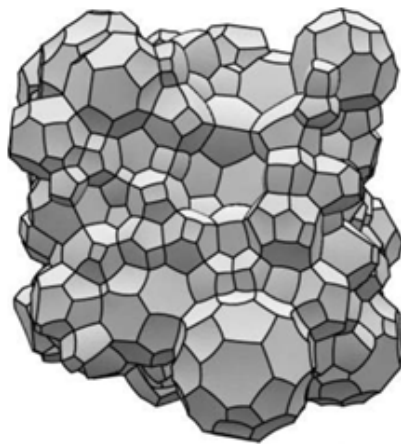


Figure 9 : Illustration d'une mousse polydisperse générée à l'aide du logiciel surface evolver et distribution du nombre de face mesuré par cellule pour différentes mousses générées. Les nombres indiqués sur le graphique représentent une porosité croissante. Extrait de [45].

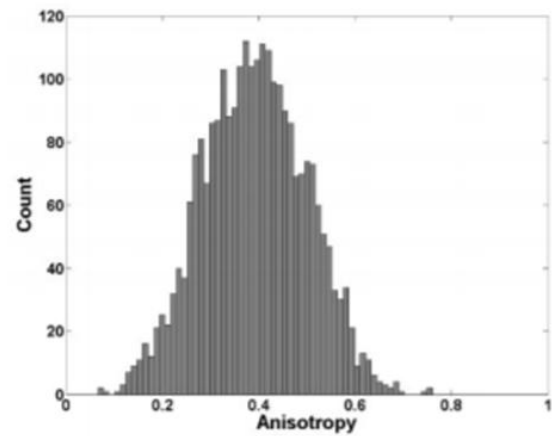
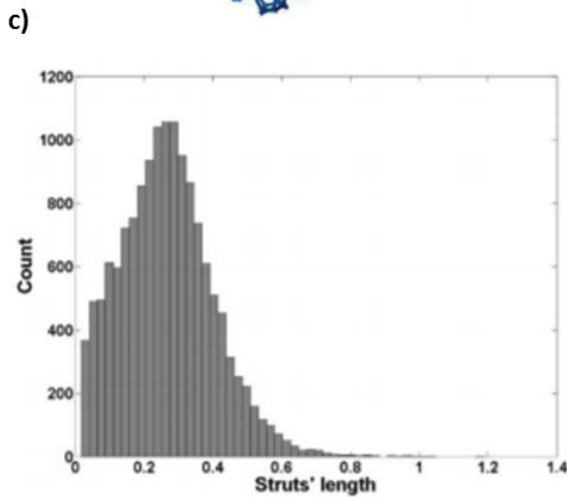
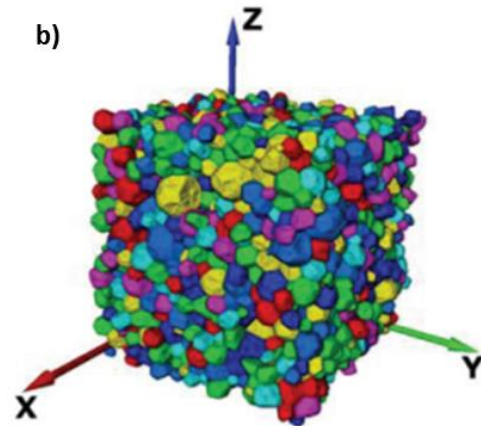
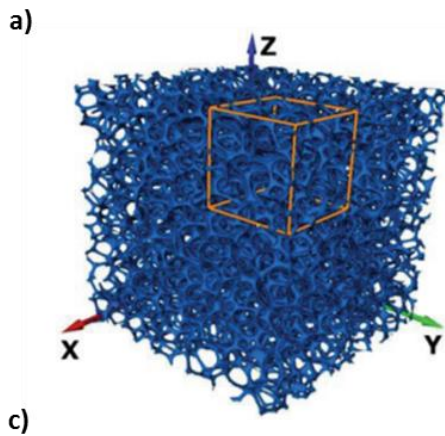


Figure 10 : a) Illustration d'une mousse polydisperse expérimentale analysée par microtomographie X b) Cellules constitutives isolées par un algorithme de type watershed. c) Résultats de mesure de distribution de longueur nœud à nœud et d'anisotropie. Extrait de [14].

1.2.5. Structure des éléments de réseau, effet de la fraction liquide volumique.

Comme présenté sur la figure 5, les bords de Plateau ont deux rayons de courbure imposés par la loi de Laplace. Dans la limite des mousses sèches, qui ont été sans doute les plus étudiées structurellement, on considère qu'un bord de Plateau n'est formé que par trois arcs de cercle de même rayon de courbure r car le rayon de courbure longitudinal r_l est très grand devant le rayon de courbure transversal r . Cette hypothèse constitue l'approximation des bords de Plateau [19]. Dans cette configuration, les nœuds ont un volume assez faible comparé aux bords de Plateau. Pour une cellule de Kelvin, il est ainsi possible d'exprimer la longueur des bords de Plateau ainsi que leur section en fonction de ϕ_L et de r pour un rayon de bulle R_v fixé. La section d'un bord de Plateau est formée de trois arcs de cercle de rayon r et on a :

$$S = \left(\sqrt{3} - \frac{\pi}{2} \right) r^2 \quad (1.5)$$

En considérant que la longueur des bords de Plateau l est approximativement celle des arêtes de la cellule de Kelvin, on a (avec $l = l_{nn}$ la longueur nœud à nœud) :

$$\frac{l}{2R_v} = 0,36 \quad (1.6)$$

Ainsi tant que $\phi_L < 0,1$ on peut relier les dimensions des éléments de réseau à la valeur de ϕ_L et :

$$\phi_L \sim 0,171 \frac{r^2}{l^2} + 0,2 \frac{r^3}{l^3} \quad (1.7)$$

Pour des valeurs extrêmement faibles de ϕ_L typiquement en dessous du pourcent, on peut négliger le deuxième terme. L'approximation des bords de Plateau constitue cependant un cas idéalisé. En réalité, augmenter la fraction liquide volumique contribue à placer davantage de liquide dans les éléments du réseau, particulièrement les bords de Plateau et les nœuds. Les rayons de courbures longitudinaux et transversaux deviennent alors très vite comparables. Ainsi lorsque l'on sort de l'approximation des bords de Plateau, l'augmentation de ϕ_L rend les bords de Plateau plus épais et également plus courts car le volume des nœuds augmente de façon importante à tel point que les bords de Plateau finissent même par disparaître. On introduit donc une fonction $\xi(\phi_L)$ qui corrige l'influence de ϕ_L et modifie les précédentes équations. Différentes valeurs peuvent être trouvées dans la littérature. Un choix possible pour $\phi_L < 0,1$ est [19] :

$$\xi(\phi_L) = 52,5\phi_L^2 - 13,2\phi_L + 2,24 \quad (1.8)$$

Ainsi on a :

$$S = \left(\sqrt{3} - \frac{\pi}{2} \right) (1,24 R_v \phi_L^{0,45})^2 \quad (1.9)$$

et :

$$\frac{l_{BP}}{2R_v} = 0,36 - \xi(\phi_L) \frac{r}{2R_v} \quad (1.10)$$

Lorsque ϕ_L augmente, les faces carrés de la cellule de Kelvin disparaissent et on assiste à la transition entre CC et CFC. Contrairement à la cellule de Kelvin, compatible avec l'approximation des mousses sèches, la structure CFC présente une géométrie de ses éléments de réseau plus complexe qui n'a été que peu étudiée. Le rayon de courbure longitudinal étant beaucoup plus faible que pour des mousses sèches et comparable au rayon transversal, la section des bords de Plateau évolue dans la longueur. De plus la limite entre nœuds et bords de Plateau est assez difficile à estimer. Ainsi à notre connaissance, il n'existe pas de formules comparables aux précédentes permettant de simplement relier la dimension des éléments de réseau à la fraction liquide volumique pour cette structure. Toutefois, dans l'hypothèse où la longueur nœud à nœud pour un empilement CFC est égale à la longueur d'une arête de dodécaèdre rhombique, on a :

$$l_{nn} = 0.55 D_b \quad (1.11)$$

De plus, grâce aux simulations numériques pouvant être réalisées sur des structures générées à l'aide du logiciel surface evolve, une expression possible de la section minimale (au centre) des bords de Plateau d'une structure CFC avec la fraction liquide volumique pour $0,05 < \phi_L < 0.26$ est [19]:

$$\frac{S}{D_b^2} = 0,4171 \phi_L^2 + 0.0023 \phi_L + 0.0005 \quad (1.12)$$

1.3. La pression osmotique

La pression osmotique est habituellement définie en utilisant un système de deux solutions de concentrations différentes séparée par une membrane semi-perméable. Il s'agit alors du minimum de pression à imposer à l'une des solutions pour empêcher le solvant de la solution la moins concentrée de passer à travers la membrane pour rejoindre la solution la plus concentrée par effet osmotique. Dans une mousse, l'effet osmotique est observé entre la phase liquide et la « solution » de bulle qu'est la mousse, mais est ici due à la présence d'interface [37], [46]. La pression osmotique se traduit par un

effet de capillarité, la mousse aspire le liquide. Cet effet est plus important avec les mousses sèches car les interfaces sont plus importantes. La pression osmotique se déduit du travail à fournir pour extraire un volume de liquide dV_l d'une mousse. En négligeant l'énergie potentielle due à la gravité et en supposant le gaz incompressible, le travail est donné par la variation d'énergie interfaciale :

$$-\Pi_o dV_l = \gamma dS_{int} \quad (1.13)$$

Avec Π_o la pression osmotique, et S_{int} l'aire interfaciale totale. On peut exprimer dV_l comme une variation de la fraction liquide volumique $d\phi_L$:

$$d\phi_L = d\left(\frac{V_l}{V_l + V_g}\right) = \frac{(1 - \phi_L)^2}{V_g} dV_l \quad (1.14)$$

Où V_g est le volume de gaz total contenu dans la mousse. On a donc une expression de dV_l en fonction de la variation en fraction liquide volumique que l'on peut utiliser dans l'équation (1.13) pour obtenir une expression de la pression osmotique en fonction de la fraction liquide volumique :

$$\Pi_o = -\gamma(1 - \phi_L)^2 \frac{d}{d\phi_L} \left(\frac{S_{int}}{V_g}\right) \quad (1.15)$$

Pour un liquide bulleux lorsqu'il n'y a pas d'interface entre les bulles et qu'elles sont sphériques, la pression osmotique est nulle, car la densité d'énergie interfaciale $\gamma S_{int}/V_g$ est minimale. A l'inverse, quand ϕ_L tend vers 0 les bulles sont de forme polyédrique et leur surface spécifique est plus importante que celle de sphères. La mousse aspire donc le réservoir pour arrondir les interfaces en augmentant le volume des bords de Plateau et la pression osmotique est plus importante à faible ϕ_L . Pour une mousse sèche, où la fraction liquide volumique ne dépasse pas quelques pourcents, la mousse présente la structure de Kelvin. La différence de pression exprimée dans la loi de Laplace entre le gaz à l'intérieur des bulles et le liquide ne dépend que du rayon de courbure des bords de Plateau. De plus pour une mousse sèche, ce rayon de courbure est très petit devant le rayon de la sphère dans laquelle peut s'inscrire une cellule de Kelvin que l'on note R_v ($r \ll R_v$), si bien que la surpression dans une bulle est négligeable devant la pression atmosphérique et l'on peut écrire :

$$\Pi_o = \frac{\gamma}{r} \quad (1.16)$$

En exprimant r à l'aide de l'équation 1.7 on obtient l'expression suivante pour une mousse sèche :

$$\Pi_o = \frac{\gamma}{R_v} \sqrt{\frac{0,33}{\phi_L}} \quad (1.17)$$

Pour des mousses plus humides, l'empilement devient cubique à faces centrées. Les simulations numériques réalisées avec *Surface Evolver* [37] ont permis de fournir une expression de la pression osmotique en tenant compte des conditions limites $\Pi_o = 0$ pour $\phi_L^* = 0,26$ (fraction limite pour une mousse en empilement cubique à faces centrées) :

$$\Pi_o(\phi_L) = 7,3 \frac{\gamma}{R_v} \frac{(\phi_L - \phi_L^*)^2}{\sqrt{\phi_L}} \quad (1.18)$$

1.4. Phénomènes de vieillissement

Une fois une mousse formée, différents mécanismes interviennent sur sa structure et conduisent à sa déstabilisation voire à sa destruction avec des cinétiques parfois très différentes. Ces mécanismes sont en compétitions avec ceux favorisant l'existence de la mousse, ce qui résulte en divers comportements suivant la fraction liquide volumique initiale, les tensioactifs utilisés, la taille des bulles ou encore leur géométrie. Ce comportement constitue le vieillissement d'une mousse. La grande complexité du vieillissement vient des couplages existants entre les différents phénomènes. Dans cette partie, nous présentons les phénomènes individuellement et parlerons des éventuels couplages au fur et à mesure.

1.4.1. Processus de réarrangement T1 et T2

Les processus T1 et T2 sont des réarrangements de la structure d'une mousse qui se produisent pour satisfaire aux lois de Plateau [47]. Ils peuvent apparaître suite à la disparition d'une bulle par un autre mécanisme de vieillissement ou encore lors de l'écoulement d'une mousse. Les T1 apparaissent suite au mûrissement ou par écoulement alors que les T2 ne sont dus qu'au mûrissement [19].

Le processus T1 est un réarrangement à nombre de bulle constant. Lorsqu'un bord de Plateau finit par disparaître, quatre bulles se rejoignent en un seul point instable. Les bulles se réarrangent d'elles-mêmes vers un état de plus faible énergie. Les trois bulles initialement en contact par le bord de Plateau vont s'éloigner et laisser place aux deux bulles au-dessus ou en dessous des deux vertex reliés au même bord

de Plateau (voir figure 11a). Si on regarde l'image de droite à gauche, le mécanisme inverse se produit. Le processus T2 fait intervenir la disparition d'une bulle (voir figure 11 b). Les bords de Plateau qui séparent la bulle de ses voisines vont disparaître et les trois vertex vont fusionner. Ce processus est particulier dans le sens où il va impliquer des processus T1 dans l'entourage de la bulle qui disparaît.

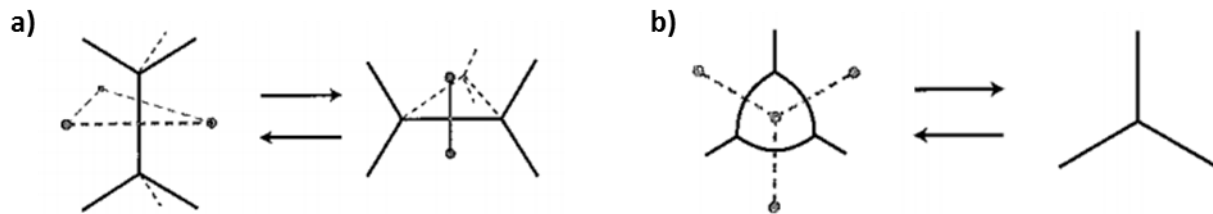


Figure 11: a) Illustration du processus T1. Les lignes noires représentent les bords de Plateau tandis que les pointillés centraux représentent les premiers voisins avant puis après le processus. b) Illustration du processus T2 à deux dimensions. Extrait de [29].

2.4.2. La coalescence

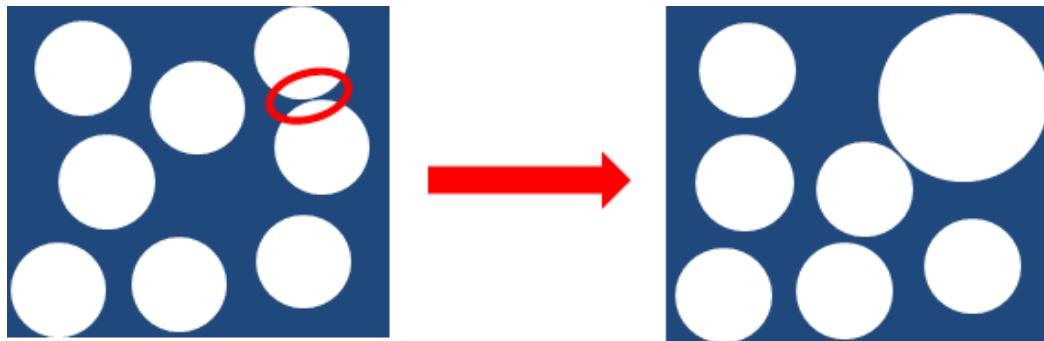


Figure 12 : Illustration du mécanisme de la coalescence. La zone entourée en rouge représente le film en contact entre les deux bulles qui rompt suite à la déstabilisation de l'interface. Les deux bulles fusionnent en une seule de volume égal à la somme des deux autres.

La coalescence est un phénomène de vieillissement susceptible d'intervenir entre deux bulles partageant un même film ou entre une bulle et l'atmosphère. Lorsqu'elle se produit, le film rompt et entraîne la fusion des deux éléments, c'est pourquoi on parle également de rupture de film. Dans le cas de coalescences entre bulles, le nombre de bulles dans la mousse est modifié et le volume moyen par bulle également. Avec l'atmosphère, le gaz est définitivement perdu et le volume de mousse ainsi que la fraction liquide volumique sont modifiés. La coalescence résulte principalement de la faiblesse des mécanismes de stabilisation des films. Elle est également fortement impactée par les autres mécanismes

de vieillissement. La coalescence constitue sans doute le mécanisme de vieillissement le moins bien compris. En effet, lorsque des coalescences non désirées se produisent, un changement dans le système tensioactif utilisé est souvent suffisant pour s'en affranchir.

Considérons un cas statique où le film est déjà formé et stabilisé par la pression de disjonction. Nous avons vu que la pression de disjonction s'oppose au rapprochement des interfaces. Elle s'oppose notamment à la succion importante imposée sur les films par les bords de Plateau qui favorise le rapprochement des deux interfaces. Sans la pression de disjonction, le film rompt inévitablement. Si cette pression est trop faible pour contrebalancer la succion capillaire, les deux interfaces qui constituent le film se rapprochent et entraînent à terme sa rupture. La succion capillaire est dépendante de la géométrie des mousses. Ainsi, elle est faible pour des mousses humides avec des diamètres de bulle élevés qui vont réduire la dépression des bords de Plateau par rapport au film. Cette configuration est souvent le cas pour une mousse qui vient d'être formée. Cependant, un autre phénomène de vieillissement dont nous parlerons plus tard, le drainage, va faire s'écouler la phase interstitielle par gravité et progressivement vider les bords de Plateau de leur contenu, réduisant leur section et amenant à l'augmentation de la pression capillaire. Les films s'affinent (mousse sèche) puis cassent. Une pression de disjonction trop faible n'est pas l'unique cause de rupture. Il existe en effet un ensemble de phénomènes dynamiques liés à la formation du film qui peuvent provoquer sa rupture [19]. Lors de la formation d'un film, on assiste par exemple à un certain nombre d'instabilités dynamiques qui peuvent réduire localement l'épaisseur d'un film, comme par exemple l'apparition de dimples à la surface liés à des phénomènes complexes d'échanges de fluide entre le film et les bords de Plateau [48], [49]. Il a notamment été montré que si l'élasticité de surface des films n'était pas suffisante pour supporter ces instabilités, et plus généralement toutes les instabilités faisant intervenir la viscoélasticité des films, la rupture était probable [50], [51]. Ainsi les mousses stabilisées par exemple avec des tensioactifs de poids moléculaire plus importants sont stables cinétiquement mais vulnérables aux sollicitations mécaniques [27].

1.4.3. Le mûrissement

Le phénomène de mûrissement dans les mousses est un phénomène temporel qui intervient lorsque les pressions de Laplace dans deux bulles voisines sont différentes. La perméabilité des films et la possibilité pour le gaz de diffuser de la bulle de plus forte pression vers la bulle de plus faible pression va entraîner automatiquement un transfert diffusif du gaz. La bulle de pression plus élevée, plus petite, va se vider au

profit de la bulle de pression plus faible, plus grande. Ce phénomène conduit rapidement à des distributions de taille différentes au sein de la mousse et à des réarrangements de la structure quand les bulles changent de volume ou disparaissent. Les bulles qui restent sont alors de volume plus important mais sont moins nombreuses.

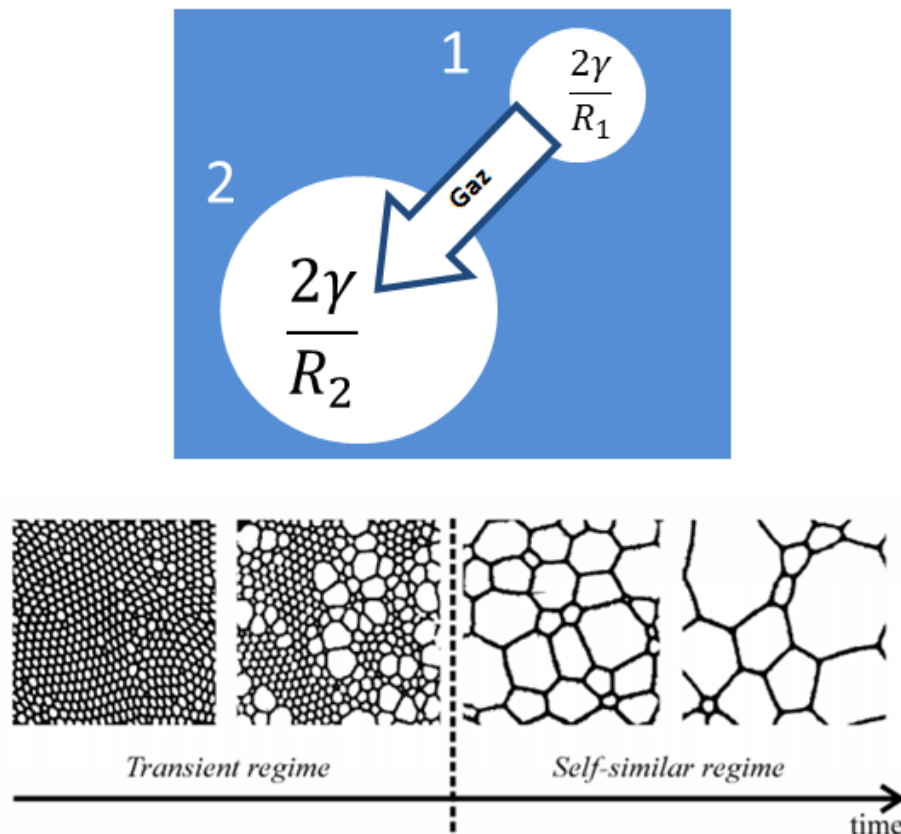


Figure 13 : Mécanisme diffusif du mûrissement d'une bulle de grande pression de Laplace vers une bulle de plus faible pression et illustration des différentes phases du mûrissement. A gauche, le régime transitoire dont la durée dépend principalement de la polydispersité de la mousse. Elle est longue pour une mousse très monodisperse et beaucoup plus courte pour une mousse polydisperse. Extrait de [29].

La cinétique de ce phénomène dépend de plusieurs paramètres, comme la taille moyenne des bulles de la mousse, la fraction liquide volumique, la géométrie de la mousse et la physico-chimie du gaz et de la phase liquide [52]. Le mûrissement a d'abord été décrit en 2D à l'aide du modèle de von Neumann [53] puis en 3D avec celui de Mullins [54], [55] pour une mousse sèche ce qui a notamment permis de déterminer une expression du taux de croissance d'une bulle dans le cas où seulement deux bulles sont séparées par un film. En généralisant à une mousse complète où les plus grosses bulles grossissent, tandis que les plus petites disparaissent en même temps, une loi de décroissance approchée pour le diamètre moyen des bulles a pu être déterminée. Dans le cas des mousses sèches, son expression est :

$$\frac{d(t)}{d_0} \approx \left[1 + bD_{eff} \langle V \rangle_0^{-2/3} t \right]^{1/2} \quad (1.19)$$

Où D_{eff} est la constante de diffusion effective homogène à un coefficient de diffusion, $\langle V \rangle_0$ est le diamètre moyen initial de la mousse et b est une constante proche de l'unité. Le temps caractéristique de décroissance individuel est alors :

$$t_c \approx \frac{\langle V \rangle_0^{2/3}}{bD_{eff}} \quad (1.20)$$

Pour une mousse humide, la géométrie de la mousse évolue. Notamment, les bulles sont de plus en plus sphériques et leur forme importe moins sur la cinétique du mûrissement. Le taux de croissance des rayons de bulle peut être écrit :

$$\frac{R(t)}{R_0} = \left[1 + \frac{K_2}{2R_0^2} t \right]^{1/2} \quad (1.21)$$

Où K_2 est un paramètre dépendant fortement de la diffusion du gaz, des caractéristiques physico-chimiques du gaz, du liquide et du tensioactif ainsi que des paramètres de forme. Il est à noter que la diminution en taille d'une bulle au sein de la mousse entraîne des processus T1 car elle perd petit à petit des voisines et ces dernières doivent se réarranger. La perte de ces voisines augmente la vitesse de réduction en volume via l'influence de la géométrie, ce qui accélère la disparition de la bulle lors d'un processus T2 final. Pour contrôler le mûrissement sur de petits rayons de bulles pour lesquels le mûrissement est plus rapide, il est possible d'utiliser des mousses très monodisperses. En effet, il existe un régime de mûrissement transitoire (ou d'initiation), dont la durée dépend de la monodispersité initiale (voir figure 13). Quand la mousse est très fortement monodisperse, ce régime est plus long. De plus, puisque le mûrissement est extrêmement dépendant de la diffusion du gaz, l'usage de gaz moins solubles dans la phase interstitielle en mixture favorise des effets osmotiques ce qui a pour effet de limiter la perméabilité des films et donc de fortement ralentir le mûrissement. On voit ainsi fréquemment l'usage de perfluorohexane pour retarder le mûrissement [11], [56], [57]. Le mûrissement est fortement couplé aux processus T1, T2, à la coalescence car ces phénomènes interviennent à la même échelle de temps, mais surtout au drainage, qui influe sur l'ensemble des autres phénomènes de vieillissement.

1.4.4. Le drainage

Drainage gravitaire

Dans une mousse, le drainage désigne l'écoulement de la phase liquide interstitielle dans le réseau constitué des films, des bords de Plateau et des nœuds sous l'effet de la gravité. Lorsque le drainage est laissé libre, c'est-à-dire que la mousse est laissée au repos, on parle de drainage libre ou gravitaire. Le drainage est complexe et dépendant de nombreux paramètres. De façon générale, il contribue à assécher progressivement une mousse en diminuant la valeur moyenne de ϕ_L comme illustré sur la figure 3 où l'on discerne très clairement un gradient de fraction liquide volumique. La figure 14 a) présente l'évolution temporelle de la fraction liquide volumique au sein de la mousse :

Au début de l'expérience, la fraction de liquide n'est modifiée qu'au sommet de la mousse et varie entre sa valeur d'origine à $t = 0$ et une valeur très faible qui correspond à une mousse sèche. La position z de cette valeur limite pour chaque temps t est appelée front de drainage. On peut alors distinguer deux régimes importants de la dynamique de drainage que l'on peut identifier à l'aide d'un temps τ qui correspond au moment où le front de drainage atteint le fond de la colonne :

➤ $t < \tau$:

Le front de drainage évolue à vitesse constante et s'élargit avec le temps car la rupture de pente des courbes est de moins en moins brutale. La zone en dessous du front de drainage n'observe pas de différence de fraction liquide volumique, on dit qu'elle est dans un régime de drainage stationnaire. Le liquide circule uniformément mais est remplacé par celui de la mousse au-dessus.

➤ $t \geq \tau$:

Le deuxième régime du drainage est plus lent. L'équilibre est rejoint de façon asymptotique et présente un profil de fraction liquide volumique que l'on peut déterminer à l'équilibre. Ce régime s'explique par une contribution de différents facteurs. Les éléments du réseau de la mousse sont déformables avec la fraction liquide volumique et quand celle-ci diminue, les bords de Plateau rétrécissent, ce qui augmente la pression capillaire d'après la loi de Laplace. On a donc un gradient de pression capillaire dans la mousse qui est lié au gradient de fraction liquide volumique. Les zones asséchées vont aspirer le liquide ce qui crée un effet de rétention de plus en plus fort qui va finir par s'opposer aux forces de gravité puis les compenser. A l'interface mousse-liquide, la fraction liquide volumique est toujours proche de 0,36.

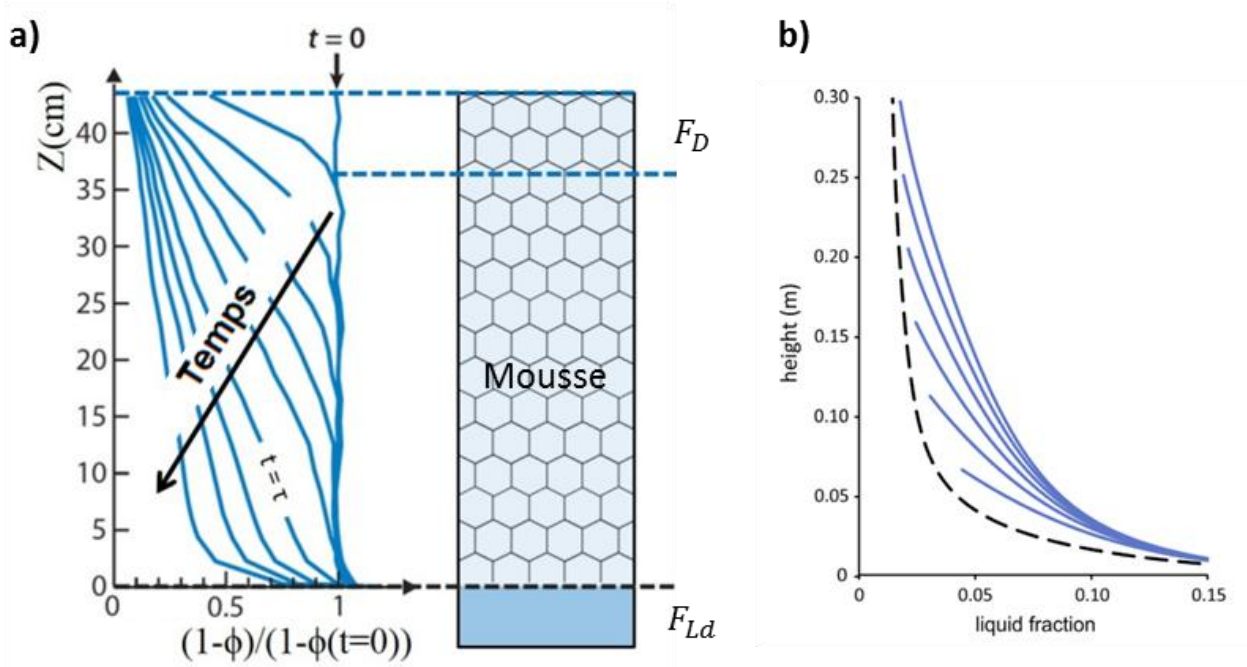


Figure 14 : a) Profils temporels de la fraction liquide volumique au sein d'une mousse sous l'effet du drainage gravitaire. Le front de drainage est représenté par la droite en pointillés bleus pour un profil. Extrait de [58] b) Profils temporels de la fraction liquide volumique au sein d'une mousse sous l'effet d'un drainage forcé. Le profil à l'équilibre est représenté par la courbe noire en pointillés. Extrait de [57].

Drainage forcé

Le drainage forcé consiste à se placer dans le cas d'un drainage stationnaire sur toute la hauteur de la mousse. Pour cela, on se place dans une colonne où le sommet de la mousse est irrigué avec le liquide interstitiel à même vitesse que la vitesse de drainage en régime stationnaire. La mousse ne présente alors aucun gradient de fraction liquide volumique [57], [58]. Pour connaître la vitesse d'imbibition et donc le débit à appliquer pour compenser strictement le drainage, il est nécessaire de s'intéresser aux équations de drainage. La loi de Darcy rend compte de l'écoulement d'un fluide incompressible à travers un réseau poreux isotrope. Appliquée au cas particulier d'une mousse, elle peut s'écrire [19] :

$$\vec{v} = \frac{k(\phi_g)}{\eta} (\rho \vec{g} + \vec{\nabla} \Pi(\phi_g)) \quad (1.22)$$

Avec $\phi_g = 1 - \phi_L$ la fraction de gaz de la mousse, v la vitesse superficielle de la phase liquide dans le réseau de mousse, $k(\phi_g)$ la perméabilité de la mousse, $\Pi(\phi_g)$ la pression osmotique de la mousse et η la viscosité de la phase liquide. En y injectant une loi de conservation on obtient alors l'équation du drainage :

$$-\frac{\partial \phi_g}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left[\frac{k(\phi_g)}{\eta} (\rho \vec{g} + \vec{\nabla} \Pi(\phi_g)) \right] = 0 \quad (1.23)$$

La résolution de cette équation et plus particulièrement les expressions de la perméabilité et de la pression osmotique sont dépendantes avant tout de la fraction liquide volumique et de la structure de la mousse [19]. Une expression de la perméabilité valable pour des mousses sèches ou légèrement humides peut être trouvée dans [32]. Pour la pression osmotique, l'équation 1.18 convient :

$$k(\phi_g) \simeq \frac{R^2 \phi_g^{3/2}}{425(1 - 2,7\phi_g + 2,2\phi_g^2)^2} \quad (1.24)$$

Lorsque le débit de l'imbibition est égal à celui du drainage au sein de la mousse, un profil uniforme de fraction liquide volumique est atteint après un temps de mise à l'équilibre comme on peut le voir sur la figure 14b. Les effets du drainage sont ainsi compensés sur une grande partie de la hauteur de la mousse. Le drainage est dépendant de nombreux paramètres et ces derniers ne sont pas encore tous compris comme par exemple la mobilité des interfaces et son rôle exact sur la perméabilité. Il est ainsi grandement dépendant de la taille des éléments de réseau et donc de la taille des bulles. Il est plus lent dans le cas de faibles tailles de bulle. Ses temps caractéristiques pour de petites tailles de bulle peuvent même être suffisamment importants pour qu'on ne l'observe pas. Prévenir le drainage permet surtout de s'affranchir dans une certaine mesure des couplages aux autres phénomènes de vieillissement. Il influe fortement sur la coalescence car il contribue à l'affinement progressif des films par le phénomène de succion capillaire qui augmente lorsque la fraction liquide volumique diminue. On remarque d'ailleurs qu'au-delà d'une fraction liquide volumique critique assez basse, la mousse est trop sèche et finit par se briser. Le drainage est également couplé avec le mûrissement. Puisque la taille de bulle est le paramètre qui contrôle le plus le drainage, sa modification par le mûrissement de la mousse peut influencer la cinétique du drainage [59], [60]. Dans les cas extrêmes, le mûrissement contrôle même complètement le drainage au point de supprimer sa dépendance à la fraction liquide volumique initiale. Quand celle-ci est élevée le mûrissement est lent mais le drainage est rapide. Quand elle est faible, le drainage est lent mais le mûrissement lui est rapide, ce qui contribue à accélérer le drainage et peut compenser la diminution de fraction liquide volumique initiale, on parle alors de drainage « auto-limitant ». Outre le contrôle par imbibition, le drainage peut être contrôlé selon la nature de la phase interstitielle. Il peut par exemple être bloqué en ajoutant des particules adaptées aux caractéristiques du réseau [56], [58], [61].

2. Mécanique des mousses solides

Une fois figée, la phase interstitielle initialement liquide constitue le squelette d'une mousse solide. Selon Gibson et Ashby [7], c'est principalement les propriétés spécifiques de cette matrice qui déterminent le comportement général de la mousse lors d'une sollicitation mécanique. Pour une même matrice, c'est ensuite la fraction solide, communément appelée densité relative qui influe sur les propriétés de la mousse. Enfin, l'arrangement géométrique des éléments du réseau tels que présentés dans la partie précédente ont un impact fort pour une même fraction solide. Dans cette partie, nous allons nous attacher à présenter les mécanismes de déformation des mousses solides soumises à une contrainte de compression ou d'élongation. Nous présenterons ensuite les principaux modèles destinés à prédire le comportement mécanique général des mousses solides et nous finirons par décrire plusieurs phénomènes mécaniques liés à la nature de la phase solide ou à la structure de la mousse qui sont susceptible d'influer sur les résultats expérimentaux obtenus en mécanique.

2.1. Morphologie des mousses solides

2.1.1. La fraction solide ou densité relative

Pour une même matrice, la fraction solide volumique ϕ_S est le paramètre le plus important pour décrire le comportement d'une mousse solide. Comme son équivalent pour une mousse liquide, la géométrie des éléments du réseau va directement dépendre de sa valeur. Elle est exprimée comme suit :

$$\phi_S = \frac{\rho}{\rho_s} \quad (2.1)$$

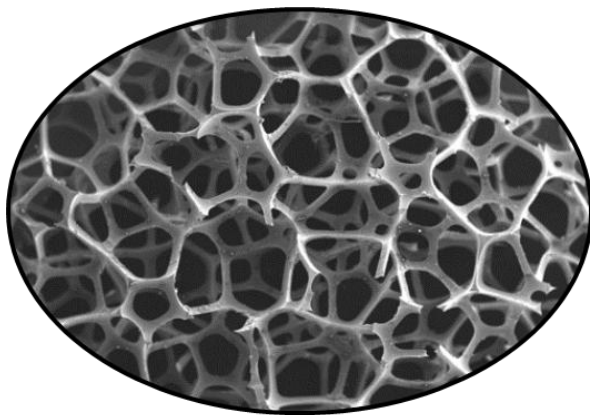
Où ρ est la masse volumique de la mousse solide et ρ_s celle de la matrice. Il est également très fréquent de la trouver exprimée sous la forme d'une porosité lorsqu'il est question d'acoustique par exemple :

$$P = 1 - \phi_S \quad (2.2)$$

2.1.2. Microstructure

A la différence des mousses liquides où la phase gaz dispersée est totalement isolée de l'extérieur et des bulles voisines par la présence de films, il est possible de rencontrer des mousses solides dont le film a

disparu lors du séchage, partiellement voir totalement. Cette rupture du film n'entraîne généralement pas de réorganisation comme lors d'une coalescence car le film rompt souvent après que le réseau soit suffisamment figé. La mousse est dans ce cas constituée de deux phases continues et la phase gaz communique avec l'extérieur. Ces mousses sont qualifiées de mousses à cellules ouvertes et présentent souvent des densités moins élevées que les mousses à cellules fermées mais sont aussi généralement plus flexibles. Un exemple d'illustration est présenté sur la figure 15. La mécanique des mousses à cellules fermées est très différente des mousses à cellules ouvertes car les parois des films jouent un rôle important lors des mises en contrainte et le gaz piégé dans les cellules apporte également une contribution mécanique parfois non négligeable.



Mousse à cellules ouvertes



Mousse à cellules fermées

Figure 15 : Exemple de mousses à cellules ouvertes et fermées. La mousse à cellules ouvertes présente des bulles connectées entre elles par une ouverture dont la taille dépend principalement de la fraction solide volumique qui est ici assez faible. Les mousses à cellules fermées ne présentent pas une telle connexion, les bulles sont isolées les unes des autres par la présence d'une membrane solide.

2.2. Mécanismes de déformation

Si les mousses solides comportent un intérêt dans de nombreux domaines très différents, leurs propriétés mécaniques sont d'un intérêt particulier pour des applications d'amortissement en compression. Il est également fréquent de les rencontrer dans des applications où leurs propriétés en élongation sont sollicitées. Dans les deux cas, la nature de la matrice interstitielle ainsi que la géométrie de la structure de la mousse sont responsables de son comportement. Dans cette partie, nous nous

attacherons à présenter les mécanismes mis en jeu lors des sollicitations mécaniques en compression et tension uniaxiale. Nous nous intéresserons également à l'influence de la fraction solide et des divers paramètres géométriques.

2.2.1. Compression

Comme expliqué précédemment, la nature de la matrice est le premier paramètre qui influe drastiquement sur la réponse d'une mousse face à une sollicitation mécanique en compression ou en elongation. On peut distinguer trois comportements différents : Les mousses élastiques, plastiques et fragiles.

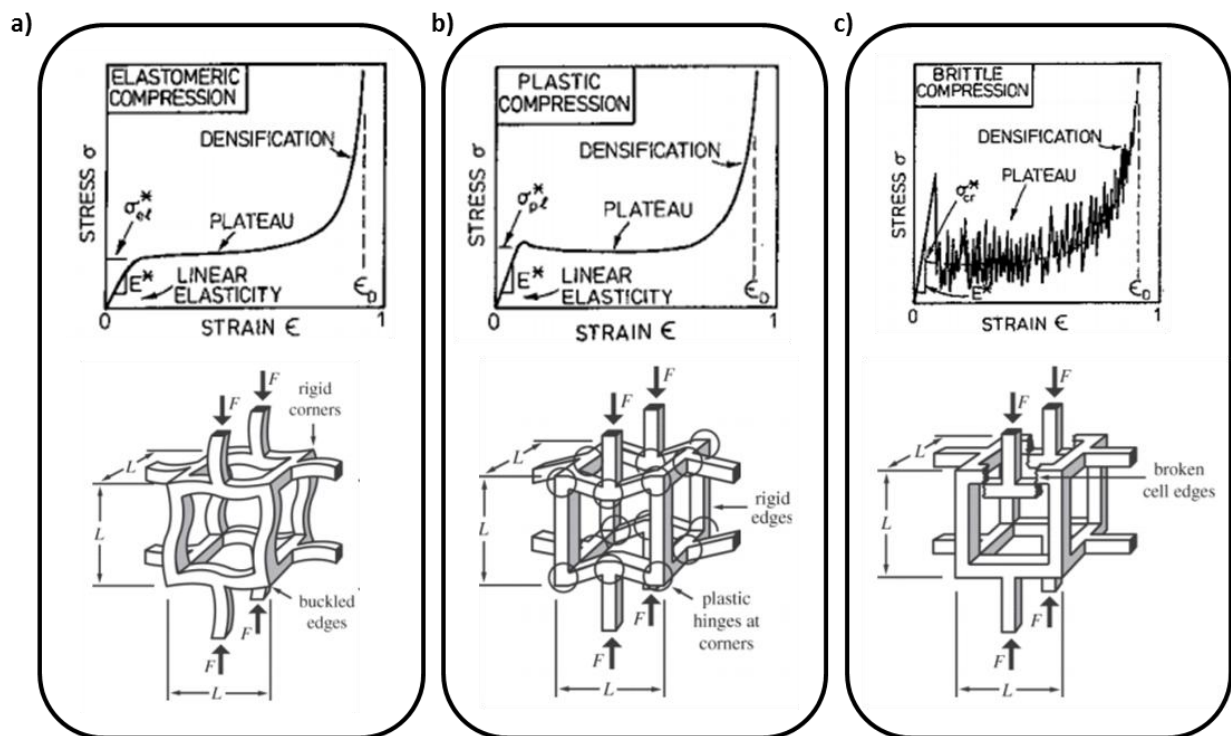


Figure 16 : a) Courbe caractéristique de compression d'une mousse dont la matrice présente un comportement élastique. Les trois régions caractéristiques de l'essai de compression sont indiquées. En dessous est présenté la cellule cubique du modèle de Gibson et Ashby où l'on peut observer la déformation lors du flambement des bords de Plateau. Extrait de [7]. b) Courbe caractéristique de compression d'une mousse dont la matrice présente un comportement plastique et mécanisme d'affaissement plastique avec création de rotules. c) Courbe caractéristique de compression d'une mousse dont la matrice présente un comportement fragile et mécanisme de rupture fragile.

Sur chacune des courbes présentées sur la figure 16, qui présentent la contrainte exercée sur la mousse en fonction de la déformation, on peut identifier trois régions distinctes qui mettent en jeu différents mécanismes lors de la compression. La compression uniaxiale s'accompagne premièrement d'un régime

linéaire élastique pour de faibles déformations où la mousse adopte un comportement élastique pur. Il n'y a quasiment pas de dissipation de l'énergie. Selon Gibson et Ashby, le mécanisme associé à cette déformation élastique est la flexion des bords de Plateau pour les mousses ouvertes [7]. Pour les mousses fermées, cette flexion s'accompagne de l'étirement des parois. Cette région est généralement de moins de 5% en déformation. Ce régime correspond plus spécifiquement aux étapes i et ii sur la figure 17 et 1 sur la figure 18a. Dans cette région, la compression uniaxiale est décrite par le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν . La compression uniaxiale étant une combinaison simple d'application d'un cisaillement et d'une déformation, elle peut être décrite avec le module de cisaillement G et le module élastique du matériau K . Pour un matériau isotrope on aura $E = 9GK/(3G + K)$ et $\nu = (3G - 2K)/2(3G + K)$. La deuxième région voit l'apparition d'un plateau de pente nulle ou légèrement positive où la contrainte évolue peu. Il peut être parfois observé une légère diminution de la contrainte initiale (présence d'un overshoot). Pour Gibson et Ashby, ce second régime correspond à un flambement élastique des arêtes dans le cas d'une mousse élastomère, à un affaissement plastique dans le cas de mousses élastoplastiques avec apparition de jonctions ou rotules plastiques, et à un effondrement fragile dans le cas des mousses fragiles. Cette étape correspond aux images 3, 4 et 5 sur la figure 18 et est irréversible dans les deux derniers cas. L'effondrement progressif des couches n'est pas aléatoire. L'instabilité de flambement est nécessairement initiée sur un point de faiblesse de la mousse et se propage ensuite au reste de la mousse avec une localisation des déformations [62], [63]. Les cellules ne s'affaissent pas uniformément sur tout le volume mais localement en bandes comme présenté sur la figure 18b. Pour les mousses à cellules ouvertes, le gaz est progressivement évacué vers l'extérieur de la structure lors de la déformation et n'apporte donc aucune contribution, ce qui n'est pas le cas pour des mousses à cellules fermées ou partiellement fermées. La pente du plateau est dans ce cas légèrement positive. L'existence d'un overshoot au début de cette région a fait l'objet de plusieurs études [64][15]. Elle est attribuée à la nécessité d'imposer une contrainte légèrement plus importante que celle nécessaire à la propagation d'une instabilité de flambement dans la structure. Lors du déclenchement du flambement, le reste de la structure a alors la possibilité de relaxer une partie de la contrainte ce qui conduit à l'apparition d'une pente négative. La troisième et dernière région correspond à la densification du matériau. Après le flambement des bords de Plateau ou des parois ou leur effondrement fragile, ceux-ci vont progressivement entrer en contact. Les cellules sont finalement stratifiées et la mousse finit par se comporter comme un matériau dense sous compression.

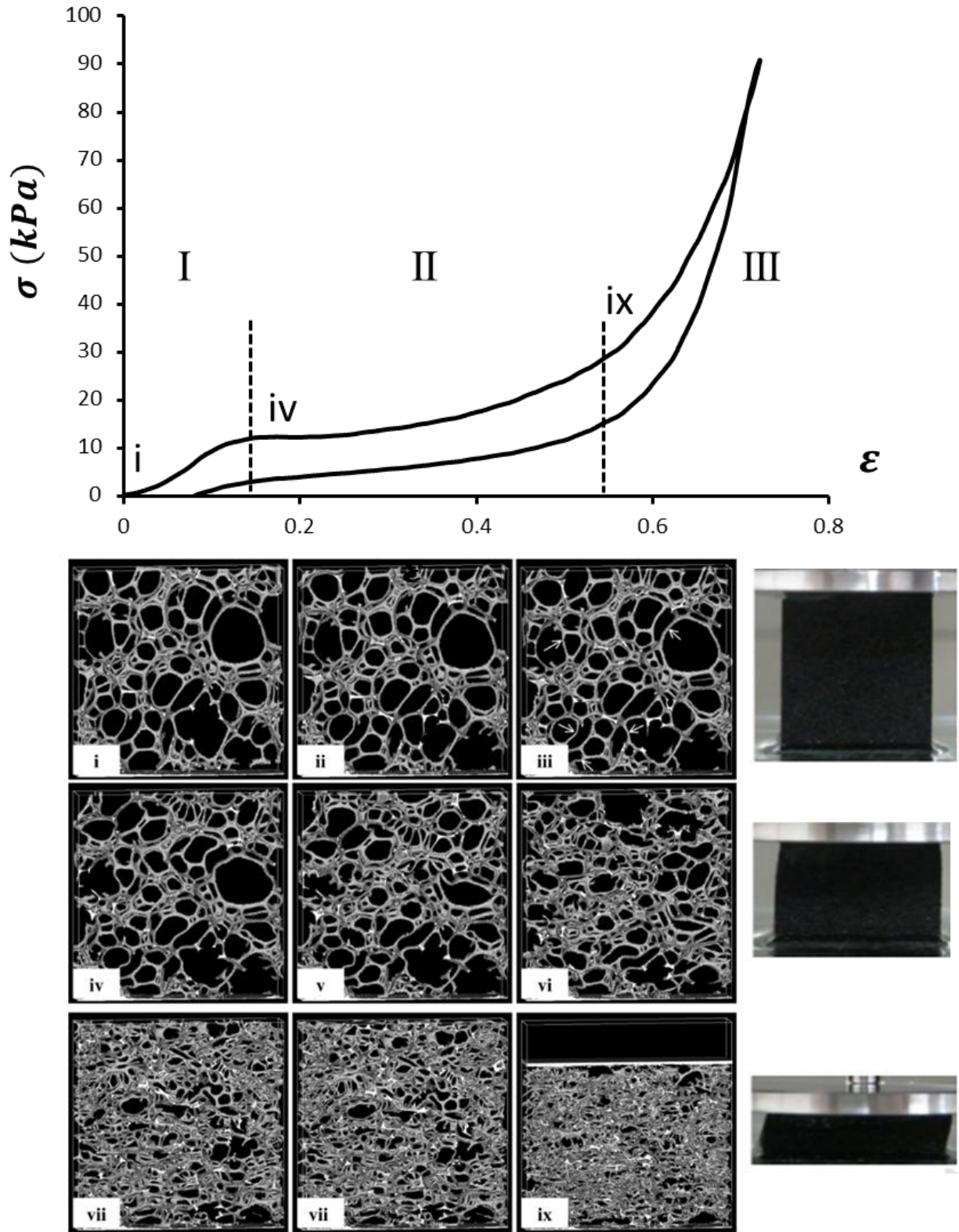
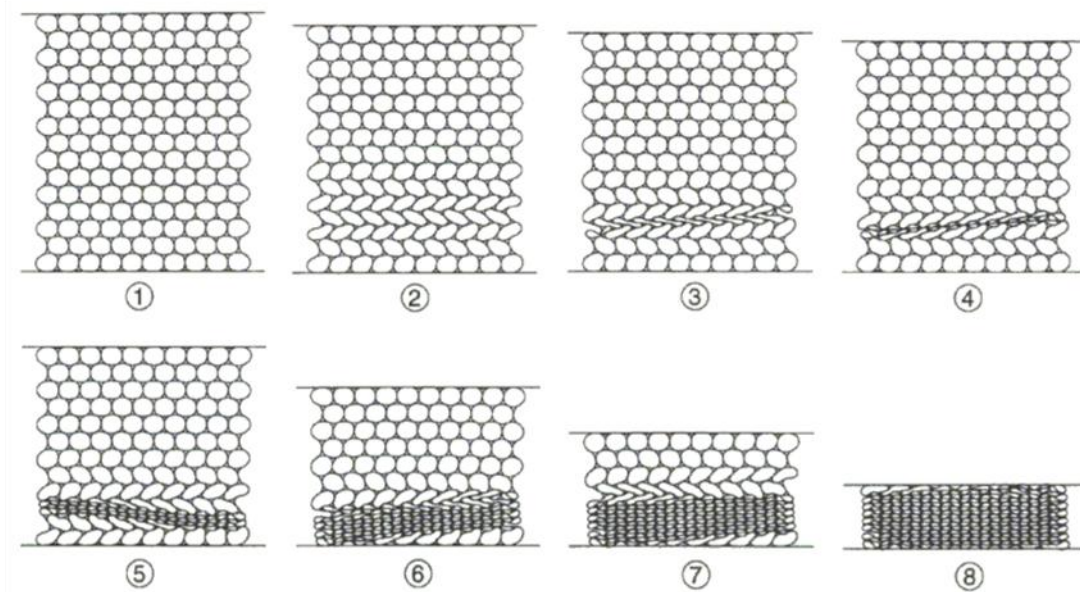


Figure 17 : Courbe caractéristique d'un essai de compression sur une mousse dont la matrice présente un comportement élastique. Les trois régimes I, II et III sont séparés par une série de pointillés. Les images sous la courbe sont des reconstructions obtenues par acquisition en tomographie à rayons X. Les étapes i, iv et ix sont reportées sur la courbe. Extrait de [65].

a)



b)

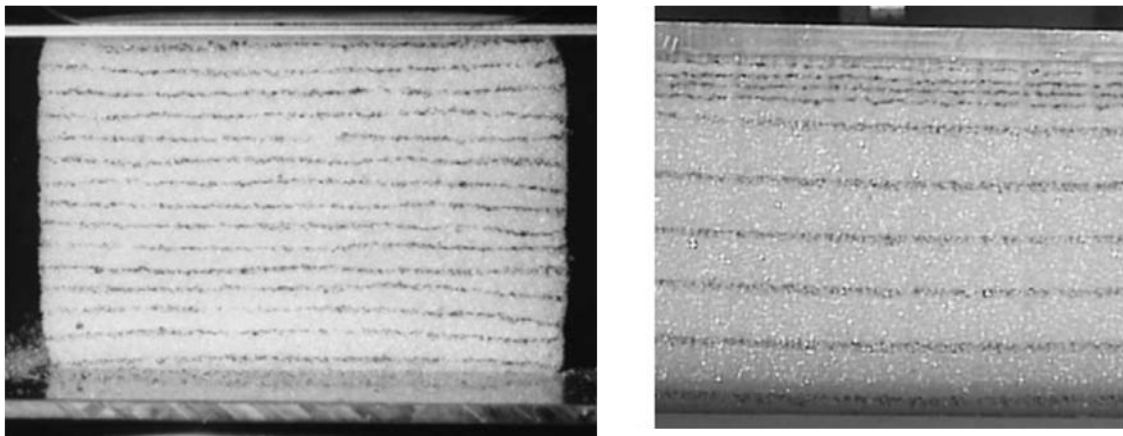


Figure 18 : a) Illustration de la propagation d'une instabilité de flambement dans une mousse dont la matrice présente un comportement élastique. L'instabilité de flambement est initiée dans la zone présentant une faiblesse puis se propage de façon localisée au reste de la mousse. Extrait de [64]. La localisation est mise en évidence sur les photographies grâce aux repères dessinés sur le côté de l'échantillon. Extrait de [63].

2.2.2. Elongation

En élongation uniaxiale dont les courbes caractéristiques sont présentées sur la figure 19, un premier régime linéaire correspond selon Gibson et Ashby au fléchissement des bords de Plateau pour les mousses ouvertes et de l'étirement des parois en complément pour les mousses à cellules fermées. Le profil de la courbe contrainte déformation dans cette région est linéaire avec la même pente (et donc le

même module) qu'en compression. Puis les régimes suivants diffèrent suivant la nature de la mousse. Pour une mousse plastique, on forme à nouveau des jonctions plastiques qui permettent une grande élongation pour une contrainte constante soit l'existence d'un plateau. En revanche, le comportement est totalement différent pour les deux autres. Dans le cas des mousses fragiles, il y a généralement rupture par propagation d'une fissure dans la structure de la mousse à faible déformation. Dans le cas des mousses élastomères, il n'y a pas de flambement des arêtes. Ce sont tout d'abord les films et les bords de Plateau qui vont entrer en rotation autour de l'axe de tension pour s'aligner avec la contrainte et la matrice s'oppose ensuite à l'élongation jusqu'à la rupture. Il s'agit à nouveau du seul cas réversible tant que la déformation n'entraîne pas de rupture et que la déformation n'est pas trop importante.

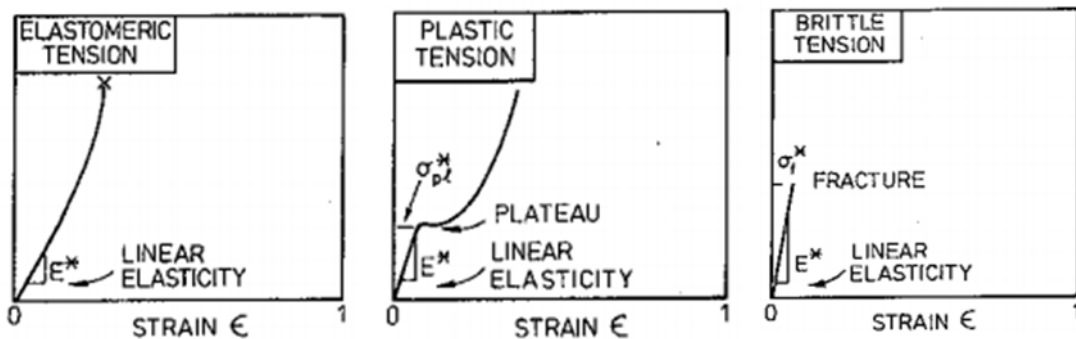


Figure 19 : Courbes caractéristiques d'élongation pour des mousses dont les matrices présentent respectivement des comportements élastique, plastique et fragile. La croix en bout de courbe représente la rupture du matériau. Extrait de [7].

2.3. Comportement mécanique avec la fraction solide, les modèles de mousses cristallisées

2.3.1. Les approches historiques

De très nombreux modèles ont été proposés afin de décrire le comportement des mousses, avec plus ou moins de succès, principalement en fonction de leur fraction solide volumique et d'autres paramètres géométriques. La majorité de ces modèles se basent soit sur des motifs de répétition soit sur des structures cristallisées et ne rendent pas pleinement compte du comportement d'une mousse réelle. Les premiers modèles considèrent que la déformation élastique des mousses solides est due à l'étirement des bords de Plateau ou des films. Gent et Thomas [66], Lederman [67], Cunningham [68] et Kanakkanatt [69] proposent ainsi une première série de modèles où les bords de Plateau sont reliés par des sphères

et possèdent des orientations aléatoires. Gent et Thomas [70] proposent un deuxième modèle basé sur une structure cubique centrée et Kanakkanatt [69] l'adapte pour décrire l'anisotropie. Ces modèles ne tiennent compte que de l'étirement des bords de Plateau et des films et obtiennent une dépendance linéaire du module élastique à la fraction solide volumique, trop éloigné du comportement d'une mousse réelle. Ils concluent qu'ils ne peuvent ignorer le fléchissement des bords de Plateau. Warren et Kraynik [71] considèrent un arrangement tétraédrique qui prend en compte l'étirement et le fléchissement des arêtes. Ils considèrent différentes orientations pour leur motif, ce qui leur permet de remplir l'espace en trois dimensions. Ce modèle est ensuite adapté en 2001 par Sahraoui & al. [72] pour tenir compte de l'anisotropie. Malgré tout, le modèle manque toujours de ressemblance avec une mousse réelle.

2.3.2. Le modèle cubique de Gibson et Ashby

Sans doute le plus connu, ce modèle développé pour des cellules ouvertes et fermées a été proposé dans les travaux de Gibson et Ashby [7], Triantafillou et al. [73], Maiti et al. [74] ainsi que Huber et Gibson [75], sur la base d'une structure cubique initialement étudiée par Gent et Thomas [66].

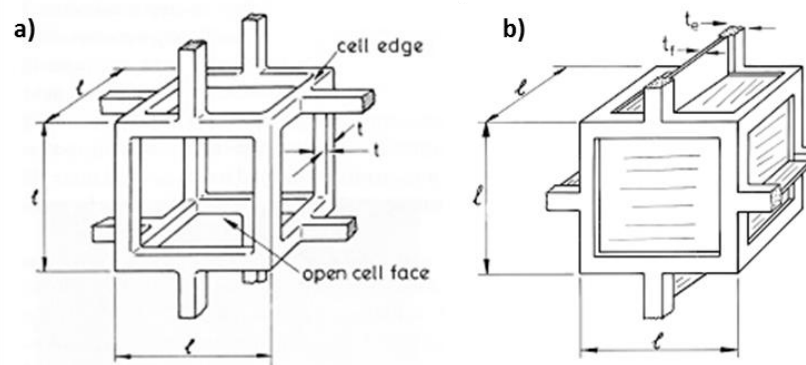


Figure 20 : Représentation des cellules cubiques utilisées dans le modèle de Gibson et Ashby pour modéliser le comportement mécanique d'une mousse à cellules a) ouvertes b) fermées. Extrait de [7].

Dans leurs travaux, ils supposent que le mécanisme principal qui intervient lors de la déformation est le fléchissement des arêtes et des films. Le modèle tient également compte de l'étirement des films et de la compression des fluides au sein des cellules. En reliant la fraction solide volumique de la mousse aux caractéristiques géométriques de leur cellule présentée dans la figure 20, ils sont parvenus à une expression du module d'Young de la mousse en fonction de la fraction solide volumique respectivement pour une mousse à cellules ouvertes et pour une mousse à cellules fermées :

$$\frac{E}{E_s} = C_1(\phi_s)^2 \quad (2.3)$$

$$\frac{E}{E_s} = C_1(\phi_s)^2\varphi^2 + C_2\phi_s(1 - \varphi) + \frac{p_0(1 - 2\nu_f)}{(1 - \phi_s)} \quad (2.4)$$

Où C_1 et C_2 sont des constantes permettant l'ajustement de l'équation sur les données expérimentales, E est le module d'Young de la mousse, E_s celui de la matrice, φ est la fraction d'ouverture des cellules, p_0 est la pression initiale dans les cellules et ν_f est le coefficient de Poisson de la mousse. Le troisième terme de l'équation 2.4 permet de rendre compte de l'effet du gaz présent dans les cellules et est souvent négligé. En prenant une valeur proche de 1 pour la constante C_1 afin de correspondre aux données expérimentales, Gibson et Ashby ont estimé le module de cisaillement de mousses à cellules ouvertes ainsi que le coefficient de Poisson :

$$\frac{G}{E_s} = \frac{3}{8}(\phi_s)^2 \quad (2.5)$$

$$\nu_f = 0,3 \quad (2.6)$$

En régime non linéaire, le mécanisme décrit par Gibson et Ashby est le flambement des bords de Plateau. Leur géométrie présente des sections carrées et la force limite au-delà de laquelle le bord de Plateau entame un flambement est donnée par la formule d'Euler :

$$F_{lim} = \frac{n\pi^2 E_s I}{l^2} \quad (2.7)$$

Où I est le moment d'inertie de l'arête et l sa longueur. La contrainte de flambement peut alors être exprimée depuis l'expression du module d'Young et a pour expression pour une mousse à cellules ouvertes et une mousse à cellules fermées respectivement :

$$\frac{\sigma^*}{E_s} = 0,05(\phi_s)^2 \quad (2.8)$$

$$\frac{\sigma^*}{E_s} = 0,3(\varphi\phi_s)^{3/2} + 0,4(1 - \varphi)\phi_s \quad (2.9)$$

2.3.3. Le modèle de Kelvin

Dawson et Shortall [76] ont suggéré dans leurs travaux que les mousses de polyuréthanes présentaient majoritairement des face à cinq sommets. Dans cette optique, la cellule de Kelvin a été majoritairement utilisée pour modéliser leur comportement mécanique (voir figure 21a) [77], [8], [78], [79], [80]. Dans leurs travaux, Zhu & al. [77] et Warren et Kraynik [8] obtiennent des expressions du module d'Young, du module de cisaillement et du coefficient de Poisson en s'intéressant aux petites déformations de la structure. Ils montrent notamment que pour de faibles densités, le fléchissement est le principal mécanisme de déformation dans la mousse. Ce modèle a également été utilisé pour s'intéresser aux grandes déformations [81] et au fluage [6] et s'accorde beaucoup mieux aux résultats que le modèle développé par Gibson, Ashby & al. car les cellules peuvent paver l'espace. Cependant, le modèle micromécanique de Zhu & al. ne peut pas être adapté pour des mousses anisotropes et a été développé pour des mousses à porosité ouverte. Mills et Zhu [82], Simone et Gibson [78] et Grenestedt et Tanaka [79] ont considéré des mousses fermées pour le compléter et les récents travaux de Gong & al. et de Jang & al. ont permis d'explorer l'anisotropie et l'importance de la géométrie des bords de Plateau et des nœuds pour la mécanique grâce aux outils numériques [9], [10].

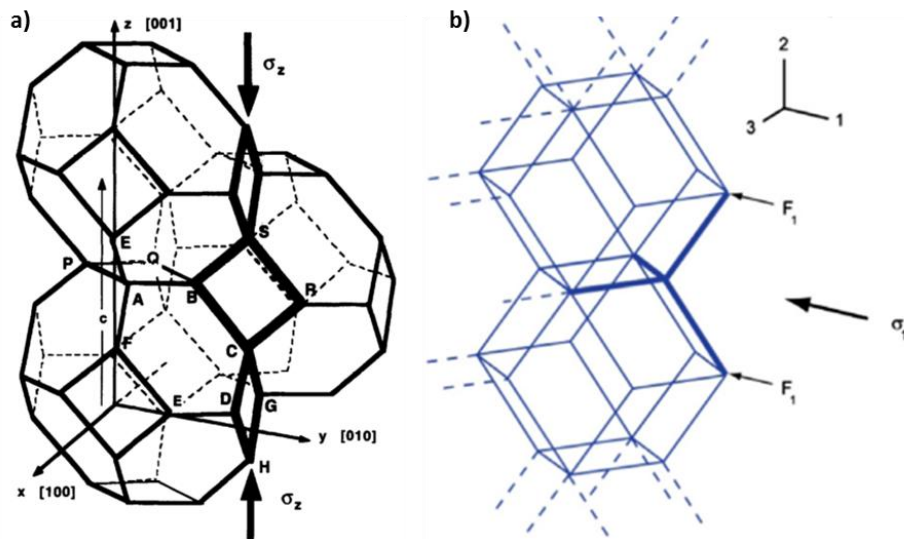


Figure 21 : a) Représentation de la géométrie de Kelvin utilisée dans le modèle de Zhu & al. Extrait de [77]. b) Représentation de la géométrie CFC utilisée dans le modèle de Babaee & al. Extrait de [83].

Zhu & al. ont déterminé une expression pour le module élastique :

$$\frac{E}{E_s} = \frac{C \frac{2}{3} \phi_s^2}{(1 + C \phi_s)} \quad (2.10)$$

Où $C = 8\sqrt{2I/A^2}$ est une constante qui dépend de l'aire de la section des bords de Plateau A et de leur moment d'inertie I . C vaut par exemple 1.09 pour des sections triangulaires. Une expression a également été déterminée pour le coefficient de Poisson :

$$\nu_f = 0,5 \left(\frac{1 - C \phi_s}{1 + C \phi_s} \right) \quad (2.11)$$

Pour des mousses à cellules fermées, l'expression fournie par Simone et Gibson est adaptée de celle fournie par Gibson et Ashby sur une cellule cubique. On a ainsi pour le module d'Young et la contrainte de flambement :

$$\frac{E}{E_s} = 0.2089(\phi_s)^2 \varphi^2 + 0.3159 \phi_s (1 - \varphi) \quad (2.12)$$

$$\frac{\sigma^*}{E_s} = 0.3211(\phi_s)^{3/2} + 0.4459(1 - \varphi) \phi_s \quad (2.13)$$

2.3.4. Le modèle cubique face centrée

Contrairement aux deux autres modèles, le modèle CFC n'a été que très peu étudié de par la complexité des éléments de réseau qui complique la réalisation d'études numériques et sa nature anisotrope [83]–[85]. La comparaison avec des données expérimentales est d'ailleurs très limitée car à notre connaissance il n'existe pas de travaux expérimentaux sur des mousses modèles ordonnées en structure CFC. Le modèle développé par Baebee & al. pour des mousses à cellules ouvertes renseigne une série de relations analytiques pour le module élastique et la contrainte de flambement [83]. Dans ce modèle, les arêtes sont de section carrée et seul le fléchissement des arêtes est considéré (voir figure 21b). Sur une relation identique à celle donnée par Gibson et Ashby (voir équation 1.25), la constante C_1 est respectivement égale à 0,19 et 0,38 pour le module élastique dans les directions 1 et 2 (la direction 3 est équivalente à la direction 2). La contrainte de flambement présente quant-à-elle une constante de proportionnalité de 0,16. Le matériau se comporte de façon incompressible à faible déformation et le coefficient de Poisson est donc égal à 0,5 dans les trois directions.

2.4. Comportement viscoélastique des mousses polymères

2.4.1. Principe et modélisation

En mécanique, Il existe deux cas limites de comportement. Le premier concerne les matériaux élastiques purs dont le comportement est donné par la loi de Hook :

$$\sigma = E\epsilon \quad (2.14)$$

Où σ est la valeur de la contrainte, E le module d'Young et ϵ la déformation. Le deuxième cas limite est un comportement dit de liquides visqueux et obéit à la loi de Newton :

$$\sigma = \mu \frac{d\epsilon}{dt} \quad (2.15)$$

Où μ est la viscosité du fluide. La plupart des matériaux polymères possèdent un comportement intermédiaire et leur réponse mécanique est dépendante du temps, de la charge qui leur est appliquée mais également des charges antérieures. Ils sont viscoélastiques. Notamment, leur comportement mécanique est dépendant de la vitesse de sollicitation. Les mousses solides dont la phase interstitielle est composée d'un matériau viscoélastique se comportent donc à la fois comme un solide élastique et comme un fluide visqueux. Elles présentent notamment des phénomènes de fluage, de dissipation de l'énergie ou encore de mémoire.

La viscoélasticité est habituellement modélisée à l'aide de modèles rhéologiques qui permettent de représenter les comportements mécaniques basiques. L'élasticité est ainsi modélisée par un ressort et la viscosité par un amortisseur. L'association en série ou en parallèle de ces éléments permet d'obtenir des équations de comportement lors d'une sollicitation mécanique. Le modèle de Maxwell qui consiste en l'association en série d'un ressort et d'un amortisseur est le modèle le plus simple mais est souvent limité pour décrire des comportements complexes qui font intervenir plusieurs temps caractéristiques. Ainsi des modèles plus performants dont les associations d'éléments sont plus complexes peuvent être développés, mais leur résolution est moins rapide. Un exemple d'association en série de modèles de Maxwell est détaillé dans le chapitre 3.

2.4.2. Comportement mécanique de mousses viscoélastiques

Le comportement mécanique d'une mousse viscoélastique dépend grandement du temps. L'origine de cette viscoélasticité est double. Elle dépend tout d'abord de la nature de la matrice. Un polymère comme le polyuréthane par exemple est chimiquement constitué de segments rigides (liaisons urées) dispersés dans une matrice de segments souples (liaisons uréthanes). Lorsqu'une contrainte est appliquée, ces deux types de segments se déforment et s'orientent dans l'espace (voir figure 22a) [86] [87]. A petite déformation, typiquement inférieure à 5%, la mousse est un matériau proche d'un solide élastique pur c'est à dire qu'après relâchement de la contrainte, elle retrouve simplement son état initial sans dissipation d'énergie, principalement grâce aux segments souples, facilement déformables. Le retour à l'état initial est presque réversible car l'orientation des segments rigides est faible et les modifications d'interface entre ces segments et les segments souples sont réversibles [86]. Ce comportement conduit à une absence d'hystérésis. Pour de plus grandes déformations, notamment au-delà de la contrainte critique de flambement des bords de Plateau, les mécanismes ne sont pas encore bien compris mais il a été montré que les segments rigides s'orientaient significativement. Lors du relâchement de la contrainte, une importante hystérésis apparaît et témoigne d'une dissipation énergétique (voir figure 22b). La force de recouvrement, qui est forte pour les segments souples est a priori plus faible pour les segments rigides et dépend d'un grand nombre de paramètres de composition [88]. Le temps caractéristique de recouvrement des segments rigides est beaucoup plus important et si la déformation est trop importante, les mécanismes de déformation peuvent même être irréversibles. Ainsi, lors de la succession rapide de sollicitations à grandes déformations par exemple, un effet de fatigue connu sous le nom d'effet Mullins est observé (voir figure 22c) [89]. La contrainte nécessaire pour déformer la mousse d'un certain ε diminue, ce qui est lié à l'impossibilité du recouvrement de la structure du polymère à cette échelle de temps. Le recouvrement mécanique d'une mousse est fortement impacté par sa densité [88], [90]. La deuxième origine du comportement viscoélastique de la mousse vient du gaz et concerne les mousses à cellules ouvertes. Le gaz possède en effet sa propre dynamique de propagation. La contribution à la viscoélasticité sera plus importante lorsque les forces visqueuses sont grandes (pores de petite taille ou vitesse de déformation trop importante). A faible vitesse de déformation, cette contribution est négligeable.

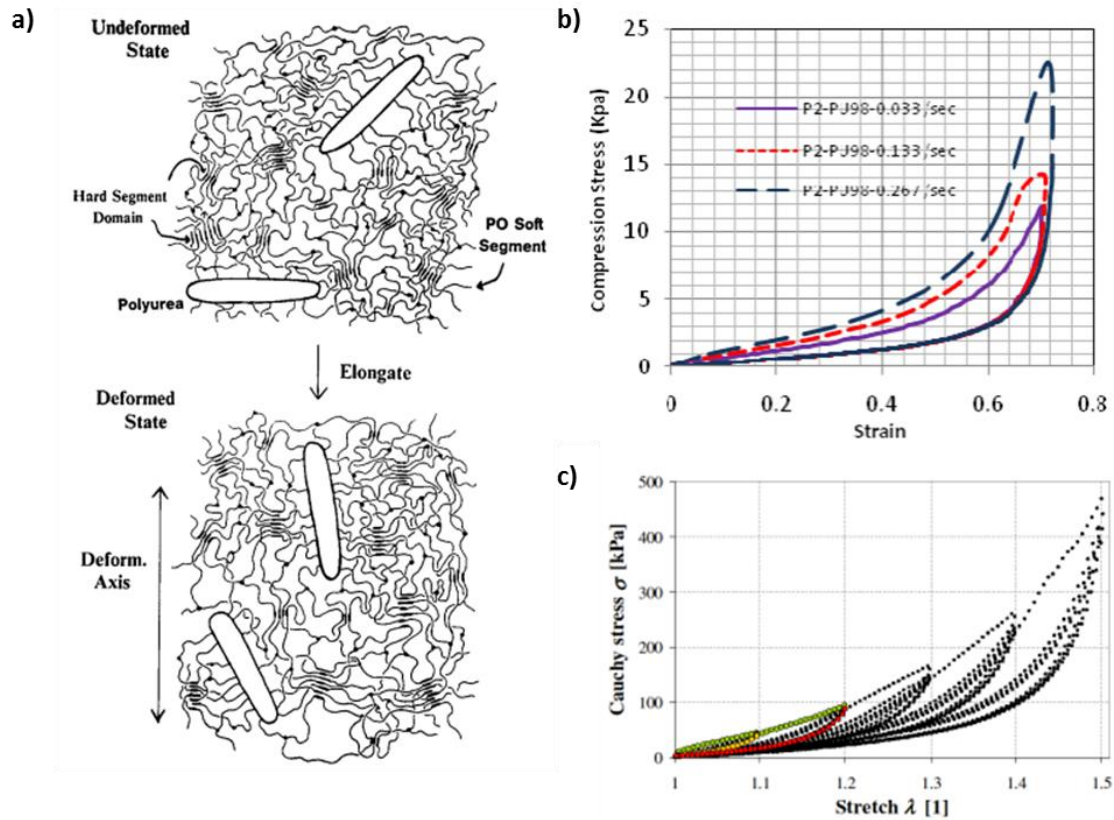


Figure 22 : a) Illustration de la répartition et de l'orientation de segments rigides dispersés dans une matrice de segments souples lors de la mise en élancement d'une matrice polymère. L'axe de déformation est indiqué par une flèche. Extrait de [86]. b) Exemple de dépendance à la vitesse de déformation lors de la compression d'une mousse. L'hystérésis et donc la quantité d'énergie dissipée lors du cycle est plus importante à grande vitesse de déformation. Extrait de [91]. c) Mise en évidence de l'effet Mullins, la courbe est modifiée à chaque nouveau cycle, témoignant d'un phénomène de fatigue. Extrait de [92].

3. Génération de mousse, l'outil microfluidique

Par définition, la microfluidique désigne l'utilisation de systèmes, manipulant de très faibles quantités de fluide, pourvus de canaux dont au moins l'une des dimensions est de l'ordre du micromètre à quelques centaines de micromètres. La microfluidique est née du désir d'explorer les possibilités du monde microscopique. Son idée même remonte aux années 1980 et accompagne le développement des premiers systèmes électromécaniques, ou MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) dont la taille des composants caractéristiques avoisine le micron [93], [94]. Il faut pourtant attendre la décennie suivante pour voir se développer la microfluidique à proprement parler, avec la mise au point par Mantz et Guillot [95] d'un premier type de réseau dont les canaux sont de taille inférieure au millimètre. En mécanique des fluides, la microfluidique présente de très nombreux avantages, ce qui justifie le grand nombre de publications et de journaux dédiés à son étude au cours des dix dernières années et qui en font un domaine extrêmement actif [96]–[98]. Lors du confinement d'un écoulement, des phénomènes habituellement peu dominants à l'échelle macroscopique, comme la capillarité par exemple, sont grandement mis en avant. Il est également possible d'en négliger certains autres, qui au contraire montrent des tendances dominantes à l'échelle macroscopique, comme les forces de gravité. En physico-chimie, l'augmentation importante du ratio surface sur volume qu'implique le confinement en fait un outil d'analyse prometteur qui permet de s'intéresser plus en détail aux interfaces, aux comportements des phases en présence, aux transferts de matière et de chaleur, etc. Outre les avantages précédemment cités, les microsystèmes sont très flexibles en termes de dimensions et de géométrie et mettent en jeu de faibles volumes. Dans le cadre de l'élaboration de mousses, la microfluidique constitue un outil puissant déjà bien présent dans de nombreuses applications et qui permet de contrôler efficacement la taille de bulle [11], [57], [58], [61], [99]–[101]. Dans cette partie, nous présenterons les méthodes de moussage microfluidique en détaillant les mécanismes et grandeurs mis en jeu. Nous nous intéresserons notamment au contrôle de la taille de bulle grâce aux paramètres de l'écoulement, aux dimensions des géométries utilisées et à la nature de la phase moussante.

3.1. Génération de mousse dans une géométrie microfluidique

Il existe aujourd'hui un grand nombre de géométries qui permettent d'obtenir un moussage extrêmement bien contrôlé. Leurs dimensions sont également très variées. La fabrication de mousse met en jeu une phase aqueuse, le liquide moussant concentré en tensioactif, et une phase gaz, toutes deux injectées dans la géométrie avec des débits respectif Q_L et Q_g précisément fixés. Le mécanisme

général de formation des bulles consiste en une rupture périodique de la phase gaz par la phase liquide. On dénombre trois grandes classes de mécanismes qui ne diffèrent que par le type de géométrie employée et la manière dont la phase gaz est rompue :

- Le co-flow, qui comme son nom l'indique consiste en un entraînement concourant de la phase gaz par la phase liquide.
- Le flow focusing qui est souvent réalisé dans une géométrie en croix. Il impose un confinement soudain aux deux phases et force la phase liquide à rompre la phase gaz qui est compressible.
- Le cross-flow qui est souvent réalisé dans une jonction T. L'arrivée d'une phase (généralement celle amenée à être dispersée) est perpendiculaire à la circulation de l'autre phase vers la sortie.

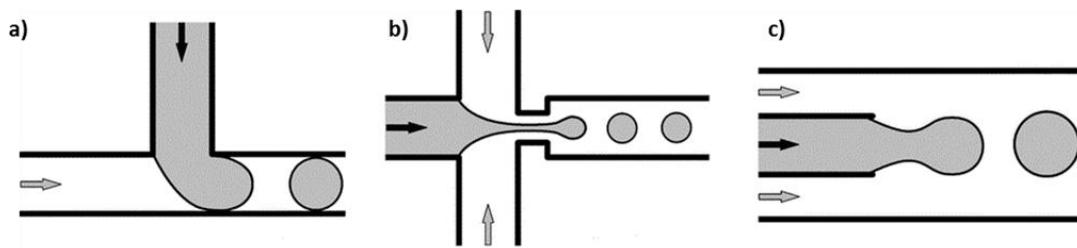


Figure 23 : a) Schéma d'une jonction T utilisant un mécanisme de cross-flow. La phase aqueuse serait en blanc, la phase gaz serait en gris. b) Schéma d'une jonction croix mettant en pratique le mécanisme de flow-focusing. c) Schéma d'un capillaire inséré dans un tubing permettant d'opérer en co-flow. Extrait de [102].

3.2. Mécanisme de rupture et taille des objets

Les mécanismes de rupture mis en jeu lors de la fabrication de mousse par microfluidique est un sujet bien étudié depuis plusieurs années car il s'agit de l'étape la plus importante pour assurer le contrôle de la taille des objets produits [99], [103]–[108]. Lors de la génération, les forces de cisaillement, qui sont générées par la phase dispersante, ainsi que la modification de la pression imposée dans la phase dispersée par l'écoulement va progressivement allonger celle-ci. Il s'agit d'une transition entre une première période dite période de filling et la suivante qui est celle de squeezing (voir figure 24) [103]. A terme, les forces de cisaillement augmentent et deviennent suffisamment fortes par rapport à celle de

pression pour rompre la phase dispersée. Elles provoquent alors la création d'une bulle. Cette rupture est donc très largement contrôlée par la compétition entre les contraintes de cisaillement, ou forces visqueuses qui déforment l'interface et la pression capillaire qui elle s'oppose à la déformation. Le ratio entre ces deux grandeurs est un nombre adimensionnel, appelé nombre capillaire :

$$Ca = \frac{v\mu}{\gamma} \quad (3.1)$$

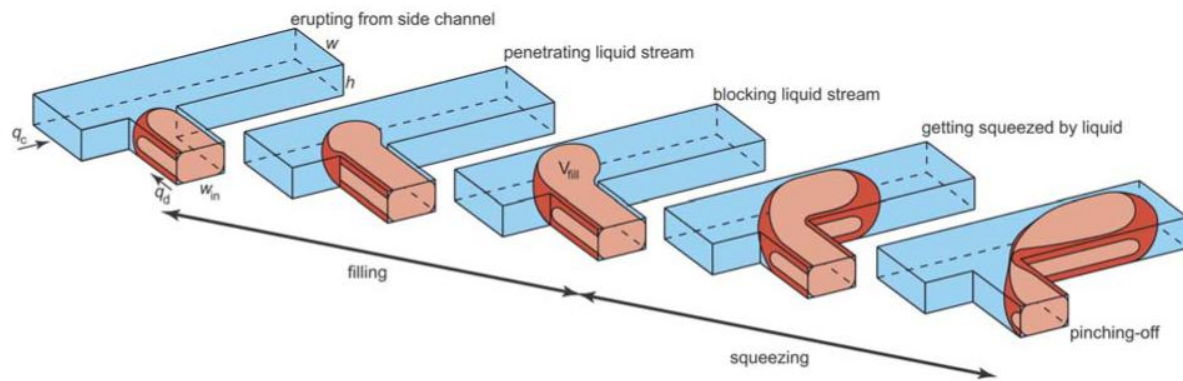


Figure 24 : Présentation des différentes étapes dans le mécanisme de rupture pour la génération d'objets en microfluidique. Le début d'un cycle commence à gauche et se termine à droite par la rupture de la phase dispersée. Extrait de [103].

Avec μ la viscosité dynamique du fluide, v la vitesse caractéristique de l'écoulement et γ la tension interfaciale. Pour $Ca < 1$ ce sont les forces interfaciales qui dominent et pour $Ca > 1$ ce sont les forces visqueuses. Un dernier nombre adimensionnel utile est le nombre de Weber qui représente le ratio entre les forces inertielles et les forces interfaciales :

$$We = \frac{\rho v^2 L_c}{\sigma} \quad (3.2)$$

Avec ρ la masse volumique du fluide, v la vitesse caractéristique de l'écoulement, L_c La longueur caractéristique de l'interface et σ la tension superficielle. A débits maintenus constants, le mécanisme de rupture est périodique, ce qui permet généralement une monodispersité importante qui ne dépend que de la qualité du microsystème, de sa tenue à l'écoulement, et de la précision des systèmes d'injection. Toutefois, ceci n'est vrai que pour des débits très faibles, dans un régime que l'on appelle régime de squeezing. Il a en effet été constaté que les mécanismes de la rupture étaient grandement

dépendantes des conditions de l'écoulement. Il convient d'introduire un dernier nombre adimensionnel, celui de Reynolds, qui représente le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses :

$$Re = \frac{\rho v L}{\mu} \quad (3.3)$$

Avec ρ la masse volumique du fluide, v la vitesse caractéristique du fluide, L la dimension caractéristique de l'écoulement et μ la viscosité dynamique du fluide. On distingue ainsi trois différents régimes de production pour une même géométrie :

- Le régime de squeezing : Ce régime a lieu pour des valeurs de Re et Ca faibles et correspond à un régime quasi-statique. Dans ce régime, les forces de cisaillement sont faibles et la phase dispersée occupe principalement la majorité de l'espace disponible dans le canal avant qu'il n'y ait rupture. La phase dispersante est ainsi restreinte à un fin film de lubrification autour de l'objet formé, on parle de régime segmenté. Dans ce régime, la taille de l'objet dépend du ratio entre les deux débits [103], mais ne dépend que peu de la tension interfaciale [105], ce qui est surprenant à première impression car le nombre capillaire est faible et les forces interfaciales sont très présentes. En augmentant le nombre capillaire et en dépassant une valeur critique, on passe dans le régime suivant.
- Le régime de dripping : Dans ce régime, la valeur de Ca augmente de façon importante mais la valeur de Re reste faible. La taille des objets dépend à la fois des forces visqueuses de cisaillement qui jouent un rôle dominant mais aussi de la tension interfaciale qui s'oppose à la rupture. La contribution du ratio des débits n'est alors plus linéaire.
- Le régime de jetting : A nombre capillaire et de Reynolds encore plus élevés, le point de rupture s'éloigne dans le canal car la pression capillaire au sein de la phase dispersée est plus élevée, contribuant à l'apparition d'un jet. L'écoulement est alors dominé par des effets inertiels. Selon la géométrie et les fluides utilisés, il est parfois possible d'obtenir des régimes instables, bien que périodiques, produisant deux voir plusieurs tailles de bulles [106], [107].

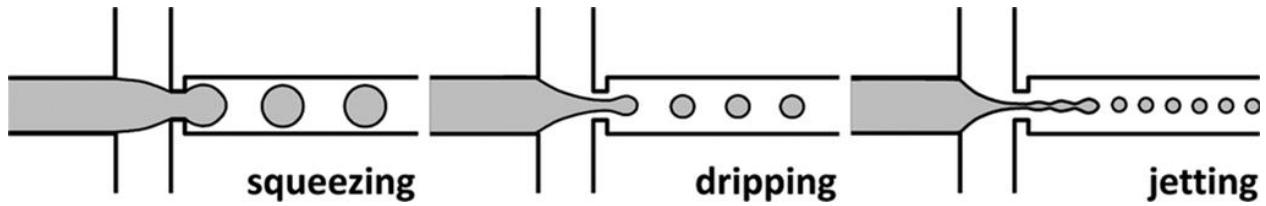


Figure 25 : Illustration des différents régimes d'écoulement lors de la génération d'objets en microfluidique. Extrait de [102].

En plus de la dépendance aux débits, les dimensions du microsystème interviennent dans l'expression de la taille des objets produits. Dans la majorité des études menées, la taille d'un objet formé peut être mise sous la forme :

$$V \sim \varepsilon + \alpha \left(\frac{Q_g}{Q_L} \right)^\beta \quad (3.4)$$

Où ε est un paramètre géométrique homogène à un volume et propre à la géométrie, α est un paramètre géométrique de raccord qui dépend des dimensions du microsystème et des viscosités des fluides et β une loi de puissance dépendant du régime d'écoulement.

Conclusion

Dans cette première partie, nous avons abordé les principaux aspects qui concernent la génération de mousses solides à l'aide d'un procédé en deux étapes ainsi que leur caractérisation mécanique et structurale. Nous avons ainsi présenté les mécanismes responsables de la stabilité des mousses liquides. Nous nous sommes également intéressés à leur structure, majoritairement pilotée par la distribution des tailles de bulles et la valeur de la fraction liquide volumique. Ainsi, contrôler ces paramètres est la meilleure façon de contrôler finement la structure finale. Toutefois, nous avons également vu que cette structure évolue dans le temps à différentes échelles au travers de phénomènes de vieillissement. Dans la perspective où la génération de la mousse et sa solidification sont deux étapes bien distinctes, il est important d'évaluer l'impact de ces phénomènes sur la structure pour des temps correspondant à la durée de solidification. Les phénomènes de vieillissement n'attendent pas la fin de la génération de la mousse pour s'initier, aussi cette génération doit être suffisamment rapide. La coalescence étant empêchée par la sélection d'un système tensioactif adapté, seuls le drainage et le mûrissement sont donc susceptibles de modifier la structure. L'imbibition de la mousse lors de sa génération prévient le drainage et limite également le mûrissement. La génération de mousses très monodisperses est également capable de limiter drastiquement le mûrissement et d'assurer la production d'une mousse solide finale homogène. Lorsque la mousse est finalement solide, nous avons présenté la dépendance de son comportement mécanique à la nature de la matrice interstitielle. Trois différentes natures sont identifiées, et dans le cas de mousses élastomères, des comportements plus particuliers, comme la viscoélasticité, influent de manière importante sur la mécanique. Pour une même matrice, c'est ensuite la quantité de solide dans le réseau de la mousse qui pilote directement la mécanique en modifiant les dimensions des éléments de réseau mais également la structure pour des mousses monodisperses ordonnées. Finalement, nous avons présenté comment la microfluidique permet la production de bulles et comment la dimension de ces bulles peut être finement contrôlée pour assurer la génération d'une mousse aqueuse très monodisperse.

Chapitre 2 : Matériaux et méthodes

1. Dispositif de génération de films de mousse à morphologie contrôlée

1.1. Dispositif et système

La figure 1 présente le dispositif de génération utilisé dans ce travail. Celui-ci consiste en cinq grandes étapes. Une mousse aqueuse est tout d'abord générée à l'aide d'une jonction T microfluidique puis placée dans une colonne de verre (1). Lors de la deuxième étape, cette mousse précurseur est mélangée à une dispersion de particules de polyuréthane (PUD) commerciale (2). La fraction de particule dans la dispersion est égale à 0.6. La mousse PUD obtenue est ensuite mise sous la forme d'un film (3) avant d'être séchée en enceinte climatique (4) puis réticulée par cuisson (5).

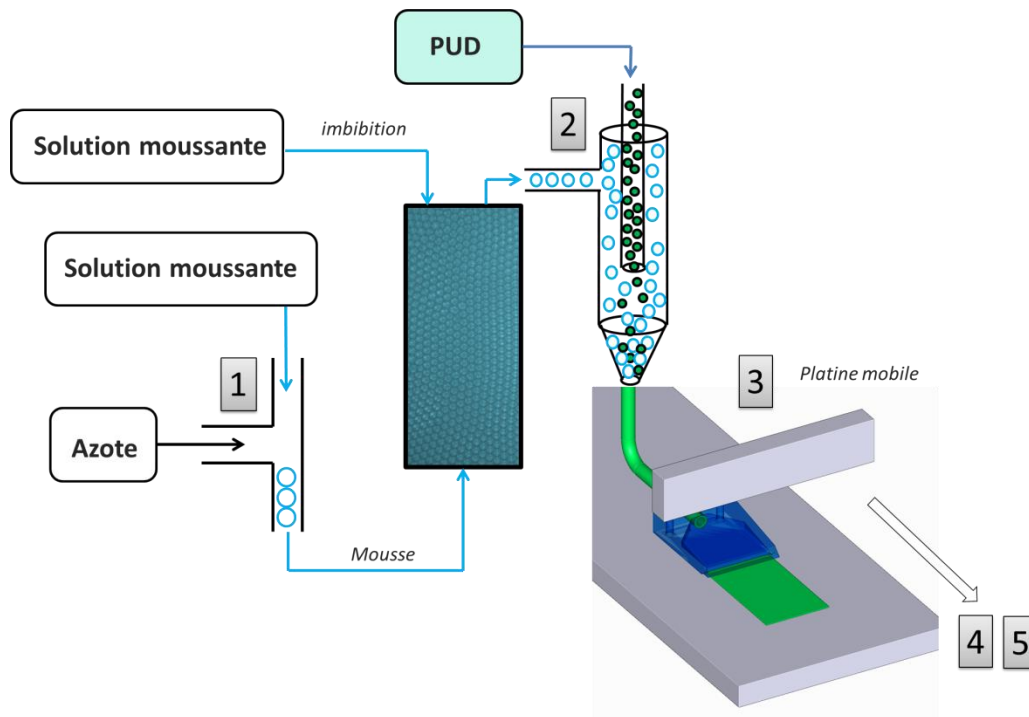


Figure 26 : Schéma complet du dispositif expérimental.

La mousse aqueuse précurseur utilisée pour générer la mousse solide finale est stabilisée par un système tensioactif adapté. Les particules de polyuréthanes présentes dans la dispersion sont connues pour être chargées à la suite de leur procédé de fabrication. En effet, le procédé par inversion de phase, majoritairement utilisé, conduit à répartition de groupes ioniques à la surface de la particule [109]. Le choix du tensioactif utilisé dans la mousse aqueuse est donc primordial pour assurer la stabilité du système. Pour déterminer le système tensioactif adapté, nous avons testé trois systèmes. Deux sont des

tensioactifs ioniques (le tetradecyltrimethylammonium bromide - TTAB - qui est cationique et le STEOL qui est anionique) et le dernier est non ionique (Glucopon). Chaque tensioactif, en solution avec une concentration de 10 fois la CMC, est mélangé à la dispersion de particules de polyuréthanes. Le mélange est ensuite moussé par injection d'azote à débit constant (5 mL.min^{-1}) à l'aide d'un capillaire de verre (figure 2b). La diminution de la hauteur de mousse à la suite de coalescences est ensuite suivie dans le temps pendant 30 minutes. Les résultats obtenus pour les trois types de tensioactifs sont présentés sur la figure 2a. Pour les tensioactifs choisis, seul le TTAB présente une stabilité optimale pendant 30 minutes, constituant ainsi le choix retenu pour assurer la stabilité des mousses générées.

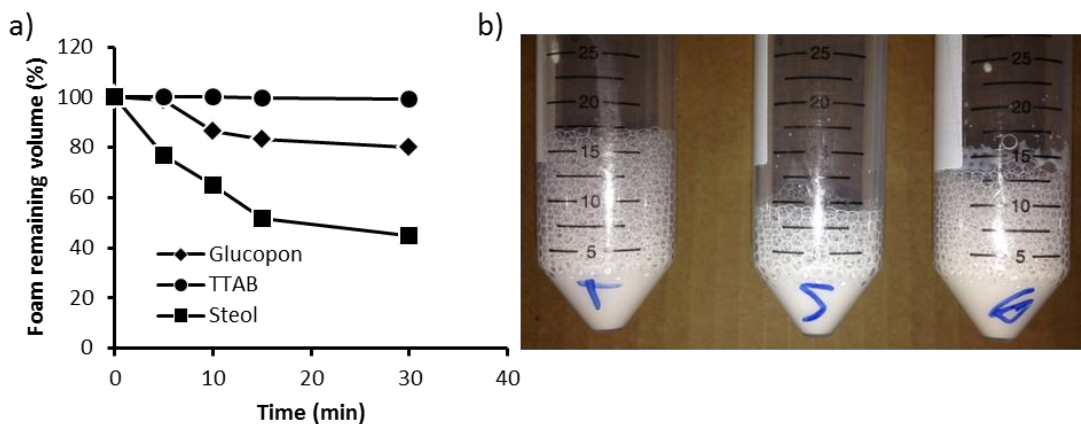


Figure 27 : a) Evolution temporelle sur 30 minutes du volume de mousse pour les trois différents systèmes tensioactifs. b) Photographie des trois systèmes (TTAB, STEOL et Glucopon) à 30 minutes.

1.2. Génération de la mousse aqueuse précurseur

Pour contrôler la taille de bulle dans nos échantillons, une première mousse aqueuse précurseur est générée grâce à une jonction T microfluidique dans laquelle est injectée une phase gaz (azote) et une solution tensioactive de TTAB de concentration égale à 10 g.L^{-1} (environ 10 fois la CMC). La jonction T présente une section circulaire de diamètre égal à 1,6 mm, permettant la génération de bulles avec un diamètre D_b de quelques millimètres à environ $800 \mu\text{m}$. Pour générer des bulles de D_b inférieur à $800 \mu\text{m}$, un capillaire de verre de diamètre interne égal à $100 \mu\text{m}$ est inséré dans la jonction pour générer un dispositif de flow-focusing (figure 3). Pour des tailles de bulle plus faibles, la section du capillaire est diminuée à l'aide d'un micropipette puller (Vertical Micropipette Puller P-30 de Sutter Instrument) (figure 3). Pour nos expériences, des débits d'azote entre 0.5 mL.min^{-1} pour les plus petites bulles (typiquement $150 \mu\text{m}$) et 5 mL.min^{-1} pour les plus grosses (quelques millimètres) ont été appliqués. Les débits de phase liquide associés sont compris entre 10 mL.min^{-1} et 1 mL.min^{-1} .

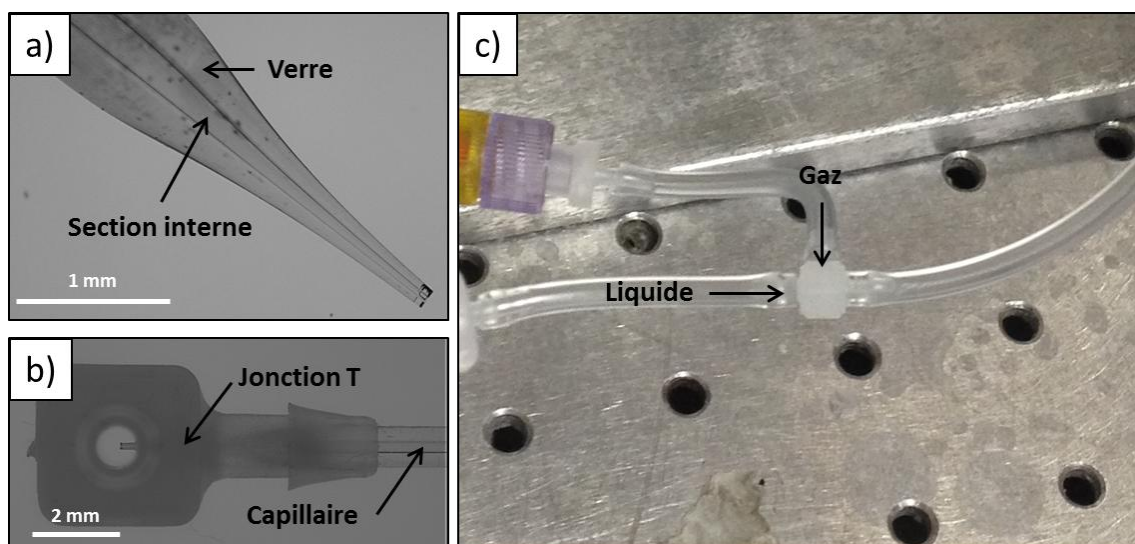


Figure 28 : a) Capillaire de verre étiré à l'aide d'un pipette puller. Image obtenu en microscopie optique. b) Illustration de l'alignement d'un capillaire imbriqué dans une jonction T plastique. c) Photographie de la jonction T utilisée sur le dispositif de génération connectée aux arrivées de liquide et de gaz.

La mousse aqueuse générée est ensuite collectée dans une colonne verticale en verre de 40 cm (figure 4a). La taille moyenne des bulles en paroi est mesurée de manière préliminaire, principalement pour vérifier la taille de bulle visée (figure 4b). La véritable valeur de D_b est mesurée par la suite sur la mousse solide par tomographie à rayons X. Dans la colonne, une mousse polydisperse est obtenue en laissant volontairement mûrir une mousse monodisperse (avec initialement $D_b = 340 \mu\text{m}$) pendant 10 minutes. Des mousses bidisperses sont également obtenues en ajoutant en parallèle une seconde colonne pour générer une deuxième population monodisperse. Les deux mousses sont ensuite mélangées dans une géométrie de constriction avec des débits variables suivant la proportion désirée. Pendant la génération, la stabilité de la mousse aqueuse est augmentée grâce à une imbibition à débit contrôlé depuis son sommet. Le débit d'imbibition est déterminé par simulation numérique [57] en tenant compte du diamètre interne de la colonne (2,5 cm), de la taille de bulle et de la nature du tensioactif utilisé (TTAB). Une fraction liquide constante et égale à 0.08 est imposée sur la majeure partie de la mousse générée. Grâce à cette imbibition, le mûrissement notamment est drastiquement limité pendant la génération.

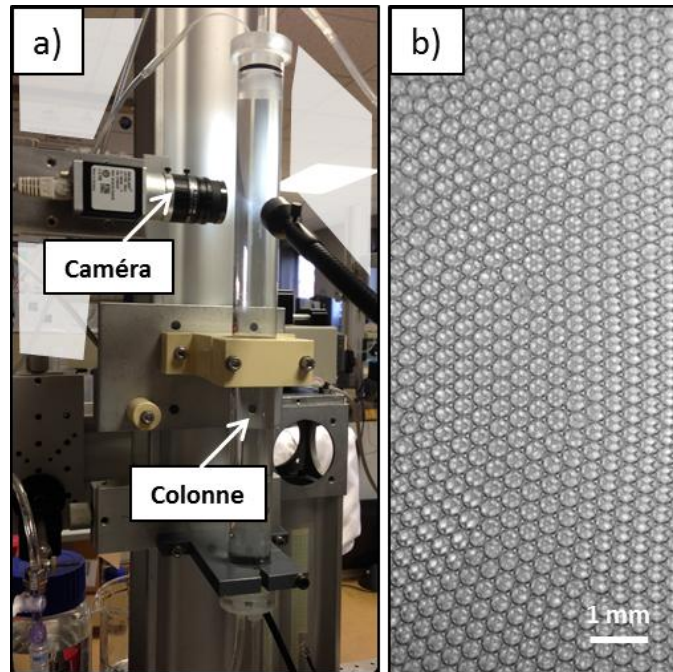


Figure 29 : a) Photographie de la colonne verticale de verre. L'arrivée de la mousse se fait par la base, tout comme l'évacuation du liquide en excès. Une caméra placée sur le côté de la colonne permet un aperçu visuel de la mousse générée ainsi qu'une mesure de la taille de bulle en paroi. b) Image de mousse monodisperse en paroi générée dans la colonne ($D_b = 340 \mu\text{m}$).

1.3. Mélange avec la dispersion de polyuréthane

Une fois la mousse aqueuse générée, celle-ci est continuellement mélangée avec le PUD. Celui-ci est injecté à l'aide d'un capillaire au sein de la mousse en co-flow (figure 5a). Le mélange est assuré par la présence de constriction successives, dont le diamètre est proche de la valeur de D_b , et d'un mélangeur hélicoïdal. En ajustant le débit de mousse Q_{pf} et celui du PUD Q_{PUD} , la fraction volumique solide est contrôlée (voir figure 3 du complément de ce chapitre). Une taille de bulle de $340 \mu\text{m}$ est par exemple obtenue pour un débit de liquide de $4.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ et un débit de gaz de $3.75 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

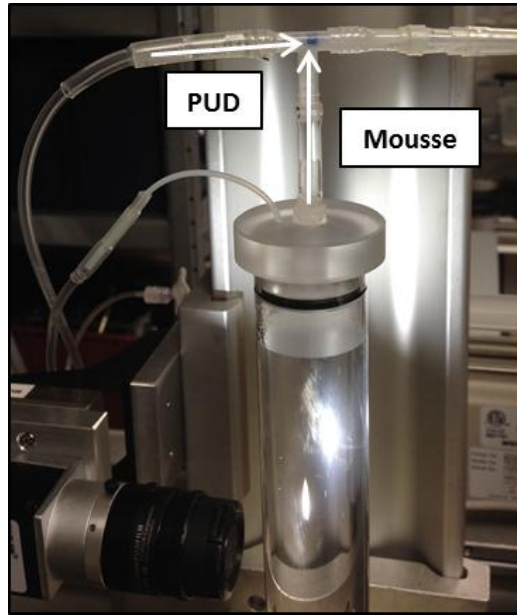


Figure 30 : Photographie de la géométrie de mélange en co-flow entre la mousse aqueuse et le PUD.

1.4. Mise en forme du film de mousse PUD

L'étape de mélange entre la mousse aqueuse et le PUD achevée, la mousse PUD obtenue est injectée dans une buse de dépôt à un débit $Q_{tot} = Q_{PUD} + Q_{pf}$. La buse est placée fixement au-dessus d'une platine de translation sur laquelle est disposé un liner plastique. Ce dernier est choisi pour pouvoir retirer aisément la mousse une fois celle-ci solidifiée. Les dimensions de la buse sont choisies suivant l'épaisseur de film désirée. La largeur est constante et égale à 3 cm. La hauteur de la buse varie entre 0.3 mm et 1.5 mm suivant la nécessité. La platine de translation est motorisée et sa vitesse est précisément imposée à 0.1 mm.s^{-1} près. Suivant le débit de sortie Q_{tot} , la vitesse de la platine est modifiée (entre 2 mm.s^{-1} et 30 mm.s^{-1}) suivant l'épaisseur finale du film visée. L'épaisseur du film généré est ainsi rigoureusement contrôlée (voir figure 8 du complément de ce chapitre). Lors de la mise en forme, la fraction liquide volumique ϕ_{PUD} de la mousse PUD entraîne des comportements différents. Lorsque celle-ci est faible (c'est-à-dire que la fraction liquide initiale de la mousse aqueuse ϕ_0 et Q_{PUD} sont faibles), on peut assister à des phénomènes importants de coalescence en surface qui rendent inutilisables une partie du film. Imposer $\phi_0 = 0.08$ permet de très fortement limiter ces coalescence pour les valeurs de Q_{PUD} imposées dans ce travail. Des résultats supplémentaires sur la mise en forme des films de mousse PUD peuvent être trouvés dans le complément de ce chapitre.

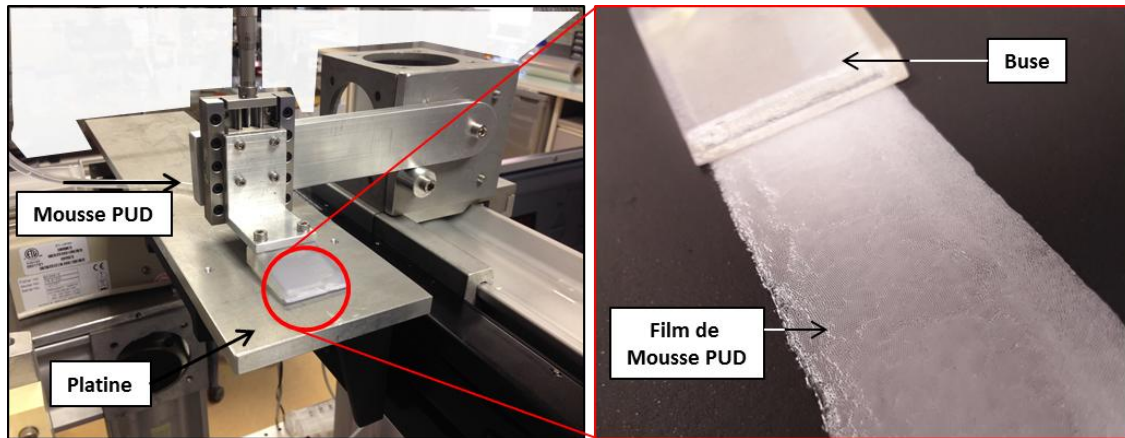


Figure 31 : A gauche, photographie du dispositif de mise en forme des films de mousse PUD. La buse est solidaire d'un bras articulé permettant de la rabattre sur la platine de translation. Une seconde platine (manuelle) permet d'ajuster la position de la buse sur la platine. A droite, zoom sur la sortie de buse illustrant le dépôt à vitesse constante de la mousse PUD sur un liner.

1.5. Séchage des films de mousse PUD

Une fois le film mis en forme, l'eau présente dans le système s'évapore, ce qui contribue à concentrer les particules jusqu'à figer la structure, permettant ainsi de limiter les différents mécanismes de vieillissement. Pour accélérer ce processus et assurer un séchage reproductible, les mousses sont placées dans une enceinte climatique dont la température et le taux d'humidité sont contrôlés. La température imposée est constante et égale à 20 °C. La valeur du taux d'humidité est importante, car il détermine la vitesse d'évaporation de l'eau du système. Si une évaporation rapide semble intéressante pour figer rapidement la structure et limiter son évolution, celle-ci s'accompagne de phénomènes de retraits car il y a environ 55% d'eau pour 45% de particules pour la phase liquide du système. Ainsi, un taux d'humidité trop faible entraîne un retrait rapide générant d'importante fracture au cœur du film (voir figure 7). Un taux d'humidité de 40% limite drastiquement l'apparition de telles fractures. Lors du séchage, la mousse continue de drainer. Si le temps de prise imposé par le séchage est trop long, alors l'échantillon présente un gradient de densité trop important. La fraction solide du bas de l'échantillon est plus importante que celle du haut de l'échantillon. Un taux d'humidité de 40% apparaît alors suffisant pour limiter le drainage pour les valeurs de ϕ_s obtenue dans ce travail. Nous avons également constaté qu'un mécanisme d'entraînement des particules était en compétition avec le drainage et dépendait lui aussi du taux d'humidité imposé. Pour un taux d'humidité de 40%, lorsque la concentration en particules est trop faible (Q_{PUD} faible), alors le film présente un gradient de fraction solide volumique inverse, le bas de l'échantillon est beaucoup moins dense que le haut de l'échantillon (voir figure 7b), ce qui limite les

valeurs de ϕ_s accessibles. Ce mécanisme semble également être dépendant de la valeur de ϕ_0 qui, lorsqu'elle est trop faible, conduit à un résultat similaire. Dans ce travail, les films de mousse PUD ont été séchés avec un taux d'humidité de 40% permettant la réalisation d'échantillons homogènes (pas de gradient de ϕ_s dans l'épaisseur) pour des valeurs de ϕ_s comprises entre 0.08 et 0.3. Les échantillons sont laissés toute une nuit dans l'enceinte (soit environ 12 heures). Davantage de résultats sur les temps caractéristiques de prise et de drainage peuvent être trouvés dans le complément de ce chapitre.

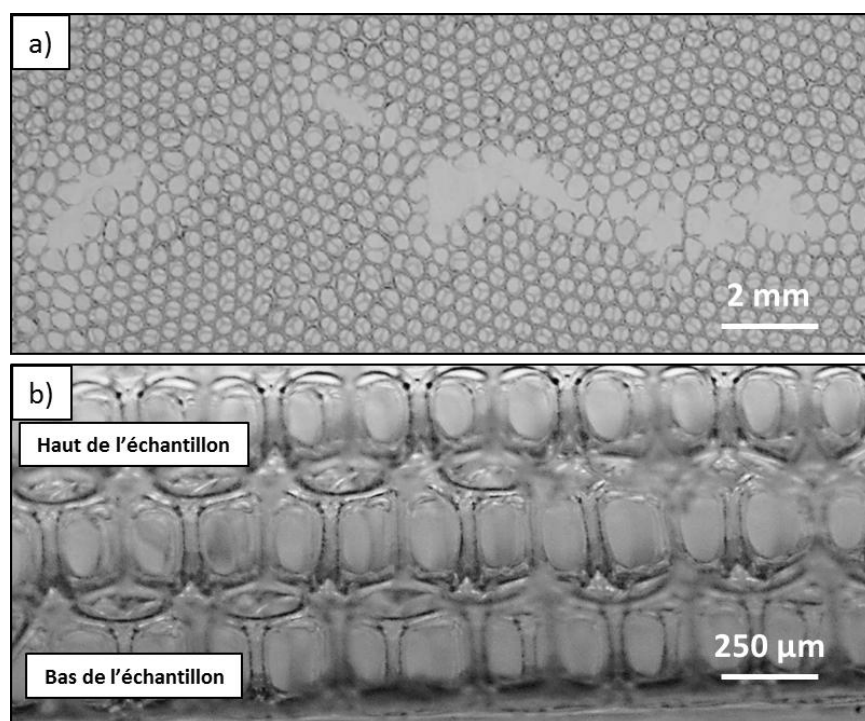


Figure 32 : a) Exemple de fissure liée à un séchage trop rapide sur une mousse monodisperse observée par le dessus en microscopie optique avec $D_b = 340 \mu\text{m}$. Le taux d'humidité est de 20%. b) Image microscopique prise sur la tranche d'un film monodisperse. Les bords de Plateau du bas de l'échantillon sont fins comparés à ceux du haut de l'échantillon.

1.6. Réticulation du polymère par cuisson

La dernière étape consiste à placer les films de mousse PUD secs dans une étuve à 150 °C pendant 15 minutes. Cette étape cruciale permet d'assurer une réaction de réticulation complète et reproductible du polymère dont vont dépendre les propriétés mécaniques. La réaction est cinétiquement dépendante de la température appliquée. Pour des températures trop importantes (180 °C), le polymère est détérioré (figure 8a) et la mousse perd sa structure. A 150 °C et pour des temps de cuisson trop longs, la

matrice est ramollie et se déforme, entraînant une forte évolution de ses propriétés mécaniques. Le choix du temps de cuisson est donc un compromis entre la détérioration de la structure et la cinétique de réticulation. Davantage de justifications sur la détermination de ce temps de cuisson sont apportées dans la partie 3.3.

2. Techniques d'analyse de la structure des films de mousse

Les techniques d'analyse utilisées dans ce travail ont différents objectifs. La microscopie optique (Zeiss Stereo Discovery V.8) permet un premier aperçu de la structure des mousses obtenues. Notamment, elle permet la détermination de la surface des échantillons ou de leur épaisseur (voir paragraphe 4.2.1). La microscopie électronique à balayage (MEB – Bruker quanta 400 FEI, filament tungsten, couche Pt 2nm) permet une analyse précise de la surface de nos échantillons, ainsi que la mesure précise de la dimension de certains éléments de réseau présents à la surface. La tomographie à rayons X présentée dans le paragraphe suivant permet quant à elle une analyse de la structure en 3D (EasyTom RX Solutions – 75 kV, 100 mA, pas de filtre). Des précisions concernant la mesure de la taille des bulles sont données dans le premier complément de ce chapitre. Davantage d'informations sur les différentes mesures réalisées à l'aide de la tomographie à rayons X sont également données dans le second complément et les chapitres 3 et 4.

2.1. Principe de la mesure

La tomographie à rayons X est une technique d'analyse de la matière non destructive. Elle repose principalement sur l'interaction rayonnement-matière lorsque l'objet analysé (voir figure 8) est bombardé par une source de rayons X et absorbe partiellement le rayonnement. La relation entre le nombre de photons N_0 générés par la source à une énergie E et le nombre de photons transmis N_t détectés par un écran de détection positionné derrière l'échantillon est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$\frac{N_t(E)}{N_0(E)} = \exp\left(-\int_S \mu(S) dS\right) \quad (1.1)$$

Où $\mu(S)$ est le coefficient d'absorption du matériau le long du trajet S à travers l'échantillon. Le détecteur reçoit ainsi une information qui dépend du chemin traversé par les rayons X, permettant de générer une radio (2D) de la structure. L'objet est successivement positionné à différents angles sur son axe de rotation pour obtenir un grand nombre de coupes. A l'aide d'un algorithme de calcul, ces images sont recoupées pour établir la structure de l'échantillon en 3D. La tomographie à rayons X permet notamment d'accéder au cœur de la matière et de détecter la présence d'hétérogénéité et d'inclusions.

Pour l'analyse des mousses, si la résolution est suffisante, elle permet d'accéder facilement à la structure complète.

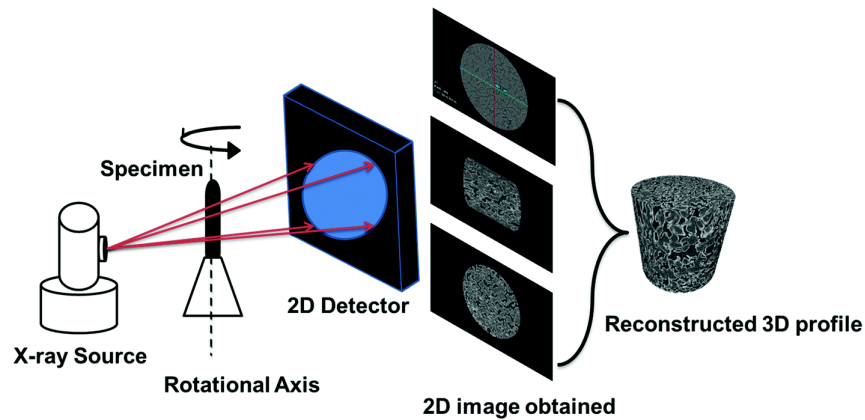


Figure 33 : Illustration du procédé d'acquisition en tomographie à rayons X (voir le texte pour les détails). Extrait de [110].

La résolution d'une analyse en tomographie à rayons X est donnée par la dimension des voxels. La durée d'acquisition est étroitement liée à la taille des voxels et peut rapidement dépasser plusieurs heures. En compromis, une taille de voxel de 5 μm environ a été utilisée pour nos acquisitions pour une durée d'analyse moyenne de 2 heures. Une autre limite de la méthode est la possibilité pour le détecteur d'acquérir suffisamment d'information, c'est-à-dire la capacité pour les rayons X de traverser la matière. Certains matériaux sont en effet très absorbants et une épaisseur trop grande ne permet pas l'analyse. Dans notre cas, les mousses polyuréthanes sont des matériaux à faible densité n'absorbant que faiblement les rayons X. La limite se situe donc plutôt du côté du contraste, particulièrement avec le support sur lequel est posé le film de mousse. Pour limiter la diffusion des rayons X à l'interface entre le support et l'échantillon, nous avons utilisé un support en PMMA peu absorbant.

2.2. Seuillage des images

Dans la grande majorité des analyses, les images sont préalablement seuillées afin d'isoler la matière ou le gaz suivant la mesure désirée. La valeur choisie pour le seuillage est importante. Si celle-ci est trop grande, on va rogner le polymère par exemple et perdre une partie de l'information en sous-estimant la densité ou en surestimant le volume de gaz. A l'inverse, lorsqu'elle est trop faible, on récupère du signal supplémentaire à l'interface polymère/gaz. La figure 9 présente l'évolution de la densité moyenne de l'échantillon mesurée depuis les coupes tomographiques en fonction de la valeur de seuillage choisie. Comme on peut le voir, il existe une région où la densité mesurée depuis les coupes tomographiques

varie très peu autours du point d'inflexion de la courbe et est égale à la densité mesurée expérimentalement pour l'échantillon. La valeur correspondante du seuillage correspond environ à la valeur pour laquelle on se place entre les deux distributions de l'histogramme des niveaux de gris. Pour éliminer le bruit sur l'image et obtenir des profils de fraction solide volumique aussi précis que possible, nous avons introduit un critère d'exclusion stérique en 2D qui permet d'éliminer coupe par coupe les objets de tailles qui ne font pas partie intégrante des éléments du réseau.

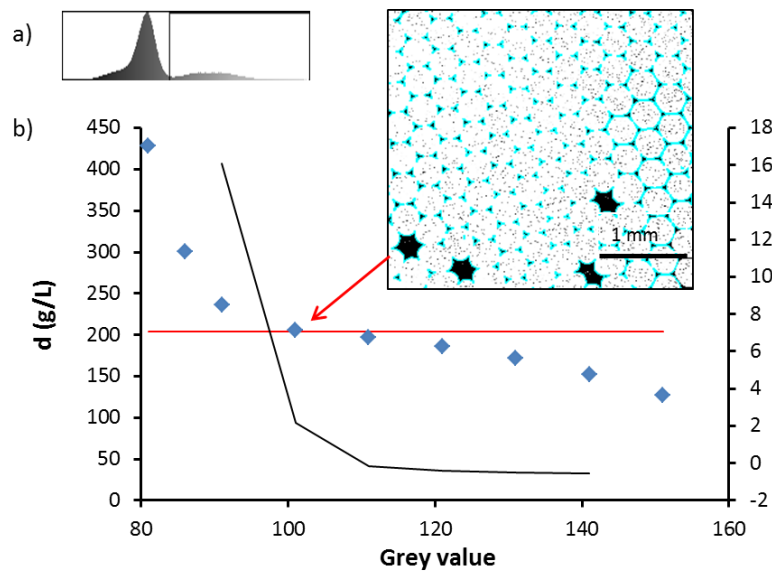


Figure 34 : a) Histogramme des niveaux de gris pour une coupe tomographique d'un échantillon de mousse. b) Evolution de la densité totale de l'échantillon mesurée à partir des coupes tomographiques en fonction du niveau de gris choisi pour le seuillage. La courbe noire est la dérivée seconde. Encart : Illustration d'une coupe dans l'ensemble de l'échantillon pour la valeur de seuillage sélectionnée, vérification du critère d'exclusion stérique pour le filtrage du bruit.

3. Mesures mécaniques en élongation :

3.1. Analyse mécanique dynamique : Principe de mesure

Lors d'une analyse mécanique dynamique (DMA), l'échantillon est soumis à une contrainte ou une déformation oscillatoire de fréquence $f = \omega/2\pi$ avec ω la pulsation. A noter qu'il est également possible de solliciter l'échantillon de façon continue. La réponse de l'échantillon à cette sollicitation offre alors de précieuses informations sur ses propriétés mécaniques en fonction de la température, de la fréquence ou de la déformation. Sur la figure 10 est présenté un schéma du dispositif expérimental pour un essai en tension uniaxiale.

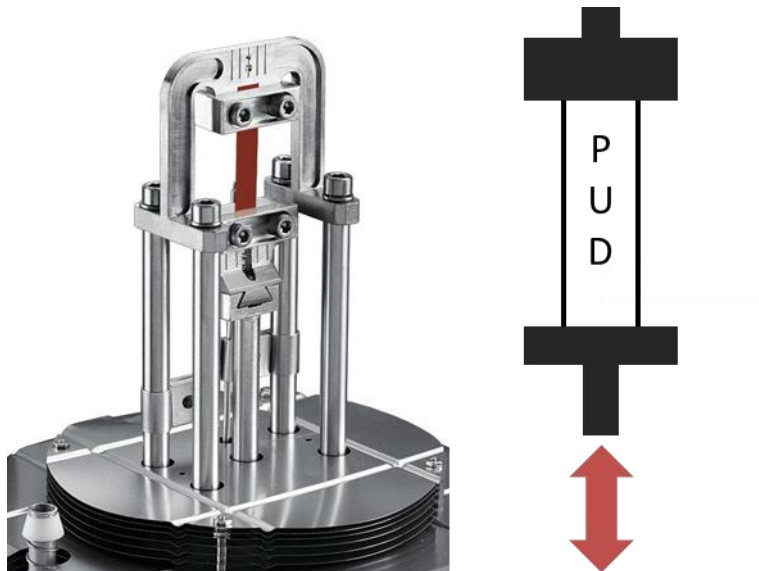


Figure 35 : Photographie du système de sollicitation mécanique en tension uniaxiale oscillatoire d'une DMA Q800 (TA Instruments) et schéma de principe. L'échantillon (en rouge à gauche) est maintenu entre deux mors rigides. Le mors supérieur est fixe tandis que le mors inférieur est relié à un système d'entraînement moteur régulé par optique.

La contrainte imposée lors d'un essai réalisé en oscillatoire peut s'écrire sous la forme :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t) \quad (1.1)$$

Avec σ_0 la contrainte correspondant à l'amplitude de la déformation. Un matériau polymère viscoélastique comme le polyuréthane dissipe une partie de l'énergie reçue en se déformant lors de l'application de la contrainte. La réponse mécanique de celui-ci est une déformation sinusoïdale de même fréquence mais présentant un retard de phase δ dont la tangente est appelée communément facteur de perte :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (1.2)$$

A partir de ce déphasage, des amplitudes de la contrainte et de la déformation, ainsi que de facteurs correctifs tels que des facteurs de forme liés à la géométrie de l'échantillon (ici nous utilisons une géométrie rectangulaire), il est possible de déterminer les grandeurs caractéristiques du matériau suivant le type de sollicitation utilisée. Le module de conservation E' , aussi appelé module élastique est la composante élastique du matériau. Il représente la capacité de celui-ci à stocker l'énergie mécanique issue de la sollicitation et à la restituer intégralement de façon élastique. Si le matériau est un solide élastique parfait alors il est égal au module d'Young du matériau. Le module de conservation s'exprime comme :

$$E'(\omega, T) = K \cos \delta \quad (1.3)$$

Où K est un terme correctif lié à la géométrie de l'échantillon. Le module de perte, aussi appelé module visqueux est la composante visqueuse du matériau. Il représente la capacité de celui-ci à dissiper l'énergie reçue lors de la sollicitation sous forme de chaleur. Cette dissipation est associée à des phénomènes de frictions entre les chaînes de polymères et à leur écoulement. On a :

$$E''(\omega, T) = K \sin \delta \quad (1.4)$$

Le facteur de perte peut être relié aux modules de conservation et de perte en traction par la relation :

$$\tan \delta = E''/E' \quad (1.5)$$

3.2. Mesures en DMA

3.2.1. Mesure de la température de transition vitreuse

Lors d'un essai caractéristique de mesure de la température de transition vitreuse (T_g), l'échantillon est tout d'abord découpé sous forme d'un rectangle de 6,1 x 40 mm environ. Celui-ci est positionné et il lui est appliqué une force statique afin de le maintenir tendu lors des oscillations imposées. La force statique appliquée est choisie de sorte que la déformation de l'échantillon soit constante et égale à 0,2%. L'amplitude imposée durant les oscillations est de 0,1%. L'échantillon est rapidement porté à basse température (-60°C) à l'aide d'un compresseur, où il sera maintenu pendant 20 minutes pour assurer l'équilibre thermique. Une rampe en température lui sera ensuite appliquée.

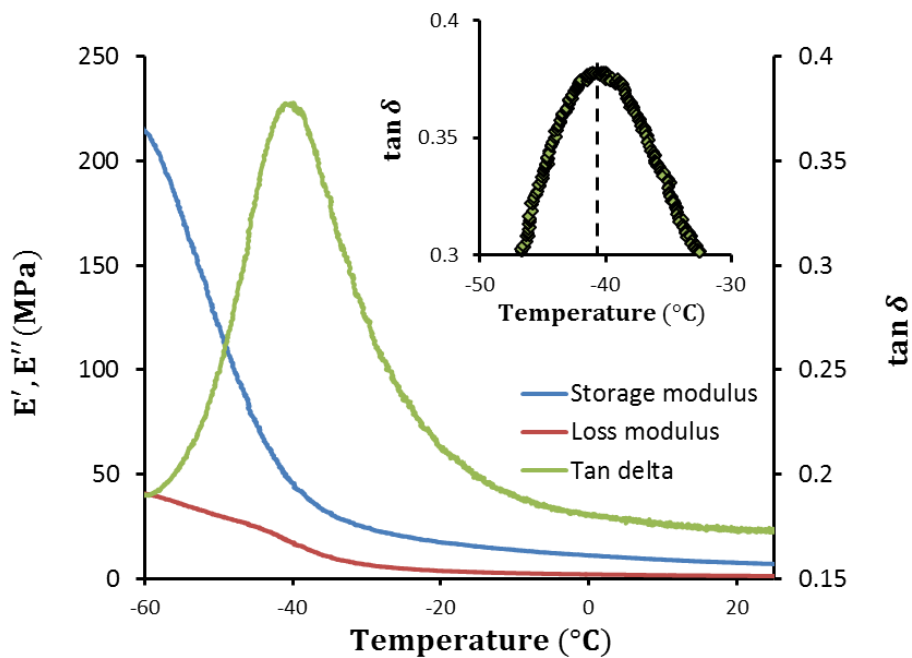


Figure 36 : Evolution du module de conservation, du module de perte et du facteur de perte pour la matrice polyuréthane en fonction de la température. La fréquence est maintenue constante tout au long de l'essai et égale à 1 Hz. L'amplitude de la déformation est de 0,1%. La rampe en température est de 1°C par minute. Encart : Zoom sur la région d'intérêt.

La valeur de la rampe (1°C par minute dans notre cas) doit être suffisamment faible pour ne pas créer de gradient de température au sein de l'échantillon. Les polymères présentent en effet une inertie thermique assez importante. Durant l'évolution en température, l'appareil mesure les valeurs de E' et E'' . Le facteur de perte, qui dépend de ces deux grandeurs permet de déterminer la température de

transition vitreuse T_g car sa valeur pour la température correspondante est maximale. En effet, les variations de $\tan \delta$ correspondent à des phénomènes de relaxation des chaînes du polymère. Au passage de la T_g , les chaînes de polymère vont acquérir des degrés de libertés supplémentaires si la température augmente, ou en perdre si celle-ci diminue. Les propriétés mécaniques en sont fortement affectées et la $\tan \delta$ présente un pic caractéristique identifiable au voisinage de la T_g . Un exemple est présenté sur la figure 11. La valeur du facteur de perte est également très sensible à la fréquence de sollicitation pour les matériaux fortement viscoélastiques. Ainsi, la valeur de T_g pour ces matériaux dépend de la fréquence imposée lors de l'essai. Dans notre cas, toutes les mesures ont été réalisées à 1 Hz. La mesure de la transition vitreuse n'est pas une mesure extrêmement précise et celle-ci est généralement mesurée à un voir deux degrés près.

3.2.2. Reproductibilité des mesures de modules de conservation

La figure 3 présente les résultats obtenus pour des essais de reproductibilité de la mesure du module de conservation avec l'application d'une rampe de déformation lorsque l'échantillon est retiré puis replacé à température ambiante à une fréquence de 1 Hz (Les écarts observés ici sont également observés sur les essais oscillatoires pour différentes fréquences). Ces essais illustrent que la manière dont est fixé l'échantillon influe grandement sur la valeur mesurée pour le module de conservation car lorsque l'échantillon n'est pas détaché, la valeur mesurée est toujours identique d'un essai à l'autre. En admettant que l'échantillon est bien positionné dans la direction de sollicitation, c'est lorsque le mors de tension est refermé qu'une courbure peut apparaître sur le film (lorsque la mousse est comprimée aux extrémités, entraînant un flambement local des bords de Plateau). Dans le cas où cette courbure est assez importante, on sous-estime grandement la valeur du module de conservation (voir figure 12a). La valeur maximale obtenue pour le module de conservation correspond alors à la situation où l'échantillon est parfaitement aligné dans la direction de sollicitation et parfaitement plan. En pratique, en prêtant attention à la fixation de l'échantillon (pas de courbure lors du serrage des mors), il est possible de drastiquement réduire le risque d'erreur (voir figure 12b). Pour ce type d'essai, l'incertitude sur la mesure serait de l'ordre de ± 10 %. Pour réduire davantage le risque d'erreur, et puisque, expérimentalement, on ne discerne souvent pas suffisamment une éventuelle courbure, chaque échantillon est testé plusieurs fois après repositionnement. Seule la valeur maximale mesurée est retenue. En règle générale, cette dernière est obtenue au moins lors de deux essais pour être validée. A

la difficulté de positionnement s'ajoute également l'incertitude relative sur la mesure de la section de l'échantillon qui est directement proportionnelle à la valeur du module mesuré. Elle est estimée à $\pm 2,5\%$. La détermination de l'épaisseur des échantillons pour les essais en DMA est présentée dans la partie 4.

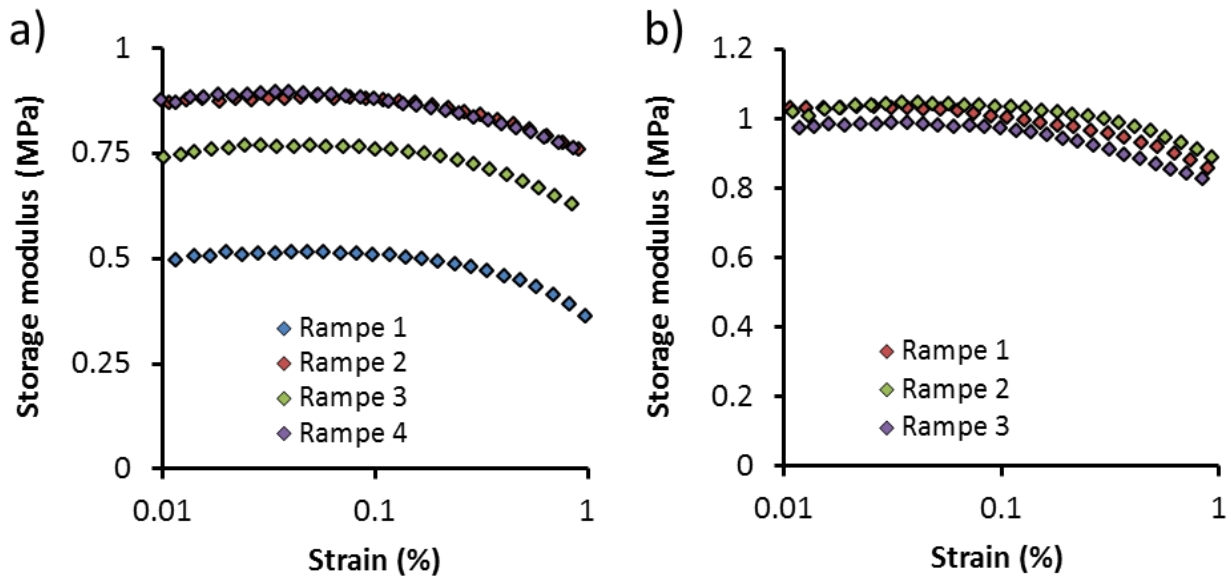


Figure 37 : a) Reproductibilité des mesures de module de conservation lors de rampes en déformation. La fréquence est constante et égale à 1Hz. Chaque rampe en déformation a été réalisée après repos et repositionnement de l'échantillon sur les mors de traction. La première rampe correspond à un échantillon présentant une courbure. La troisième rampe présente un échantillon avec une courbure plus subtile. Les deux autres rampes correspondent à un échantillon bien positionné. b) Reproductibilité des mesures de modules de conservation sur un autre échantillon en prenant soin au placement de celui-ci. La valeur retenue correspond à celle mesurée sur la rampe n°2.

3.3. Temps optimal de réticulation du polymère

3.3.1. Génération de films PUD

Pour étudier les propriétés de la matrice, des films de PUD sont directement générés avec la dispersion aqueuse de polyuréthane en utilisant un tire-film calibré. Le film obtenu est préalablement séché sous Sorbonne à température ambiante puis placé dans un four à 150 °C pour assurer la réticulation. Le temps de cuisson est modifié pour les besoins de l'étude. Après 24 heures de repos, des échantillons rectangulaires de 6,1 x 40 mm environ sont découpés à l'aide d'un emporte-pièce. L'épaisseur finale des

films est mesurée par microscopie optique sur la tranche et correspond à la moyenne d'environ 25 mesures réparties sur l'échantillon. Une attention particulière a été portée sur l'épaisseur car celle-ci doit être semblable à la dimension des éléments du réseau de la mousse pour assurer une réticulation comparable. Les épaisseurs mesurées sont ainsi comprises entre 50 μm et 80 μm . Les échantillons présentant des fluctuations d'épaisseur importantes (supérieures à 5 μm) ont systématiquement été rejetés. La masse de ces échantillons m_s a été mesurée par une balance de précision et la surface S de chaque échantillon a été mesurée avec un pied à coulisse pour déterminer la masse volumique de la matrice $\rho_s = m_s / S e_s$, égale à 1100 $\text{g}.\text{dm}^{-3}$.

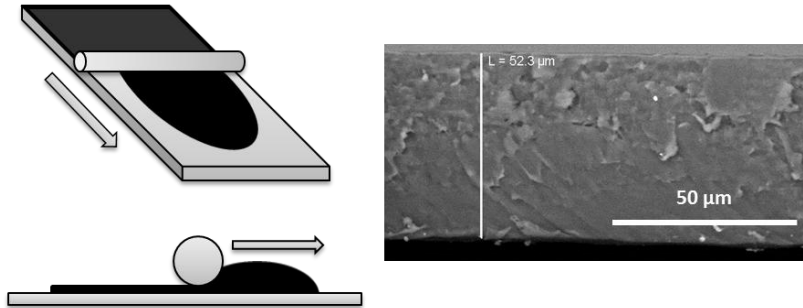


Figure 13: Gauche : Illustration de la réalisation d'un film de PUD à l'aide d'un tire-film manuel. Droite : Images MEB de la tranche d'un film PUD où est mesurée l'épaisseur. L'aspect de surface particulier est lié au découpage.

3.3.2. Détermination du temps optimal de réticulation pour les échantillons.

Pour suivre l'évolution des propriétés mécaniques avec la réticulation du polymère, la température de transition vitreuse, T_g , ainsi que le module de conservation, E' , ont été mesurés comme expliqué dans les paragraphes précédents (3.2.). Ces mesures ont été réalisées pour une série de films PUD non réticulés et réticulés à 150 °C pendant différents temps de réticulation entre 7,5 et 40 minutes. Sur la figure 14a est présentée l'évolution du module de E' et T_g en fonction du temps de réticulation. Les grandeurs réduites $\tilde{E}'(t)$ et $\tilde{T}_g(t)$ ont été calculées depuis les équations $\tilde{E}'(t) = (E'(t) - E_{t\infty}) / (E_0 - E_{t\infty})$ et $\tilde{T}_g(t) = (T_g(t) - T_{g\infty}) / (T_{g0} - T_{g\infty})$ où E_0 est le module de conservation mesuré pour le polymère non réticulé et $E_{t\infty}$ est le module de conservation moyen obtenu pour les temps de cuisson longs où E' est constant (un principe similaire est appliqué pour les mesures de T_g). Les deux grandeurs convergent vers une valeur constante avec le temps de réticulation qui

correspond à une réticulation complète. T_g est alors égale à - 42 °C et E' à 1 Hz est égal à 12,4 MPa. Le temps de réticulation idéal pour la matrice se situe vers 20-25 °C. Toutefois, les mousses ont été réticulées pendant 15 minutes afin de conserver leur structure qui est fortement impactée par des temps de réticulation supérieurs à 20 minutes (voir figure 14c). Toutefois, pour ce temps de réticulation, il est important de noter que le module de conservation a déjà atteint la valeur $E_{t\infty}$

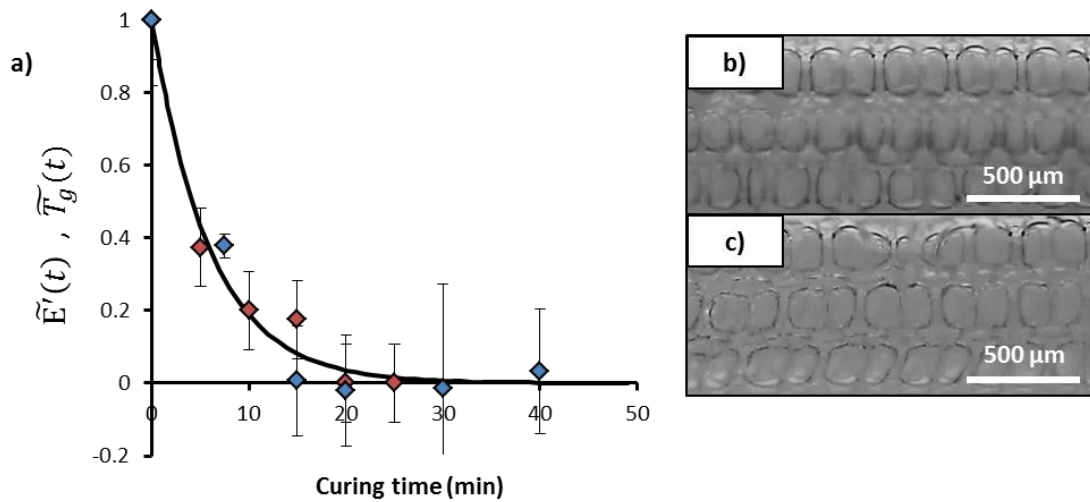


Figure 14: a) Evolution du module de conservation (bleu) et de la température de transition vitreuse (rouge) en fonction du temps de réticulation. La courbe noire est un guide pour les yeux. Les barres d'erreur indiquent l'écart type pour les mesures. b) Image de la tranche d'une mousse monodisperse non réticulée obtenue en microscopie optique. c) Image de la tranche d'une mousse monodisperse réticulée 20 minutes à 150°C obtenue en microscopie optique.

3.4. Essais de rupture

En grandes déformations, les essais sont réalisés à l'aide d'une presse Instron avec un capteur de force de 50N. Les échantillons (6,1 x 40 mm environ) sont positionnés entre deux mors de tension sans contrainte. Ils sont ensuite déformés avec une vitesse de déplacement du châssis constante correspondant à une vitesse de déformation initiale de $\dot{\epsilon}_0 = 1,25 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ à température ambiante.

4. Mesures de compression au rhéomètre

4.1. Géométrie et séquence d'essai

Afin de déterminer les grandeurs mécaniques des films de mousse en compression dans la direction perpendiculaire au plan du film, les échantillons sont soumis à une compression uniaxiale par un rhéomètre (rhéomètre kinexus ultra pro) muni d'une géométrie plan lisse de 20 mm (voir figure 15). La géométrie supérieure du rhéomètre, le rotor, est prévue pour être utilisée en rotation mais n'est pas autorisée à le faire durant les essais pour limiter tout effet de cisaillement. L'échantillon est d'abord positionné sur la géométrie inférieure (stator) qui est un plan lisse maintenu à 20°C durant tout l'essai à l'aide d'un module Peltier. La face en contact avec la géométrie est la face initialement positionnée sur le liner plastique lors de la fabrication. Celle-ci est donc parfaitement plane et a une forte adhérence qui l'empêche d'être déplacée lors de l'essai. L'échantillon est ensuite laissé quelques minutes au repos, puis la géométrie supérieure entre progressivement en contact à vitesse constante. La vitesse du plan est contrôlée pour que la vitesse de déformation initiale (à $h = e$, l'épaisseur du film) soit toujours égale à $\dot{\epsilon}_0 = 1,25 \times 10^{-3} s^{-1}$. L'échantillon est déformé par un contrôle en contrainte jusqu'à ce que la force exercée sur celui-ci, mesurée par le rhéomètre, atteigne sa cible finale ou que la déformation limite fixée soit atteinte. Une décharge à même vitesse de déplacement est ensuite réalisée jusqu'à décharge complète de l'échantillon.

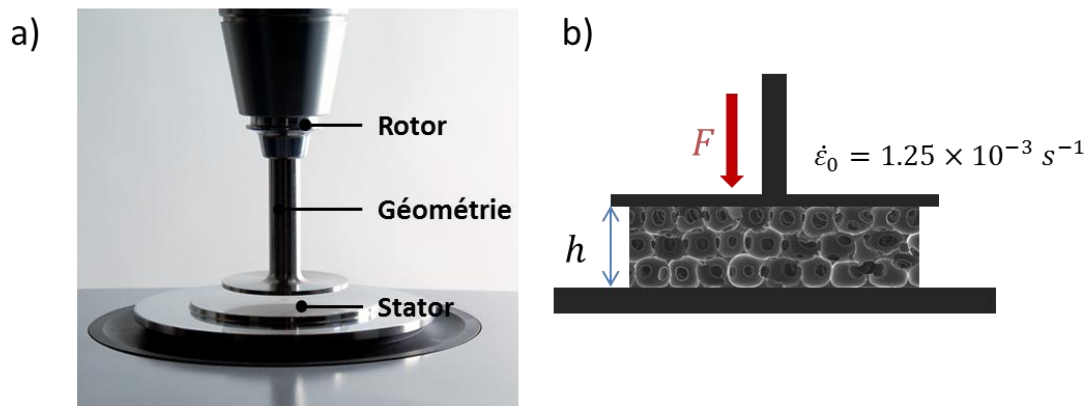


Figure 15 : a) Illustration du plateau d'un rhéomètre kinexus. Le stator est positionné sur un module peltier. L'échantillon y est placé avant d'être sollicité en compression uniaxiale par la géométrie, ici un plan lisse, insérée dans le rotor maintenu en position fixe. b) Schéma d'un essai de compression uniaxiale sur une mousse présentant $n = 3$ couches de bulles. Le gap h entre la géométrie et le stator est connu par calibration du rhéomètre et la vitesse de déplacement de la géométrie est constante.

4.2. Mesures en compression

4.2.1. Caractéristiques géométriques des échantillons

Avant d'être caractérisé mécaniquement, la fraction solide volumique de chaque échantillon est déterminée expérimentalement. La masse m est tout d'abord mesurée à 10^{-4} grammes près à l'aide d'une balance de précision. La masse caractéristique d'un échantillon est comprise entre 5×10^{-3} g pour les plus légers et 3×10^{-2} g pour les plus lourds. La surface de chaque échantillon est ensuite mesurée avec précision par microscopie optique avec le logiciel ImageJ comme présenté sur la figure 16. La précision de la mesure de la surface dépend principalement du seuillage choisie lors du traitement d'image et l'incertitude relative sur la mesure est généralement très faible. Enfin, l'épaisseur des échantillons peut être déterminée de deux différentes façons. L'épaisseur peut être mesurée depuis le flan de l'échantillon à l'aide de mesures statistiques par microscopie optique (c'est généralement le cas pour les échantillons destinés à des essais en elongation qui nécessitent une plus grande précision sur l'épaisseur car celle-ci détermine la contrainte). Dans ce cas, la précision de la mesure dépend principalement de l'épaisseur de l'échantillon ainsi que du grossissement choisi. Pour un grossissement usuel, l'épaisseur d'un échantillon de 1 mm est par exemple mesurée à $\pm 10 \mu\text{m}$. Plusieurs séries de mesures sont réalisées afin de mesurer une épaisseur moyenne pour l'échantillon (en général 20 à 30 mesures par échantillon).

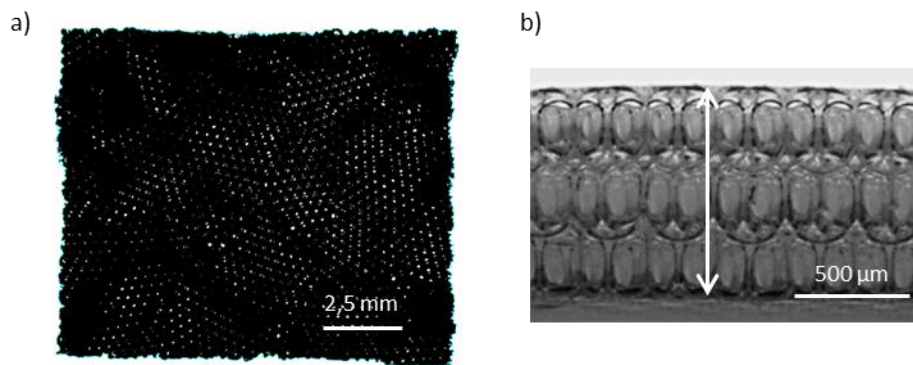


Figure 16 : a) Surface d'un film de mousse observé au microscope optique. Après seuillage, une analyse de particule incluant les pores est réalisée avec ImageJ pour mesurer la surface réelle. b) Exemple de mesure d'épaisseur réalisée depuis l'image de la tranche d'un échantillon obtenue en microscopie optique.

La seconde approche, utilisée en compression consiste à mesurer l'épaisseur à l'aide du rhéomètre par condition de contact, c'est-à-dire par mesure de l'épaisseur à partir de laquelle la force mesurée quitte suffisamment le bruit de mesure de l'appareil. En pratique, la mesure au rhéomètre donne toujours des épaisseurs sous-estimées de l'ordre d'une cinquantaine de microns. La fraction solide volumique de chaque échantillon est égale à $\phi_s = m/Sed_s$ où m est la masse de l'échantillon et d_s est la densité de la matrice égale à 1100 g/dm³. L'incertitude relative maximale sur la mesure pour la densité est d'environ $\pm 5\%$, elle dépend de la fraction solide volumique des échantillons et de leur épaisseur.

4.2.2. Grandeurs mécaniques

Lors de l'essai de compression uniaxiale, la contrainte exercée par le rhéomètre sur un échantillon est directement égale à $\sigma = F/S$ où F est la force nécessaire pour déformer l'échantillon d'une déformation $\varepsilon = h/e$. Sur une courbe caractéristique présentant la contrainte mesurée en fonction de la déformation, le module élastique E est égal à la valeur de la pente du régime linéaire élastique, soit $E = \sigma/\varepsilon$. La valeur de la pente est déterminée à l'aide d'une régression linéaire et ne dépend que de la force choisie pour déterminer la condition de contact (à partir de laquelle la contrainte cesse d'être nulle) ainsi que du nombre de points utilisés pour réaliser la régression. On mesure ainsi un module élastique à ± 5 kPa pour des valeurs de module élastique comprises entre 60 kPa et 300 kPa. Comme dit plus haut, la valeur mesurée est également dépendante de la force choisie pour définir la condition de contact de l'échantillon. Par exemple lorsque la force est sous-estimée, l'intervalle de déformation du régime linéaire élastique est plus petit. La valeur de la pente est alors naturellement plus grande. Toutefois, cette erreur est assez faible, de l'ordre d'un ou deux kPa. En prenant en compte les cas limites, on peut évaluer l'erreur sur la mesure de E qui est en moyenne d'environ $\pm 6\%$. La contrainte de flambement est déterminée de différentes façons suivant l'aspect de la courbe. Quand la courbe présente un overshoot, soit donc un plateau de pente négative, ou un plateau de pente nulle, la valeur choisie est la valeur maximale du plateau ou de l'overshoot. Dans le cas d'une pente positive, la contrainte de flambement est mesurée au point d'inflexion de la courbe. Dans le cas limite d'un échantillon de faible densité, l'incertitude relative de mesure est de $\pm 2.5\%$. Elle reste du même ordre de grandeur pour les échantillons avec une grande fraction solide volumique présentant un point d'inflexion car le point d'inflexion est souvent plus délicat à identifier.

Complément : Well-controlled foam-based solid coatings

1. Introduction

Chemical functionalization is widely used for tuning surface interactions between nano-scaled and macroscopic objects. However, modification of surface geometry has proven to provide enhanced surface properties. For example textured surfaces are known to enhanced hydrophobic properties [111]. Bio-inspired coatings with fibrillar structures provide strongly enhanced adhesion compared with the uncoated flat surface of same material [112]. In fact, coating's morphology could be used as a powerful way for tuning several crucial physical properties of solid surfaces, such as mechanics [113] or optics [114] for example. Achieving such morphology control over large scales is still challenging, and foam templating appeared to be an interesting alternative [115]. In the following we present a simple method for producing solid coatings with well-controlled geometrical features. Coatings are built up by mixing aqueous precursor foam and particle suspension (here micrometer-sized polyurethane dispersion), and by spreading the resulting particle-foam on the support to be coated. Then, the fresh coating is rapidly congealed by evaporation of the suspending water while keeping the morphology that has been set during the spreading step. Such method is proven to allow tuning of several geometrical and morphological features, namely the thickness, the pore size distribution, the solid volume fraction and the characteristic sizes for the structural elements.

2. Materials and methods

2.1. Materials

The polyurethane solution is made by mixing an aqueous suspension of 1 μ m surfactant stabilized polyurethane particles with a cross-linker. The average particle volume fraction is $\varphi_{PUD} \approx 55\%$ (45% water). Polyurethane particles in aqueous suspensions are well known to be charged due to the presence of ionic internal emulsifiers groups on the polymer chain for the need of inversion phase process [109]. Thus, particular attention was payed to surfactant compatibility as surfactant adsorption on polyurethane particles or electrostatic interactions may lead to brutal foam collapse. In this study, preliminary stability tests led us to prepare foams with Tetradecyltrimethylammonium bromide (TTAB) at a concentration of 10 g.L⁻¹.

2.2. Production of the foam coatings

Polyurethane foam films are produced by mixing aqueous foam (i.e. precursor foam) with an aqueous dispersion of small polyurethane particles (PUD). The production process can be separated in different steps, as shown in figure 1.

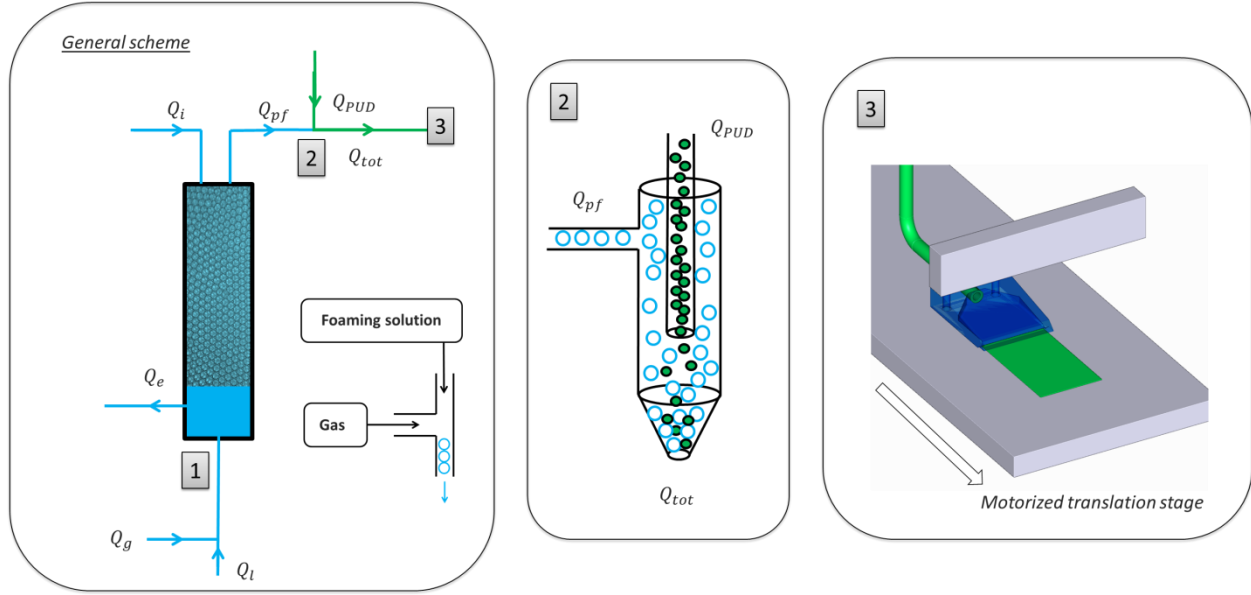


Figure 1: Left: Complete scheme of the foaming device used to generate the foam coatings (see text for details). The device consists in 3 main steps. 1) Monodisperse aqueous foam generation using microfluidics with control of the bubble diameter. 2) In-line mixing of the aqueous foam with the PUD solution at constant rate in order to set the final solid volume fraction. 3) Coating of the foam using a 3D printed nozzle.

2.2.1. Production of the precursor aqueous foam

Aqueous foam is generated by pushing nitrogen in the foaming-liquid phase (pushed using a syringe pump) through a T-junction. The bubble diameter is tuned by changing the gas/liquid flow rates ratio (Q_g/Q_l) and the size range is set by the geometry of the T-junction [103]. The latter has a circular cross-section with a diameter of 1.6 mm and this was found appropriate for producing bubbles with diameters D_b ranging between 0.8 mm and few millimeters. In order to obtain smaller values of D_b , typically from 400 μm to 800 μm , a glass capillary with external diameter fitting T-junction's walls has been inserted: the reduced section provides high rate flow focusing conditions that enable fast production of small monodisperse bubbles [116]. In order to generate even smaller bubbles, with diameters such as 150 μm , the glass capillary section was reduced to the desired dimension using a micropipette puller (Vertical

Micropipette Puller P-30 from Sutter Instrument). The typical flow rate for the gas phase is 0.5 mL/min for smaller bubbles and 5 mL/min for bigger ones.

Generated bubbles are continuously collected into a vertical glass column (see figure 1). Average bubble diameter is first measured in the column using a camera, mainly for checking the targeted bubble size (as shown in the following, pore size distribution is measured in the final foam sample using X-Ray tomography technics). As the bubble generation process requires a significant amount of liquid (i.e. typically 50% liquid vs 50% gas), excess liquid is withdrawn from the column thanks to an overflow outlet Q_e . A second generation column can be used in parallel in order to generate two different bubble sizes. Note also that polydisperse foams are made out from 340 μm monodisperse bubbles, by letting time for the coarsening process to act in the foam column. Foam stability is improved during the whole foaming process by pouring foaming solution from the top of the column (see figure 1) at a controlled flow rate. The latter is determined thanks to numerical simulations such as the one reported in Gorlier et al. [57]. As a result of those imbibition/drainage conditions, constant gas volume fraction $\phi_0 = 0.92$ is obtained over the most part of the foam column (upper part). Thus, despite the small bubble diameters involved and without resorting to additives, foam ripening is well prevented in the precursor aqueous foam.

2.2.2. Polymer suspension / precursor foam mixing

The polymer solution is continuously mixed with the precursor foam thanks to a flow focusing device and helical static mixers along with tube constrictions. By modifying the ratio of precursor foam and polymer solution flow rates, i.e. Q_{pf}/Q_{PUD} , the final foam solid volume fraction ϕ_S can be tuned. Note that additional tuning parameters can be used if required: the gas volume fraction ϕ_0 and the PUD volume fraction ϕ_{PUD} . When two generation columns are used, the two precursor foams are mixed using dedicated co-flow geometry and the ratio of foam flows rates is tuned in order to set the proportions of mixed foams within the final foam sample.

2.2.3. Shaping and curing of the foam coating

A nozzle is fed with PUD foam from the mixing device (Q_{tot}) and is allowed to slide on a plastic sheet liner moved at constant velocity thanks to a motorized translation stage. The dimensions of the nozzle are chosen according to the desired film thickness and width: height between 0.3 mm and 1.5 mm, and width equal to 30 mm. The stage velocity is allowed to vary between 0.1 mm/s up to 40 mm/s, with a precision of 0.01 mm/s. The thickness of the film can be tuned by changing the PUD foam flow rate and/or the translation stage speed. In order to make the foam coating dry by water evaporation, it is placed in a climatic chamber during night at $T = 20^{\circ}\text{C}$ and relative humidity $\text{RH} = 40\%$. Note that when $\text{RH} < 40\%$, water evaporates quickly and particle dragging driven by strong internal water flows results in foams with denser top surface, i.e. inhomogeneous foam coatings. Additional effects were observed: the foam start to congeal locally, which means that bubbles are not allowed to rearrange for adapting the significant withdrawal induced by water loss, leading sometimes to fractures in the film. On the opposite, when $\text{RH} > 40\%$, congealing process takes longer time, promoting aging processes such as drainage to act. This often results in density gradient over the sample thickness. After the drying step, foam films are cured during 15 minutes at 150°C to activate the polymer cross-linking. The curing temperature and time are set as a compromise between the polymer reticulation and the foam structure deterioration.

2.3. Morphology characterization

After curing, several samples of size $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ are cut and removed from the liner. The sample area S is measured using image processing from a magnified picture of the sample as seen from above (optical microscopy - Zeiss Stereo Discovery V.8). The same method is used to measure the sample's thickness e . Sample's mass m is measured with a precision scale and density m/Se is determined. The solid volume fraction ϕ_s is then determined from the density of the PUD matrix $d = 1100\text{g/dm}^3$ and $\phi_s = m/Se d$. Scanning Electron Microscopy (SEM) (Bruker quanta 400 FEI, tungsten filament, Pt coating 2nm) was used in order to assess the size of the structure elements. 3D X-ray tomography (EasyTom RX Solutions) was used to obtain 3D images of the samples, such as the one presented in figure 2a. Within our conditions, the voxel size was approximately $5\text{ }\mu\text{m}$ for every sample. This technique was used also for measuring the pore size distributions (see figure 2b). Bubble size distribution is determined from image analysis using the open source software Fiji[117], a distribution of ImageJ[118]. In order to reduce the noise in the tomography images, we apply a 3D closing filter with a 4 voxel-radius ball element provided by the MorphoLibJ plugin[119]. This filter is a common morphological dilatation followed by

morphological erosion. This procedure removes structures smaller than the structuring element and consequently connects bright structures initially separated by thin dark voxels. Using the Otsu method[120], we then binarize the stack of images with an automatic threshold calculated for each images in order to restrain the mean gray level fluctuations related to local sample density variations. At this stage, we have a binary image composed of a white open-cellular solid (the Plateau borders) and a black continuous phase (the gas) (figure 2a). To isolate the different bubbles, we resort to the 3D Distance Transform Watershed from the same MorphoLibJ plugin. As the name implies, it is a combination of a 3D distance transform of the 3D binary image and a 3D watershed algorithm (figure 2b). 3D Object Counter gives the volume V_b of each bubbles, and therefore we characterize the bubble size distribution ($D_b = 6\sqrt[3]{V_b/\pi}$) of our samples. One should note that during the watershed algorithm, no difference is made between gas in our sample and the gas outside. Thus, to prevent the selection of this volume with the algorithm, we cut the top (and bottom) surface rugosity (see figure 2a). 3D reconstructed images therefore illustrate the inner structure but top and bottom parietal walls are not represented.

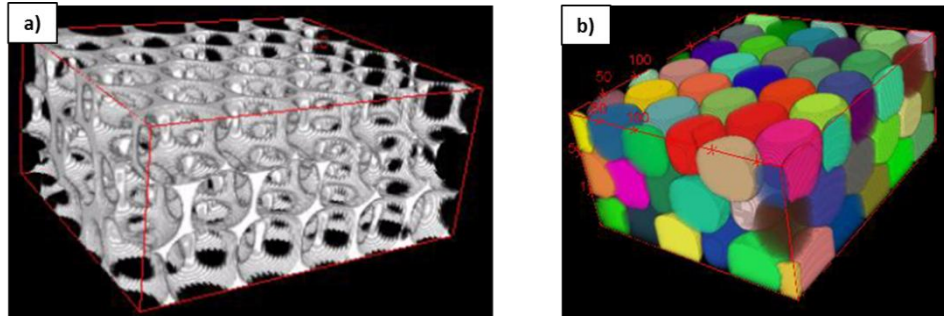


Figure 2: a) Reconstructed monodisperse foam structure from x-ray tomography acquisition (see text for details). b) Separated pores from monodisperse foam (images cut in foam sample).

3. Results and discussion

Using the generation device presented in Fig. 1 and settings previously explained we have produced several foam coatings with a large variation of parameters such as the bubble diameter D_b , the solid volume fraction ϕ_s or the coating thickness e . In the following we present the morphological features of those samples, and we discuss the relevance of the method for producing controlled coatings.

3.1. Control of the density

First of all, we analyze the results for the coating density. For a given sample to be produced, the density can be targeted by considering the simple assumption that water present in the PUD solution evaporates during the film drying. In such a case, the solid volume fraction can be estimated by the following relation:

$$\phi_s = \frac{\varphi_{PUD} Q_{PUD}}{\varphi_{PUD} Q_{PUD} + \phi_0 Q_{pf}} = \frac{1}{1 + (\phi_0 / \varphi_{PUD}) Q_{pf} / Q_{PUD}} \quad (\text{eq.1})$$

In figure 3, we plot equation 1 against experimental results for solid volume fractions within the range 0.1 to 0.3. Observed deviations are within the range 0-15%, which shows that this production process allows for sample's density to be controlled.

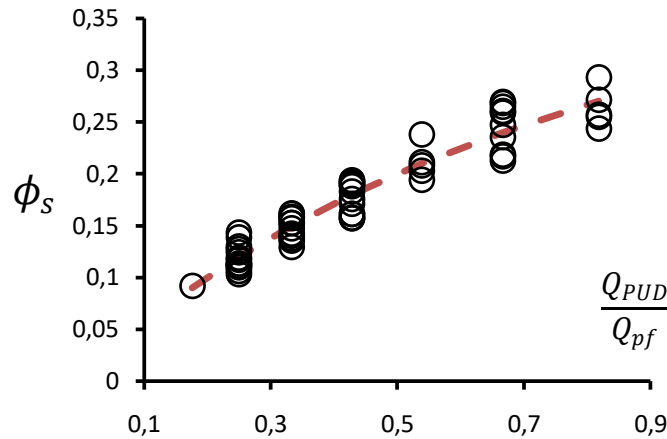


Figure 3: Foam final solid volume fraction ϕ_s as a function of the foam and PUD flow rates. Black circles are experimental measurements for each produced sample, red dashed line represents expected values. Q_{PUD}/Q_{pf} was set constant for the different sample series.

Now we turn to results obtained by X-ray absorption technics and we consider the vertical profile of the solid volume fraction where each tomographic slice solid fraction $\phi_s(z)$ was measured along the sample thickness (z dimension). Several typical profiles are presented in figure 4 for monodisperse foams and in figure 5 for polydisperse and bidisperse foams. For monodisperse, one can see the “oscillation” as a function of height, which indicates the specific structure of the foamy material. We will discuss that point latter. One can see that for different solid volume fractions, there is no shift of the average value across

the thickness (i.e. $\phi_s(z)$ is oscillating around the same value) which means that samples do not have any solid volume fraction gradient across the thickness. Our production method allows for foam coating to be prepared without significant solid volume fraction gradient and with final ϕ_s within the range 0.08 and 0.3. Therefore, effects of drainage, i.e. bubble rising and downwards liquid flow, are very weak.

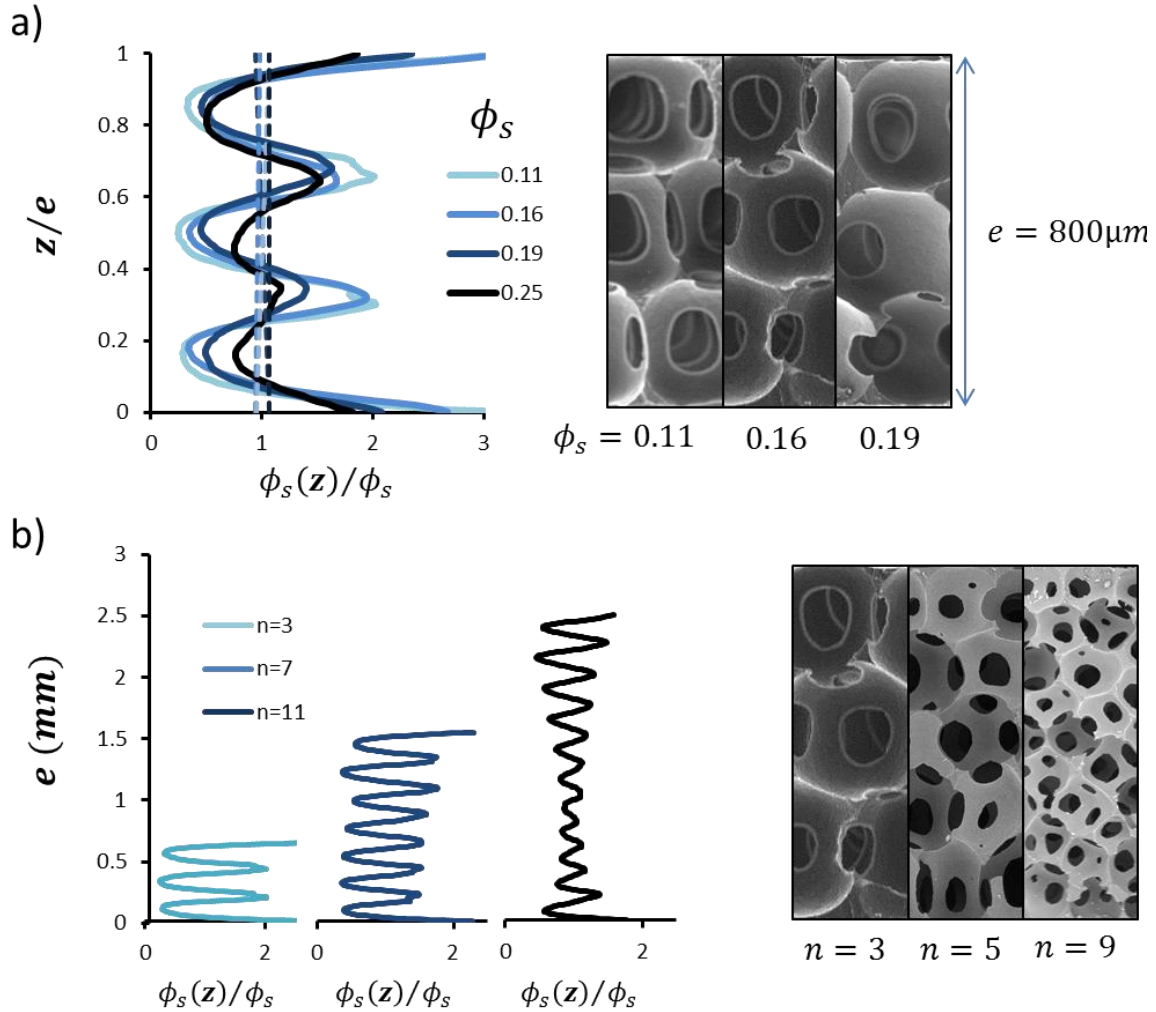


Figure 4: a) Vertical profiles for the solid volume fraction $\phi_s(z)$ of monodisperse foams with $n = 3$ layers of $340 \mu\text{m}$ pores and different ϕ_s . The vertical axis is shown as z/e in order to allow a clear comparison of the profiles. Dashed lines represent the average solid volume fraction gradients (a vertical line would stand for a perfectly homogeneous sample). On the right, images are associated SEM side views. b) Vertical profiles for the solid volume fraction of monodisperse foams with 3, 7 and 11 layers and SEM side views of monodisperse foams with respectively $n = 3$, $n = 5$ and $n = 9$ layers to illustrate the progressive loss of order.

Let us estimate the expected deviation for the gas volume fraction between top and bottom for a fully drained sample of thickness $e = 1200 \mu\text{m}$. Useful relations for the liquid fraction vertical profile $\phi_s(z)$ can be found elsewhere [121]. In assuming that $\phi_s(0) = 0.26$, i.e. FCC sphere packing, we find that $\phi_s(e) = 0.23$ for $D_b = 150 \mu\text{m}$, $\phi_s(e) = 0.20$ for $D_b = 600 \mu\text{m}$, and $\phi_s(e) = 0.17$ for $D_b = 1200 \mu\text{m}$. With respect to the average value $\bar{\phi}_s$ of the theoretical profile, this corresponds to relative deviations $(\phi_s(0) - \phi_s(e))/\bar{\phi}_s$ equal respectively to 15%, 30% and 45%. The kinetics of drainage should be considered also. The characteristic drainage time is $t_D = e/v_D$, where $v_D = k(\phi, D_b)\rho g/\mu$ is drainage velocity (Darcy) with $k(\phi, D_b)$ the foam permeability (ϕ is the foam gas fraction) and μ the dynamic viscosity of the PUD suspension [122]. For $\phi \approx 0.75$, $k \approx 10^{-3} \text{ m}^2$ [123], and using $1 \times 10^{-2} \text{ Pa.s}$ as an initial value for μ (i.e. for $\varphi_{PUD} = 0.45$), we obtain: $t_D \approx 2 \text{ h}$ for $D_b = 150 \mu\text{m}$, 30 min for $D_b = 600 \mu\text{m}$ and 10 min for $D_b = 1200 \mu\text{m}$. Therefore, foam coatings that are expected to exhibit the strongest solid volume fraction gradients are also those that are expected to drain the more quickly. As we don't observe any significant gradient, it means that coatings congeal on a time scale that is smaller than drainage time.

Now we estimate the characteristic time leading to the solidification of the samples. We assume that solidification occurs as the volume fraction of the PUD in the foamed solution, i.e. φ_{PUD} , is not so far from the jamming packing fraction. Then the water evaporation rate can be expressed as [124] $A = dV_w/dt = 2D_m L(\rho_{sat} - \rho_\infty)/\rho$, where ρ_{sat} is the density of water vapor at saturation in air, $\rho_\infty = RH\rho_{sat}$ corresponds to the value in the drying atmosphere, D_m is the diffusion coefficient for water molecules in air, and $L \approx 0.01 \text{ m}$ is the size that characterizes the sample's surface area. Using values $D_m \approx 0.3 \text{ cm}^2/\text{s}$, $\rho_{sat} = 0.02 \text{ kg/m}^3$ and $RH = 0.4$, we obtain $A \approx 2 \times 10^{-11} \text{ m}^3/\text{s}$. Sample's volume is equal to $V = L^2 e$ and the corresponding water volume is $V_w = (1 - \varphi_{PUD})(1 - \phi)V$. Before drying, the total amount of water that is present in the foam liquid phase φ_w can be calculated from the following equation $\varphi_w = 1/(1 + Q_{PUD}/Q_{pf}(1 - \phi_0)) + (1 - \varphi_{PUD})/(1 + (1 - \phi_0) Q_{pf}/Q_{PUD})$. Assuming that the initial $\varphi_{PUD} = 1 - \varphi_w$ value before drying is 0.45 with dilution (i.e. 0.55 for water) and that jamming (solidification) occurs for φ_{PUD} values close to 0.7, the corresponding relative water volume variation is $(\Delta V_w/V_w)_j \approx 0.55$. Therefore, the time for solidification is given by $\Delta t_j = \Delta V_w/A = (\Delta V_w/V_w)_j \times L^2 e(1 - \varphi_{PUD})(1 - \phi)/A$, and numerical estimation gives $\Delta t_j \approx 1000 \text{ s}$. This order of magnitude is consistent with our observations for a film drying under a camera: solidification is expected to occur soon enough during the drying stage so that drainage or ripening effects are limited within our experimental conditions.

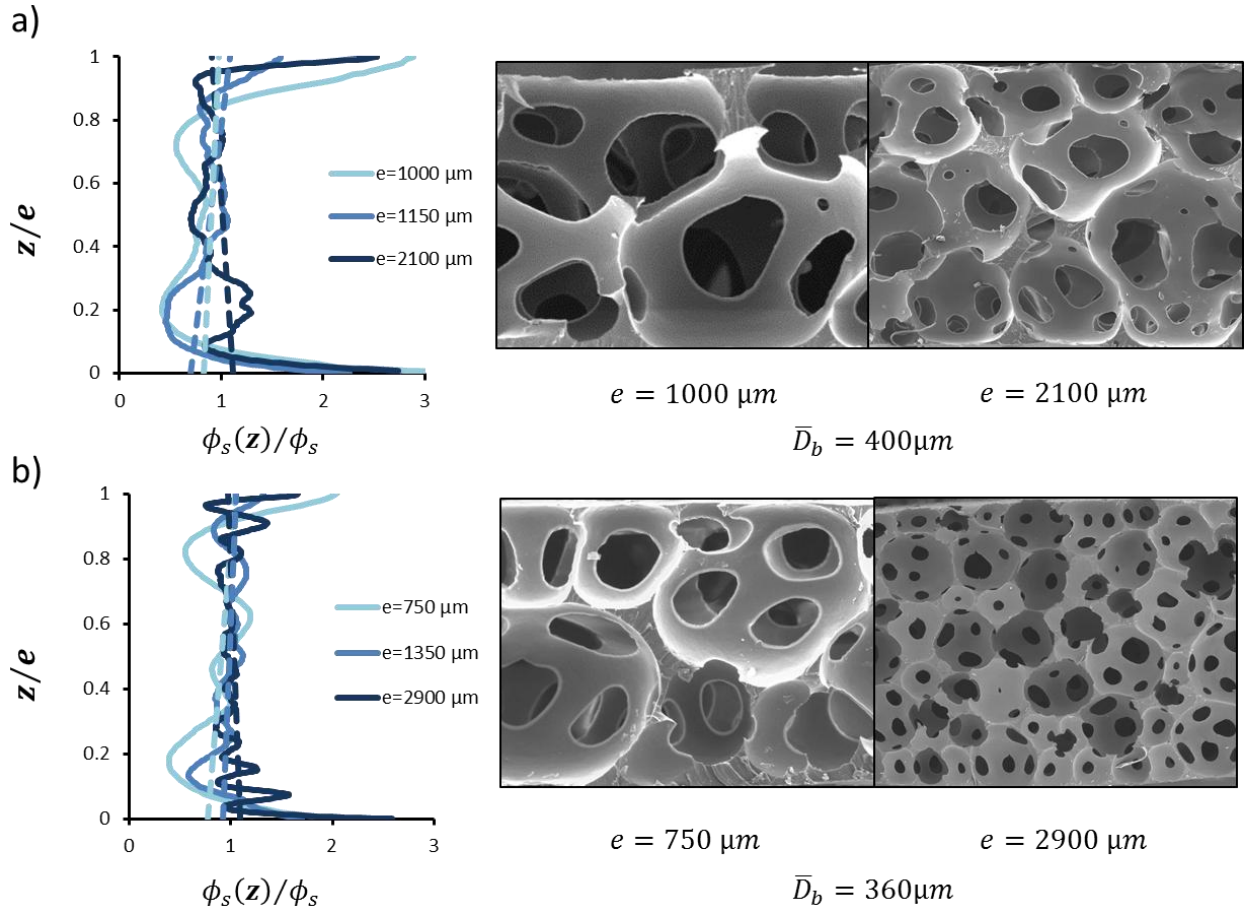


Figure 5: a) Vertical profiles for the solid volume fraction $\phi_s(z)$ of polydisperse foams with various thicknesses and $\bar{D}_b = 400 \mu\text{m}$. The vertical axis is shown as z/e in order to allow a clear comparison of the profiles. Dashed lines represent the average solid volume fraction gradients (a vertical line would stand for a perfectly homogeneous sample). On the right, images are associated SEM side views. b) Vertical profiles for the solid volume fraction $\phi_s(z)$ of bidisperse foams with various thicknesses and $\bar{D}_b = 360 \mu\text{m}$.

3.2. Control of the pore size distribution

First of all, we show in figure 6 that the production method can be used for producing different types of pores distribution, namely quite monodisperse samples (6a), bidisperse samples (6b) or fully polydisperse samples (6c). It can be seen that monodisperse samples can be produced with pore diameters ranging from 280 to 1700 μm . More quantitative results (i.e. probability density) are presented in figure 7 for those three types of samples. It can be seen that the so-called monodisperse samples exhibit a small standard deviation of the pore size $\Delta D_b / D_b \approx 3\%$. This indicates that neither coalescence nor ripening, i.e. the gas transfer from small to large bubbles, did occur significantly during the drying process in the initially monodisperse sample. We stress that in monodisperse foams, coarsening initiates in areas containing topological defects and then spreads to ordered areas (the so-

called transient regime). This transient process delays the beginning of the classical self-similar ripening regime [122]. However, highly monodisperse foams are known to ripen also [115].

For bidisperse foam, one of the concerns is that the coexistence of two Laplace pressures promotes ripening from the start. However, as it can be seen in figure 7b, mixing two monodisperse foams does not lead to important ripening effect on the pore size distribution, where both 340 μm and 560 μm foams have a comparable size distributions as if they were taken alone. Tough, ripening still leads to small diameter shift but does not seem to affect the distribution width. Small and big bubbles respectively appear to be smaller and bigger. Such a comparison cannot be done for the polydisperse sample because we did not assess the initial bubble size distribution. The final polydisperse size distribution is a typical log-normal one obtained from ripening [45].

Let us now estimate the characteristic time for foam ripening, which can be expressed as follows [122]: $t_r \approx D_b^2/2K_2$, where K_2 has dimension of a diffusion coefficient with order of magnitude around $40 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ [125] for the type of surfactant used in our study and for $\phi \approx 0.8$. Thus, we find that $t_r \approx 1500\text{s}$ for $D_b = 350 \mu\text{m}$, which means that such bubbles are not expected to ripen significantly before the foam congeals ($\Delta t_j \approx 1000\text{s}$). This is true also for the larger bubbles produced in the study. On the other hand, foam made with smaller bubbles can be impacted by ripening: for $D_b = 150 \mu\text{m}$, $t_r \approx 300\text{s}$, which is of the same order of magnitude than our estimation for the solidification time. This set the limits of the method with such systems: morphology control with small bubbles requires to slowdown the ripening process (see [125] for more details) or to accelerate the solidification time. However, reducing Δt_j by decreasing the initial amount of water in the aqueous foam makes it easier for the aqueous foam to ripen during the generation.

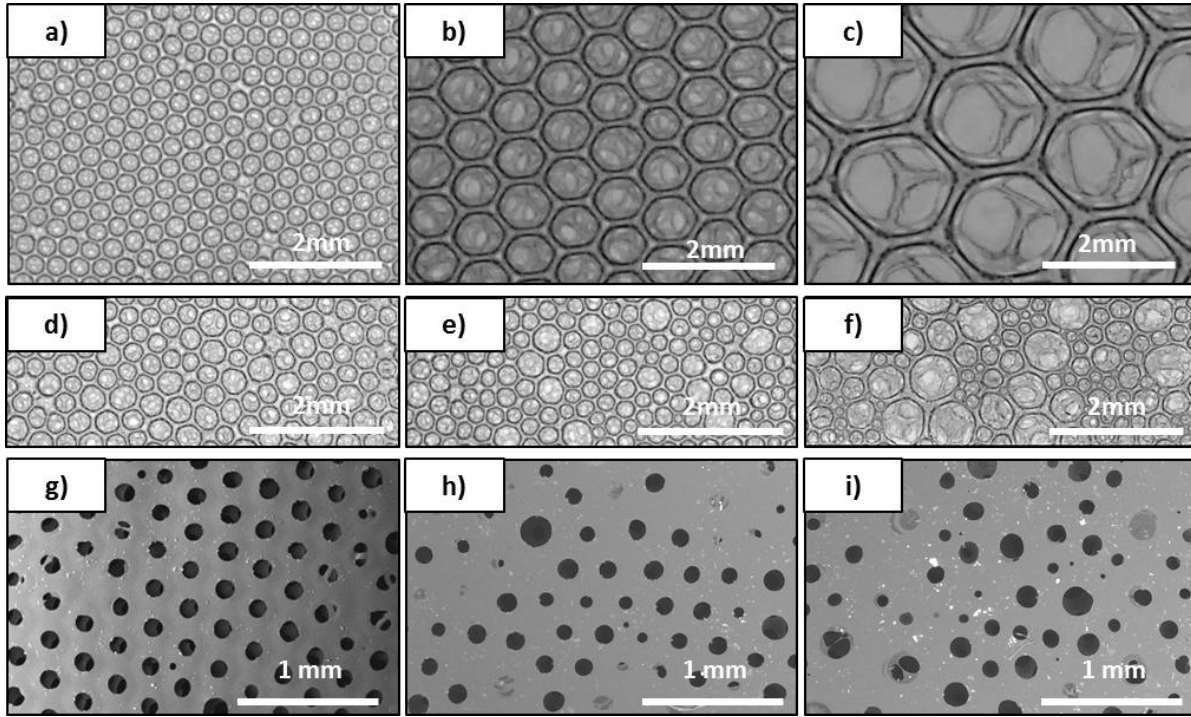


Figure 6: (a-c) optical microscopy of monodisperse foams taken from the top ($D_b=340\text{-}780\text{-}1700\text{ }\mu\text{m}$); (d-e) Bidisperse foams ($340/480 - 340/580\text{ }\mu\text{m}$); (f) Polydisperse foam with $\bar{D}_b = 400\mu\text{m}$; (g-i) SEM top view of monodisperse, bidisperse and polydisperse foams illustrating a progressive transition from ordered to disordered samples.

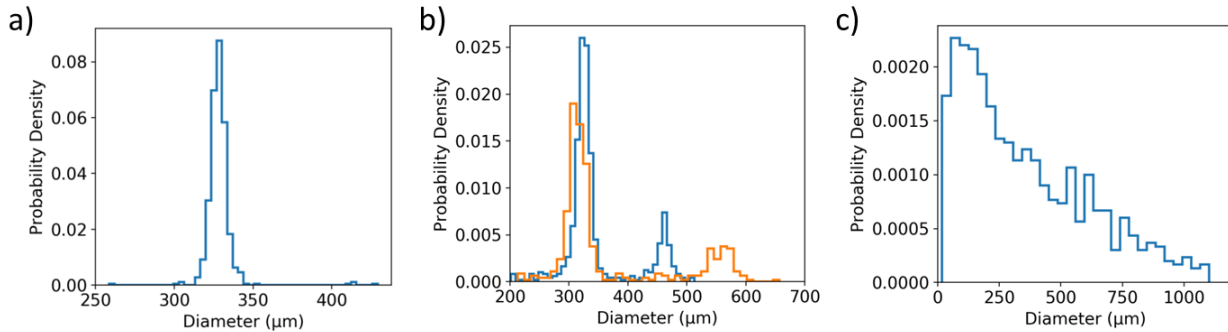


Figure 7: a) $340\mu\text{m}$ monodisperse foam pore diameter distribution. b) $340\mu\text{m}/480\mu\text{m}$ and $340\mu\text{m}/580\mu\text{m}$ bidisperse foams pore diameter distribution. c) Polydisperse pore diameter distribution with a mean diameter in number $\bar{D}_b = 400\text{ }\mu\text{m}$.

3.3. Control of the coating's thickness

Now we present the results for the thickness of the samples as a function of spreading velocity (see figure 8a). We start with monodisperse foam, for which bubbles were found to organize spontaneously within stacks of ordered layers from the flat plastic liner towards the free surface. In fact, we observed that the spreading velocity v can be used as an efficient way for tuning the numbers of layers n , and thus

the coating's thickness e . Such an effect can be understood by considering the volume conservation for the PUD foam during the spreading process $e = C(Q_{pf} + Q_{PUD})/(w v)$ where w is the width of the nozzle and C is a numerical coefficient accounting for withdrawal during curing and bubble size. The previous equation is plotted in figure 8a for several achieved coating densities, showing good agreement with measured thicknesses with C values ranging between 1 and 1.35. Bidisperse and polydisperse foams show a similar behavior (see inset in figure 8a). The value for C in both cases is 1.35. This reveals that the final coating thickness depends on the bubble size distribution, and more generally, on the bubble packing structure as deposited on the liner.

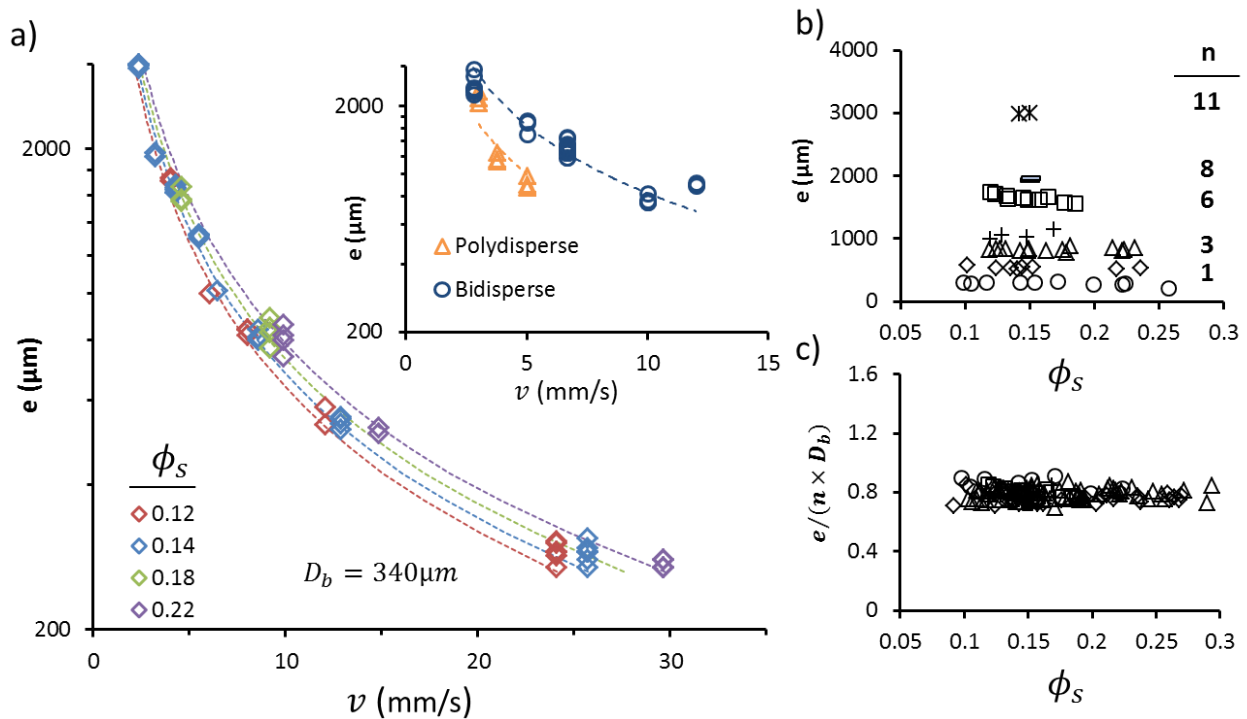


Figure 8: a) Evolution of the final foam thickness e with the translation stage velocity for monodisperse foams with various solid volume fractions ϕ_s and $D_b = 340 \mu\text{m}$. Dotted lines correspond to different C values from 1 to 1.35. Inset: Same evolution for bidisperse ($340 \mu\text{m} / 580 \mu\text{m}$) and polydisperse foams. b) Evolution of the thickness e with the foam solid volume fraction ϕ_s for different number of layers n showing no dependency with ϕ_s . c) Thickness per foam layers for $340 \mu\text{m}$ monodisperse foams.

3.4. Control of the structure

Let us start with the monodisperse foams. As shown in figures 6, samples' free-surface exhibits a triangular arrangement of the bubbles, whatever the bubble size within the range $280\text{--}1700 \mu\text{m}$. The layered bulk structure of the samples is revealed by the "oscillation" pattern of the density profiles (see figure 9a). Such a behavior reflects the arrangement of the structure elements, namely the struts (also called Plateau borders) and the vertex: each minimum corresponds to a tomographic slice passing

through vertical struts (figure 9b), whereas each maximum corresponds to a tomographic slice passing through struts having a small inclination angle with respect to the horizontal plane (figure 9c). Therefore, for those monodisperse foams, the number of minima is equal to the number of bubble layers within the coating thickness. It can be seen on figure 4.b that the amplitude of the extrema decreases as the number of layers increases from 3 to 11, which corresponds to an increasing number of alignment defects. This can be understood as the progressive loss of liner-induced planeness. Note also on figure 4.a that the profile amplitude decreases as a function of density, which can be partly attributed to the fact that structural elements widen significantly as density increases, i.e. the struts are less slender. As shown in figure 8 c), the layered structure provides a direct link between coating thickness e and bubble size D_b : $e \approx 0.8 \times nD_b$. Note however that for the thickest samples (typically for $n > 11$), identification of the layers becomes difficult except for areas close to the two planar boundaries. Of course, such a relation is not relevant for bidisperse and especially for polydisperse samples.

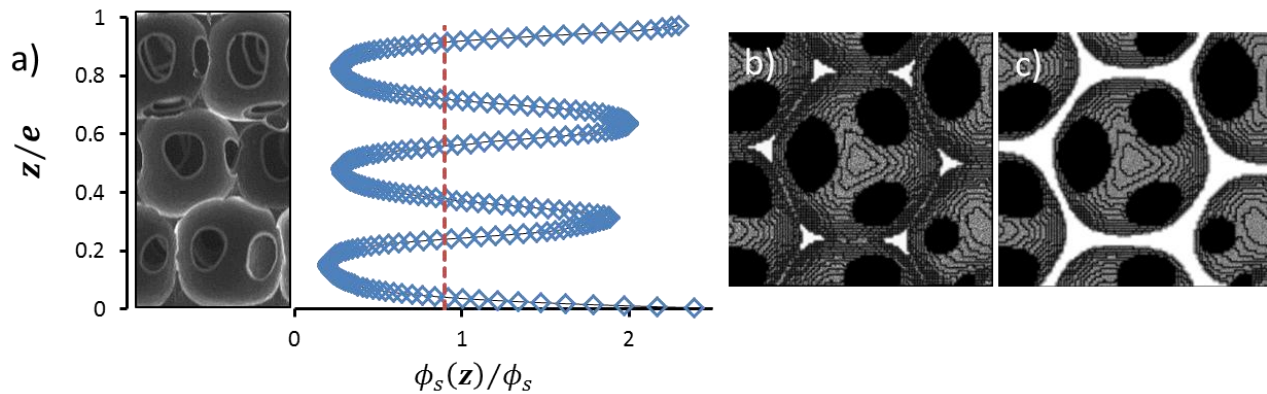


Figure 9: a) Vertical profiles for the solid volume fraction $\phi_s(z)$ of monodisperse foam with $n = 3$ layers of $340 \mu\text{m}$ pores. The red dashed line corresponds to the average solid volume fraction across the sample thickness. b) 3D images reconstructed from the stacking of X-ray tomographic slices. The white part corresponds to the current observed tomographic slice which also corresponds to a minimal value in the density profiles. In this case the tomographic slice is passing through vertical struts only. c) 3D images reconstructed from the stacking of X-ray tomographic slices. The white part corresponds to the current observed tomographic slice which also corresponds to a maximal value in the density profiles. In this case the tomographic slice is passing through struts having a small inclination angle with respect to the horizontal plane.

The SEM images on figure 4 show that there is no membrane (or film) separating the neighbor pores i.e. the foam structure is made of struts and vertex only, and the produced foams are open-cell foams. This can be attributed to the micrometer size of PUD particles that are squeezed out of bubble contact areas before and during the drying process. The network of struts and vertex forms a complex arrangement that can be understood by considering the type of arrangement for the pores. Referring to literature[41], [126], it is possible to identify such structural arrangement by looking at the sample's surface (see figure

10). It appears that bubbles are mostly arranged in face-centered cubic structure (FCC), but the hexagonal close-packed structure (HCP) is also frequently encountered. Note that extremely rare body-centered cubic arrangements BCC were also observed for low solid volume fraction only. The presence of those three distinct arrangements is allowed thanks to the conditions of high liquid content before drying. The FCC and HCP structures both have a packing volume fraction of 0.74 and have a coordination number of 12. The difference between the FCC and HCP is the stacking sequence. The HCP layers cycle among two equivalent shifted positions (ABA) whereas the FCC layers cycle between three positions (ABC). As an illustration we present in the figure 11c a 3D reconstruction from tomographic images of a typical FCC cell. Note that each strut is linked to two vertexes of different sizes.

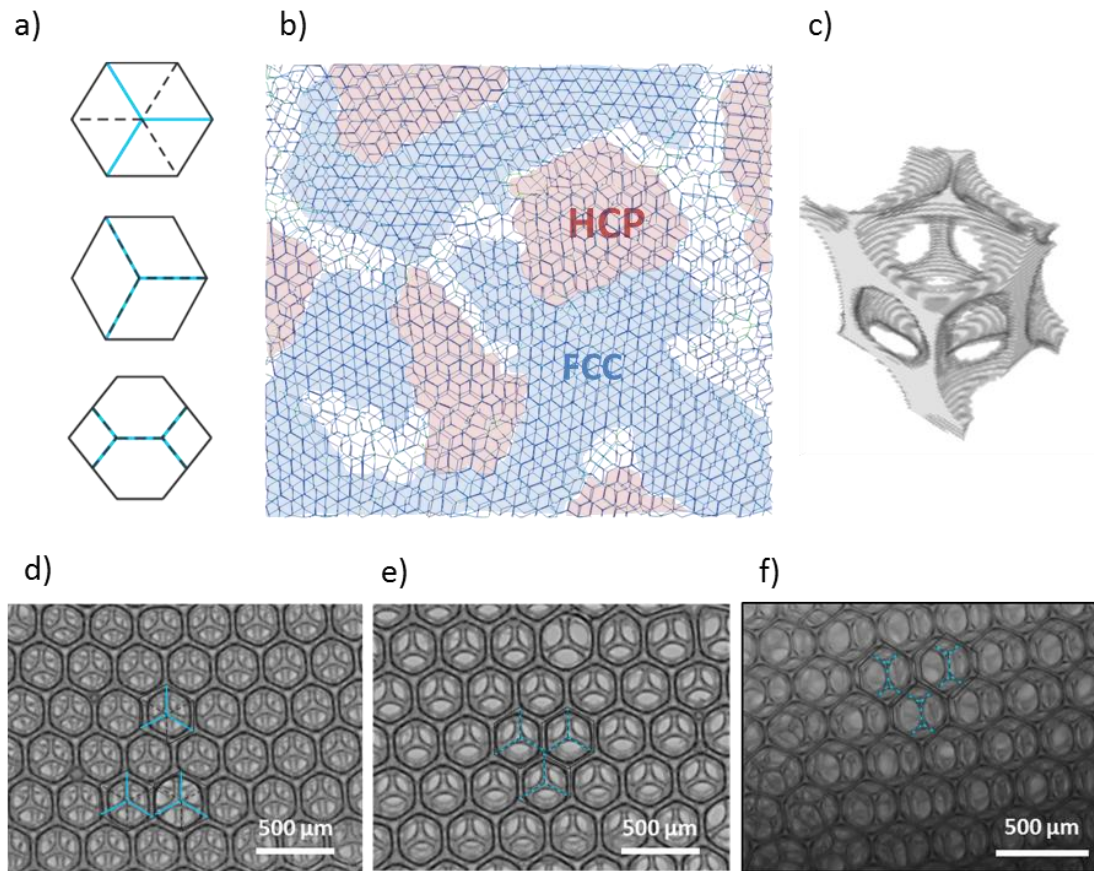


Figure 10: a) Top view schemes of respectively from top to bottom FCC, HCP and BCC packing pattern. Blue line indicates to superior plan of the packing, black dashed line indicates the plan from below. b) Tomographic reconstruction of a foam sample skeleton with $n = 3$ using Avizo software with skeleton modulus to illustrate bubble packing pattern. Each strut appears like a single line connected to nodes. HCP phase is covered in red and FCC in blue for better visualization. c) 3D reconstruction of a single FCC cell from x-Ray tomographic slices obtained with a monodisperse foam with $n = 3$ and $\phi_s = 0.12$. d) Top view of FCC packing in generated monodisperse foams with $n = 3$ obtained with optical microscopy. Packing pattern from a) are displayed on the image for a better visualization. e) HCP packings in generated monodisperse foams with $n = 3$ obtained with optical microscopy. f) BCC packings in generated monodisperse foams with $n = 3$ obtained with optical microscopy.

Structural elements of such cells are important for several properties of the coating. For example, the strut thickness controls the foam mechanics [113], whereas apertures control the foam permeability for fluid flows [127] and for acoustics [128]. In foams, strut thickness t_s and aperture diameter d_a are expected to depend on both bubble size and gas volume fraction [122], i.e. $t_s/D_b = f(\phi_s)$ and $d_a/D_b = g(\phi_s)$. Figure 11 shows such dependencies and therefore validates our approach for controlling the structure parameters of the coatings.

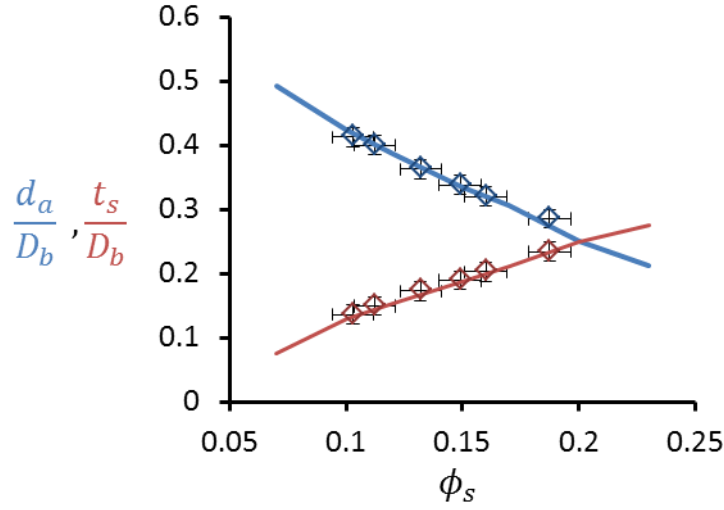


Figure 11: Strut thickness t_s and aperture diameter d_a measured by Scanning Electron Microscopy as a function of solid volume fraction for samples made of three layers of 340 μm bubbles. Error bars represents the standard deviations on realized measurements. Blue and red lines are measured values from theoretical FCC structure generated using the surface evolver software with different values of ϕ_s .

4. Conclusion

We have presented a method for producing foam-based solid coatings. The coating is obtained by mixing separately prepared aqueous precursor foam and particle suspension (here micrometer-sized polyurethane dispersion), and by spreading the resulting particle-foam on the support to be coated. Further drying and curing steps allow for the fresh foamy coating to be congealed while keeping the morphology that has been set during the spreading step. Due to their micrometer size, the polymer particles are squeezed out of the contact areas between the bubbles in the fresh foam, and therefore open-cell solid foams were obtained after the drying/curing step. We showed that coating's thickness can be controlled by tuning the spreading velocity. Pore size can be controlled through bubble size from the precursor aqueous foam. We were able to produce coatings with monodisperse, bidisperse (i.e.

mixture of two sizes) and polydisperse pore size distribution. Such a result has been obtained for several solid volume fractions within a wide range (0.08-0.3). Monodisperse samples were found to consist of stacks of ordered pore layers with a well-defined thickness. Finally, the proposed method is shown to allow parameters of microstructural elements to be controlled easily by tuning the bubble size of the precursor foam and the solid volume fraction of the coating. Results obtained with the studied polyurethane dispersion are expected to be reproduced with other dispersions.

Complément : Tomographie à rayons X

1. Profils de fraction solide volumique et structure CFC

La répartition moyenne de la matière dans l'épaisseur des échantillons est renseignée par les profils verticaux de la fraction solide volumique. Ces profils sont nécessaires pour vérifier l'homogénéité des échantillons dans l'épaisseur, principalement en raison du phénomène de drainage lors du séchage. Les profils de densité sont rapidement obtenus depuis les images seuillées des différents plans du film comme celle présentée dans la figure 1. Pour réaliser un profil vertical, la fraction solide de matière au sein d'une coupe, que nous appelons $\phi_s(z)$, est mesurée pour chaque image à travers l'épaisseur. La figure 1 présente un exemple de profil de densité pour un monocristal d'une mousse monodisperse avec 3 couches de bulles. Comme expliqué précédemment, les oscillations des profils de densités constituent des marqueurs de la structure en couche. On observe ainsi une succession de maxima de densités (qui correspondent aux régions de transition entre deux couches de bulles où beaucoup de matière est regroupée sous forme de bords de Plateau et de nœuds) et de minima (qui correspondent aux plans traversant le centre des bulles où la seule matière est alors la section minimale des bords de Plateau verticaux). Dans le cas particulier d'un monocristal, on voit en plus l'apparition d'un motif en double pics qui décrit plus finement la zone de transition. On remarque ainsi que le minimum local correspond au plan traversant uniquement le centre des nœuds qui lient ensemble 8 bords de Plateau (voir la figure 2a). Les deux maxima quant à eux correspondent à une série de coupes où le réseau est totalement connecté.

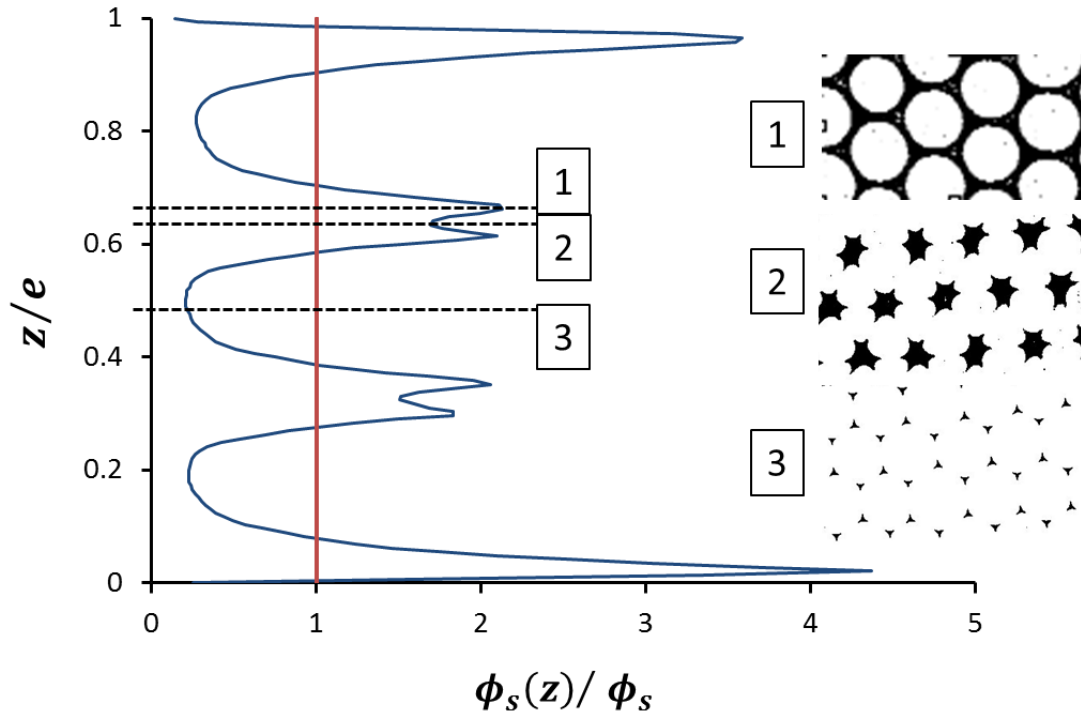


Figure 1 : Profil de densité pour un monocristal CFC isolé d'un échantillon de mousse monodisperse ($D_b = 340 \mu m$) avec 3 couches de bulles et $\phi_s = 0,12$. Les traits pointillés noirs indiquent les couches particulières correspondantes respectivement à 1) maximum de densité, plan passant par un réseau totalement connecté, 2) minimum local, plan passant par le centre des gros nœuds présentant une connectivité avec 8 bords de Plateau. 3) minimum de densité, plan passant par la section minimale des bords de Plateau verticaux.

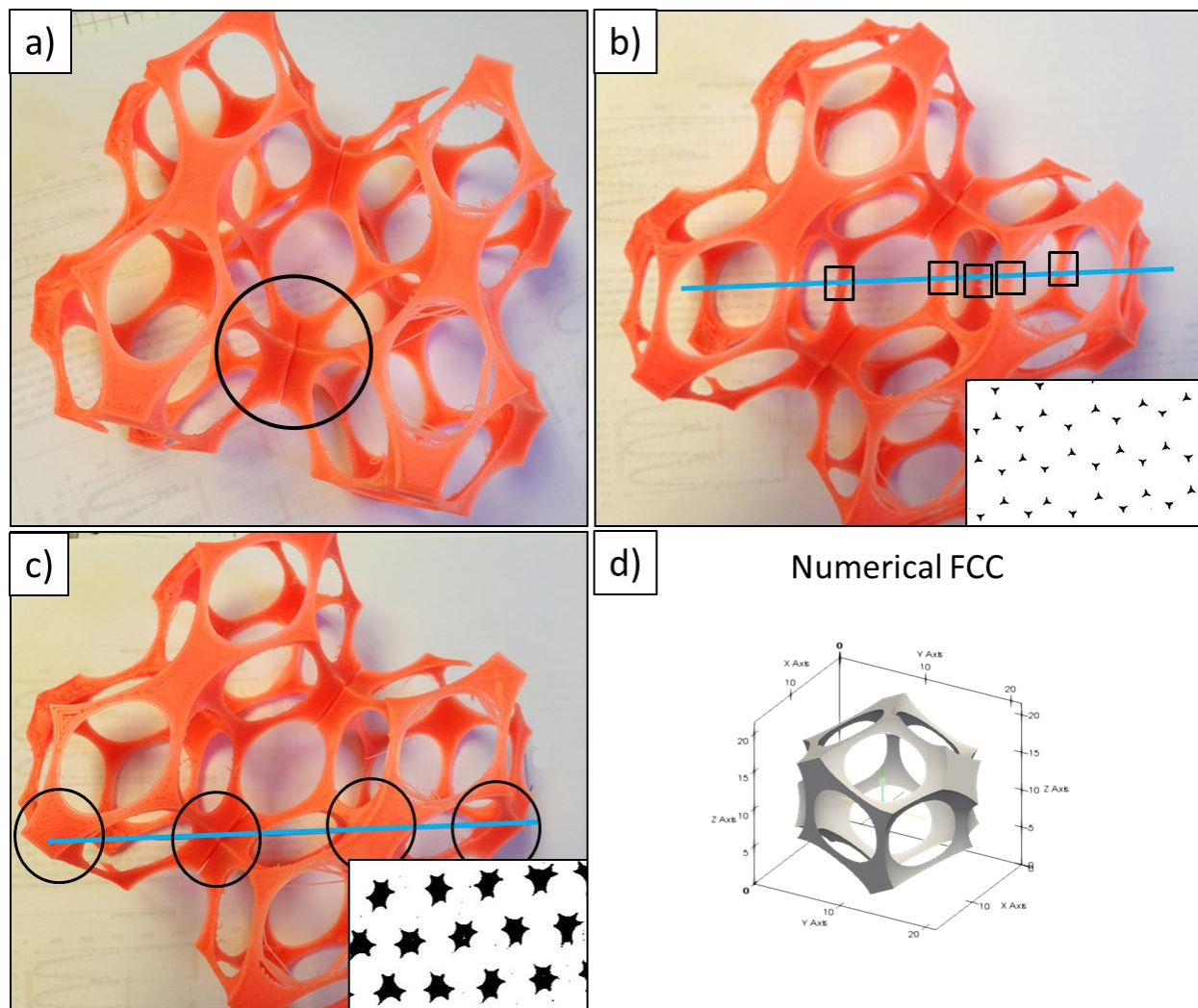


Figure 2 : a) Structure CFC numérique imprimée en 3D pour une fraction solide volumique de 0,07. Au centre du cercle noir se trouve un nœud qui présente une connectivité avec 8 bords de Plateau. Les autres nœuds ont une connectivité avec 4 bords de Plateau et forment un tétraèdre dont les angles respectent les lois de Plateau. b) Illustration du plan de coupe tomographique situé en bas à droite et représenté par la ligne bleue continue. Le plan traverse la section minimale centrale des bords de Plateau verticaux et le profil de densité présente ici un minimum de densité. c) Illustration du plan de coupe tomographique situé en bas à droite et représenté par la ligne bleue continue. Le plan traverse le centre des nœuds présentant une connectivité avec 8 bords de Plateau. d) Illustration d'une cellule CFC numérique.

2. Structure des mousses monodisperses, position des proches voisins

Lors de la détermination des volumes de bulles, le centre de gravité de chacune d'entre elles est identifié et sa position est connue. Pour les mousses monodisperses, la position relative en 2D des centres de gravité des proches voisins témoigne de l'ordre observé au sein d'une même couche de bulle. Sur la figure 3a, nous avons représenté une série de diagrammes présentant les distributions angulaires

relative des proches voisins pour les trois premières couches inférieures d'échantillons monodisperses. On y voit apparaître six distributions très resserrées pour les mousses avec 3 ou 6 couches de bulles qui correspondent à l'organisation hexagonale dans le plan des différents monocristaux CFC et HC (0° , 60° , 120° , etc...). A noter que les distributions relatives présentent naturellement un pic à 0° . La distribution angulaire relative de l'échantillon présentant 11 couches de bulles est en revanche plus large que les autres ce qui correspond à l'apparition progressive de désordre, quand bien même il s'agit des couches de surface inférieures. Cette observation corrobore celles déjà réalisées sur les profils verticaux de fraction liquide où l'ordre au sein de la structure est drastiquement modifié lorsque le nombre de couches de bulles est important. En effet, l'amplitude des oscillations des couches inférieures pour un échantillon avec 11 couches de bulles est plus faible que celles pour $n = 3$ ou $n = 6$.

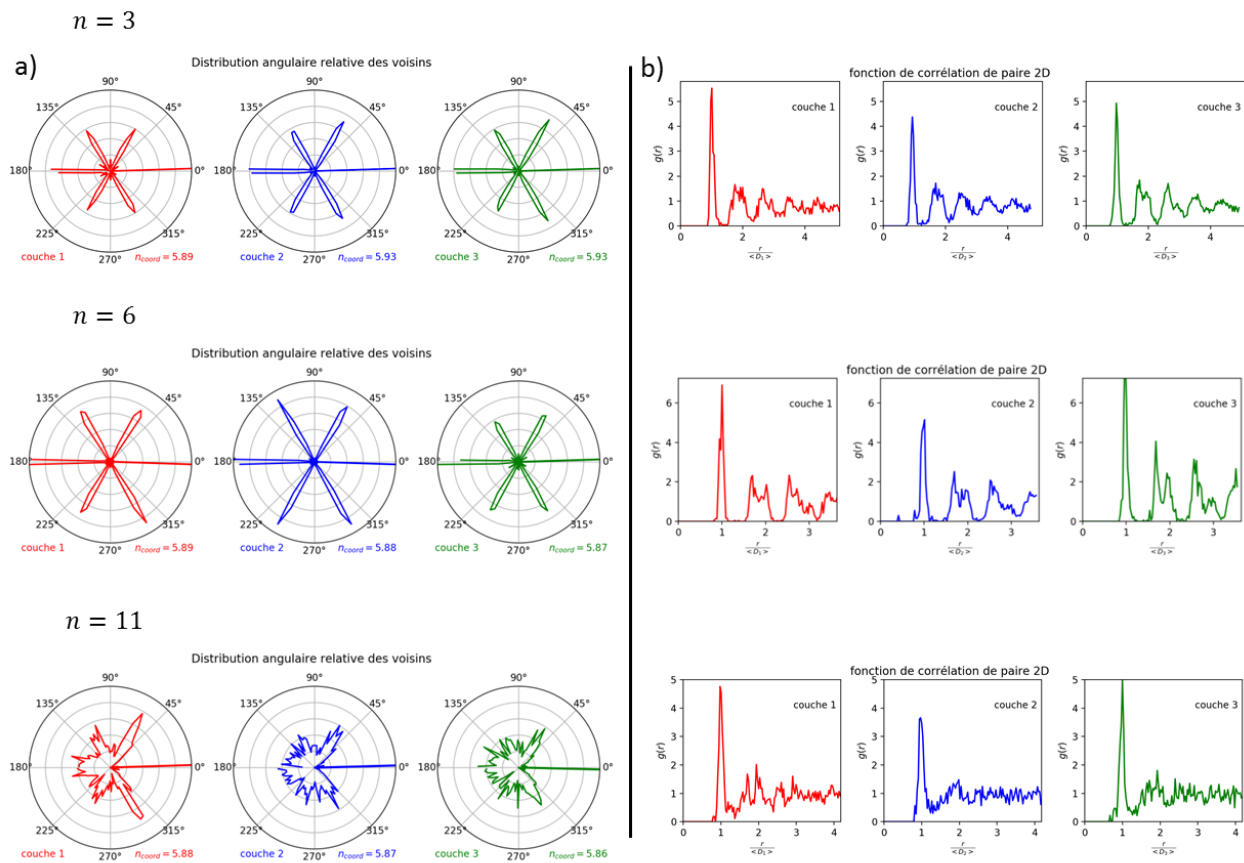


Figure 3 : a) Distribution angulaires relatives des voisins pour différents nombres de couches n dans des mousses monodisperses. La première couche en partant du bas de l'échantillon est représentée en rouge, la seconde en bleu et la troisième en vert. b) Fonction de corrélation de paires 2D pour un nombre de couche n dans des mousses monodisperses.

L'observation précédente se traduit sur les fonctions de corrélation de paires 2D présentées sur la figure 3b où l'on peut remarquer que les distances entre voisins se conservent bien pour les mousses avec $n = 3$ ou $n = 6$ et ce sur plusieurs séries de voisins (jusqu'à 5 pour $n = 3$). A nouveau, pour les mousses avec $n = 11$, on perd très vite cette périodicité, et on ne distingue déjà plus le pic caractéristique des seconds voisins.

Contrairement aux distributions relatives, les distributions angulaires des proches voisins permettent d'apprécier plus nettement l'organisation en polycristal. Un échantillon présentant six distributions distinctes est composé d'un unique monocristal tandis qu'un échantillon composé de polycristaux présente à minima douze distributions. La figure 4a présente un exemple d'échantillon avec $n = 3$ couches de bulles constitué de plusieurs monocristaux. Les pics sont moins prononcés mais plus nombreux. La figure 4b présente le cas particulier d'un échantillon dont la première couche est équitablement composée de deux monocristaux. Les douze pics associés ont donc une hauteur équivalente. La proportion d'un monocristal par rapport à l'autre évolue ensuite suivant la couche considérée, ce qui laisse supposer des réarrangements au sein de la structure.

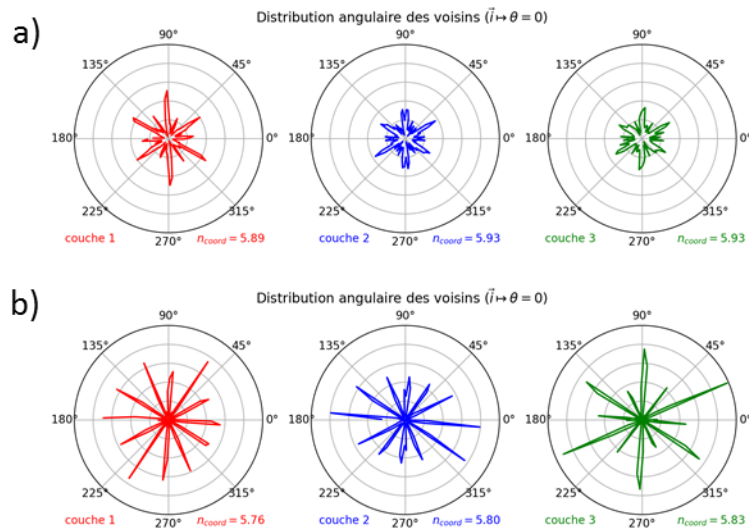


Figure 4 : a) Distribution angulaire des voisins dans une mousse monodisperse avec $n = 3$. b) Distribution angulaire des voisins dans une autre mousse monodisperse avec $n = 3$ composée de deux monocristaux dans sa première couche.

Chapitre 3 : Propriétés mécaniques des films de mousse en élongation uniaxiale¹

¹ Les chapitres 3 et 4 sont présentés sous forme d'articles rédigés en anglais. Pour faciliter la lecture, nous avons volontairement retiré une partie des matériaux et méthodes déjà présentées dans les chapitres précédents bien que certains soient tout de même rappelés. Les matériaux et méthodes présentés dans un chapitre demeurent valables pour les suivants. Si nécessaire, des précisions par rapport au chapitre 2 sont apportées dans les matériaux et méthodes de ces chapitres.

1. Introduction

Polymeric foams are widely used for years in many different fields thanks to their large specific surface area, low density, mechanical properties and thermal/acoustic insulation properties [3], [4], [129]. With the size reduction of new technologies in automotive or microelectronics, foams are more and more likely to be used as seals in more complex form, such as foam ribbons or foam surface coatings [17], [18], [130], [131]. Within such configurations they are likely to be subjected to strong compression, elongation or shear stresses, and such foams are expected to respond with appropriate damping and elastic properties at low or/and high strains. Mechanical properties of bulk foams have been the subject of numerous studies, either through compression at both small and high strains [6], [7], [71], [82], [132] or through tension [62], [67], [84], [133], [134]. On the other hand, mechanics of foam ribbons/coatings have not been studied so far. However, the potentially small number of bubbles of diameter D_b across the foam thickness (e) could induce significant effects. Note that here we do not refer to slices cut in bulk foams with a small ratio e/D_b , but instead we consider confined foams possessing parietal or free surface bubble layers, i.e. foams that have been produced specifically with a small ratio e/D_b . Such foams are expected to possess specific wall-induced morphology with respect to bulk foams. For example, planar walls can induce layering of parietal bubbles in liquid foams (solid foams after hardening) and such order can propagate to others bubbles, depending on the bubble size distribution [126]. Monodisperses bubbles are known to exhibit crystal-like structures, whose mechanics are expected to differ from random monodisperse assemblies [9], [10]. Note also that parietal bubble layers have a specific structure and could therefore have a specific contribution to the mechanical behavior of such confined foams. As far as we know, a detailed study of such effects is still lacking. Here, we focus on the tensile behavior foam ribbons made out of polyurethane particle dispersion, with a great control of the foam morphology. The elastic modulus of the solid polyurethane matrix is measured in order to assess the effect of the confined foam configuration with respect to the bulk foam behavior. As it will be shown in the following, the elastic modulus as well as the rupture stress of the so-called confined foam configuration of foam ribbons exhibits a significant effect of the ratio $e/\bar{D}_b$, regardless of the bubble size distribution for the elastic modulus. In the following is shown that such an effect is reasonably described by accounting for the contribution of the two parietal bubble layers.

2. Materials and methods

2.1. Elastic modulus for the PU matrix and foam samples

Elastic modulus (storage modulus) was measured using Dynamical Mechanical Analysis (DMA) in oscillatory tension with samples placed between two tension jaws at room temperature. A static force is then constantly applied and the initial strain for the sample was ensured to be equal to 0.2% at equilibrium. Elastic modulus was measured at 1Hz for different strains and also for different frequencies with a constant strain equal to 0.1%.

2.2. Foam ribbon tension at high strain

High strain measurements were realized in tension by using an Instron testing machine with a 50N force sensor and sample placed between two tension jaws. No static force is initially applied. Samples are elongated at a constant strain rate equal to $1.25 \times 10^{-3} s^{-1}$ until rupture occurs.

3. Results

3.1. Foam structure

We start by presenting the results for the structure of foams made with monodisperse and polydisperse bubbles assemblies. Example of pore size distributions are presented in the figure 4. The polydispersity index $\Delta D_b / \bar{D}_b$ for monodisperse was measured to be approximatively 3%. We recall that to be considered monodisperse, $\Delta D_b / \bar{D}_b$ for foam should be 5% or less [33]. Size distributions for polydisperse are similar for different samples with limited variation of the mean bubble diameter $\bar{D}_b$ in number. For the following, we set $\bar{D}_b = 400\mu m$. Typical vertical profiles for the solid volume fraction along sample's thickness obtained with the X-ray absorption technics are presented in figures 2 and 3 where each tomographic slice solid fraction $\phi_s(z)$ was measured along the sample thickness (z dimension). One can see that there is no shift of the average value across the thickness (i.e. the solid fraction is oscillating around the same value) which means that samples don't show any solid volume fraction gradient across the thickness. For monodisperse foam, a clear layered structure is revealed by the "oscillation" pattern of the profile. Such a behavior reflects the arrangement of the network elements, i.e. the struts and the vertex: each minimum corresponds to a tomographic slice passing through vertical struts, whereas each maximum corresponds to a tomographic slice passing through vertex and through struts having a small

inclination angle with respect to the horizontal plane. Therefore, for those monodisperse foams, the number of minima is equal to the number of bubble layers across the ribbon thickness, and their structure is organized in pore layers with the thickness of layers being equal to $0.8 \times D_b$ for a total thickness $e = 0.8 \times nD_b$.

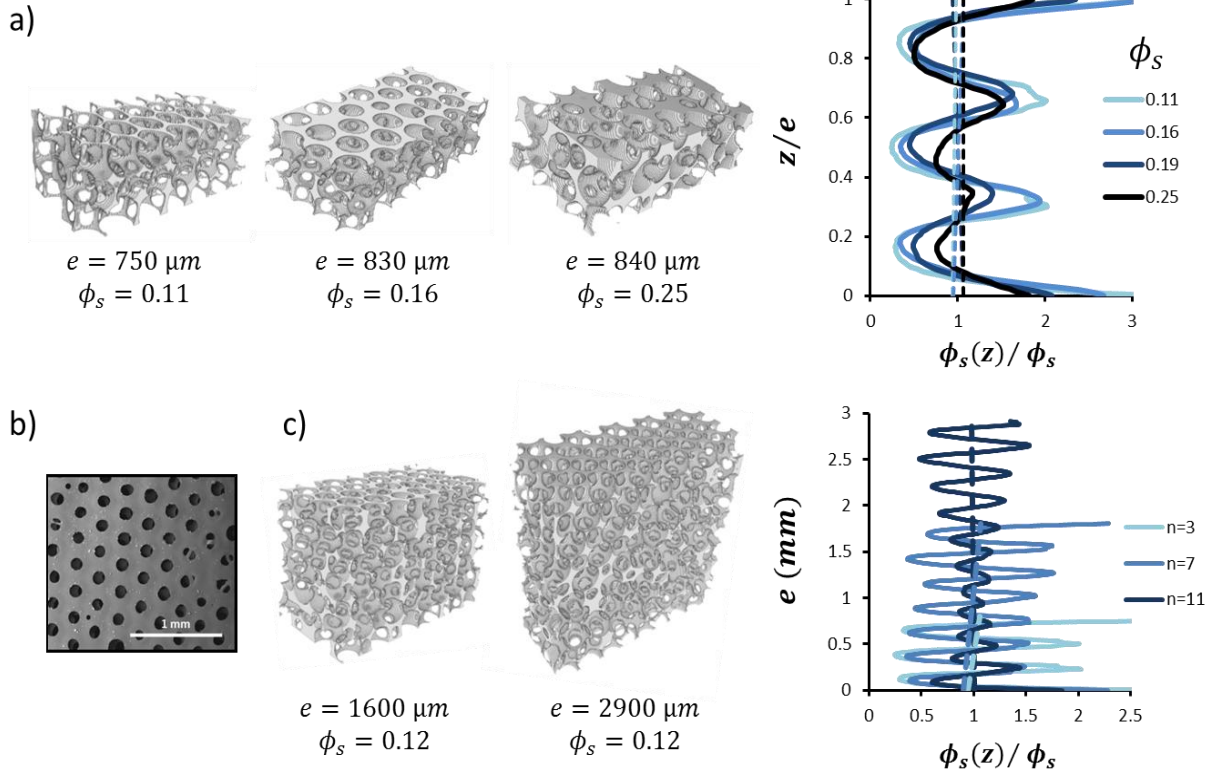


Figure 2: a) Reconstructed 3D structure cut in monodisperse foams obtained from x-ray tomography acquisition. Presented foams have 3 layers of $340 \mu\text{m}$ pores and different solid volume fractions. Note that top and bottom surface layers have been removed in order to reveal the 3D structure. Associated vertical profiles for the solid volume fraction $\phi_s(z)$ are presented on the right. The vertical axis is shown as z/e in order to allow a clear comparison of the profiles. Dashed lines represent the average solid volume fraction gradients (a vertical line would stand for a perfectly homogeneous sample). b) SEM top surface view of monodisperse foam ribbon showing alignment pattern of apertures. c) Reconstructed 3D structure cut in monodisperse foams obtained from x-ray tomography acquisition. Presented foams have 7 and 11 layers of $340 \mu\text{m}$ pores. Associated vertical profiles for the solid volume fraction are presented on the right with $n = 3$ layers in addition.

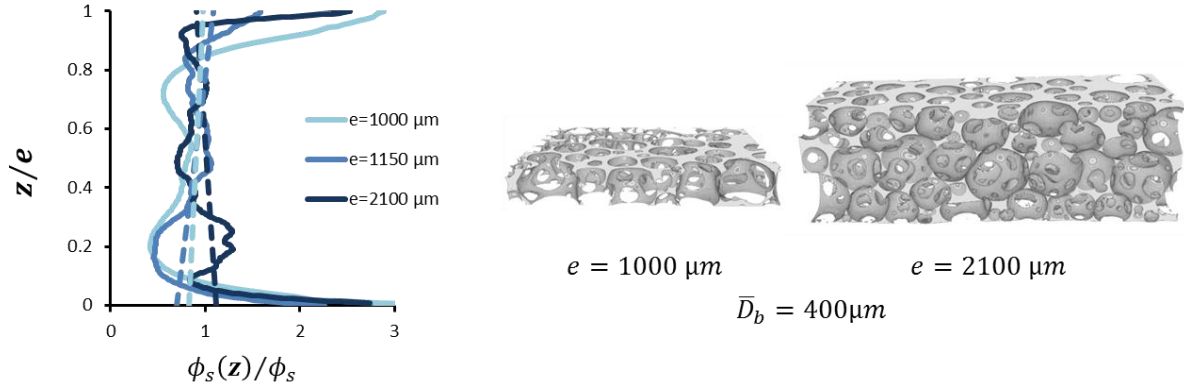


Figure 3: Typical vertical profiles for the solid volume fraction $\phi_s(z)$ of polydisperse foam coatings with various thicknesses e (as indicated) and average solid volume fractions close to $\phi_s = 0.15$. The vertical axis is shown as z/e in order to allow a clear comparison of the profiles. Dashed lines represent the average solid volume fraction gradients (a vertical line would stand for a perfectly homogeneous sample). Associated reconstructed 3D structure cut in foams from x-ray tomography acquisition.

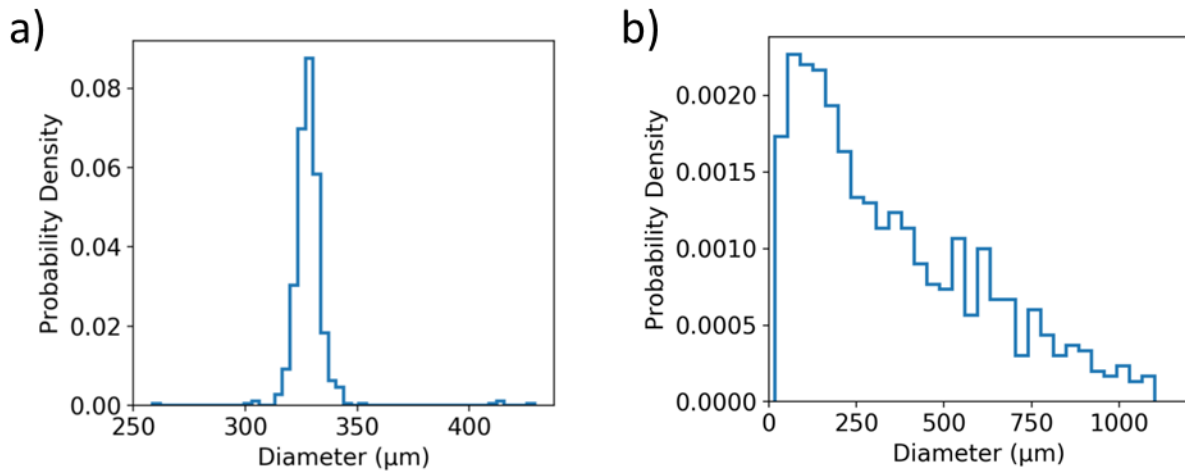


Figure 4: Pore size distributions for a) $D_b = 340 \mu\text{m}$ monodisperse foam with $n = 3$ layers and b) polydisperse foam. The mean diameter for polydisperse foam is measured in number and $\bar{D}_b = 400 \mu\text{m}$.

Note that the profile amplitude decreases as a function of the solid volume fraction, which can be partly attributed to the fact that structural elements widen significantly as density increases, i.e. the struts are less slender. The amplitude of the extrema decreases as well as the number of layers increases from 3 to 11, which corresponds to an increase of the number of bubbles alignment defects. This can be understood as the progressive loss of liner-induced planeness. Note however that for the thickest samples, identification of the layers becomes difficult except for areas close to the two planar boundaries. Of course, for polydisperse foams there is no direct relation for the thickness based on the

bubble size. Vertical profile $\phi_s(z)/\phi_s$ describes some small variation for polydisperse foams that have nothing to do with the particular structure observed for monodisperse foams. For all foams one should note that both top and bottom foam boundaries are always denser than the bulk of the sample.

3.2. Viscoelastic behavior

Typical results obtained for the storage (E') and loss (E'') moduli of PU films and foam ribbons measured with DMA are presented on figure 5. For both PU films and foams E' and E'' values vary as the frequency varies, but $E' \gg E''$ over the whole range of investigated frequency values. Measured values for foam ribbons are almost one order of magnitude smaller than values measured for solid films, which reflect the small amount of PU matrix in the foam. Note that drops observed for E' and E'' values at strains larger than 0.1% correspond to an experimental artefact: the sample is not strained anymore since the initial set strain (corresponding to the applied static force) is equal to 0.2%. In the following, reported values for E' will correspond to strains equal to 0.01%.

To model the effect of the PUD matrix viscoelasticity, we used a generalized Maxwell model composed of an elastic spring in parallel with n parallel Maxwell elements that consist of a pure elastic spring and a pure viscous dashpot in series. Each Maxwell element i is associated with a characteristic time $\tau_i = \eta_i/E_i$, and The general equation of the system is given by $\sigma = \varepsilon \sum_{i=0}^n E_i - \sum_{i=1}^n E_i \varepsilon_i^v$ and $\eta_i \dot{\varepsilon}_i^v = E_i (\varepsilon - \varepsilon_i^v)$ where σ is the stress applied to the system, ε the total strain of the system, E_i are the elastic moduli for the different springs, η_i the viscosity of the dashpots and ε_i^v is the strain for each dashpot.

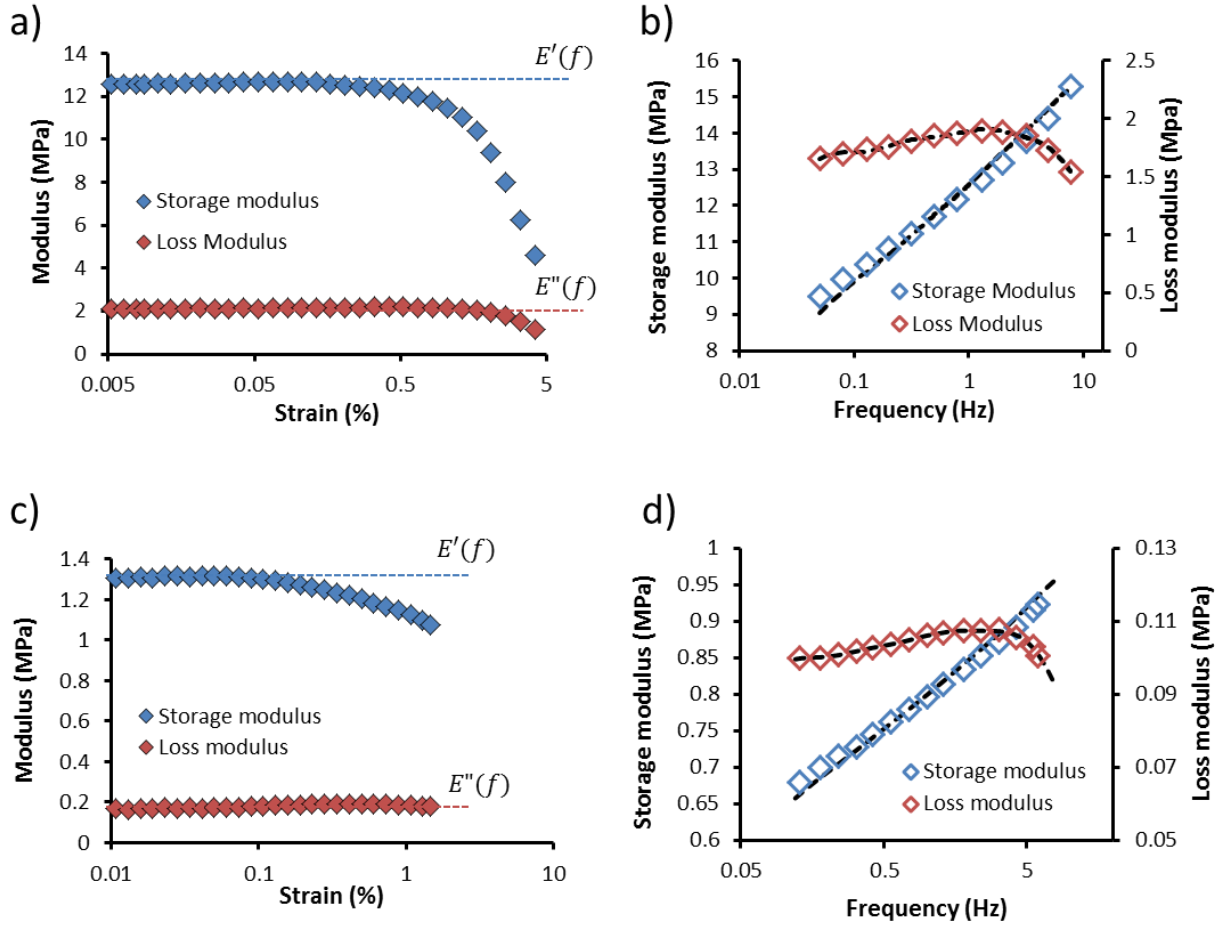


Figure 5: a) Typical measured storage and loss moduli for solid PU films at a frequency of 1Hz for different strains (oscillation amplitude). b) Typical evolution of the storage and loss moduli with the frequency for PU solid films. Dotted line corresponds to the generalized Maxwell model with the following parameters: $E_0 = 7.64$ MPa, $E_1 = 2.33$ MPa, $E_2 = 1.93$ MPa, $E_3 = 1.81$ MPa, $E_4 = 2.52$ MPa, $\tau_1 = 0.02$ s, $\tau_2 = 0.12$ s, $\tau_3 = 0.55$ s and $\tau_4 = 3.37$ s. c) Typical measured storage and loss moduli for foam ribbons at a frequency of 1Hz. d) Typical evolution of the storage and loss moduli with the frequency for foam ribbons with $\phi_s = 0.15$. Dotted line corresponding to the generalized Maxwell model with the following parameters: $E_0 = 0.62$ MPa, $E_1 = 0.25$ MPa, $E_2 = 0.09$ MPa, $E_3 = 0.08$ MPa, $E_4 = 0.09$ MPa, $\tau_1 = 0.013$ s, $\tau_2 = 0.08$ s, $\tau_3 = 0.29$ s and $\tau_4 = 1.34$ s.

Storage and loss moduli in oscillatory tension are respectively given by relations: $E'(\omega) = E_0 + \sum_{i=1}^n E_i \frac{\omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2}$ and $E''(\omega) = \sum_{i=1}^n E_i \frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2}$ with $\omega = 2\pi f$ the pulsation. Using those equations, one can see on figure 5b that the generalized Maxwell model describes reasonably the polymer matrix viscoelasticity using four characteristic times for the studied frequencies. Similar work is performed on foams (see figure 5d). Note that four characteristic times with approximately the same values as for the PU matrix were also sufficient for describing the foam rheology behavior, which means that foam viscoelasticity is primarily set by the matrix viscoelasticity. By comparing the elastic contributions for the PU solid films and the foams, one can assess the effect of solid volume fraction. For instance, the storage

modulus at 1Hz is equal to 12.2 MPa for the matrix, 0.8 MPa for foam ribbons with $\phi_s = 0.15$ and 0.66 MPa with $\phi_s = 0.13$. In the following, we will use the elastic modulus of the PU solid film for nondimensionalization purpose. More details are given in the complementary section of this chapter.

3.3. Foam ribbon small strain mechanics

Since the foam viscoelasticity is directly related to the matrix viscoelasticity, measured values for the foam elastic modulus can be made dimensionless by dividing it by the value measured for the matrix within the same deformation conditions, i.e. $\tilde{E} = E'_{foam}(\omega)/E'_{matrix}(\omega)$. A first validation of this approach is presented in figure 6: Elastic moduli $E'_{foam}(\omega)$ measured for different frequencies collapse on a single curve when plotting $E'_{foam}(\omega)/E'_{matrix}(\omega)$. Therefore, in the following, foam elastic moduli measured at 1 Hz will be presented using $\tilde{E}$ values.

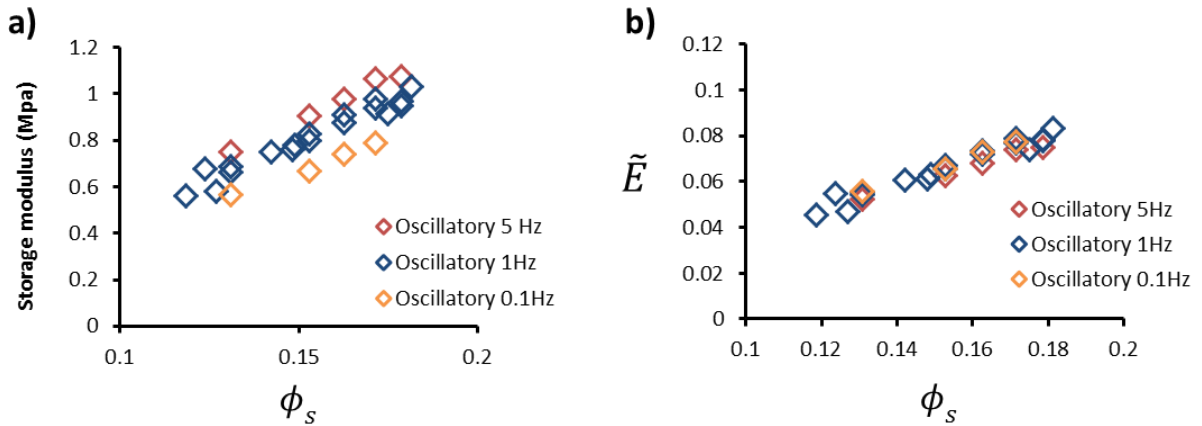


Figure 6: a) Evolution of the monodisperse ($n = 3$ and $D_b = 340 \mu\text{m}$) foam storage modulus as a function of the solid volume fraction measured for different frequencies. b) Reduced storage modulus i.e. $\tilde{E} = E'_{foam}(\omega)/E'_{matrix}(\omega)$ as a function of the solid volume fraction. All the points are superposed on the same curve and can be compared.

Figure 7a presents the measured $\tilde{E}$ values for monodisperse foams with same bubble size $D_b = 340 \mu\text{m}$, showing a systematic increase as a function of the solid volume fraction ϕ_s . It is usual to describe such behavior, i.e. $\tilde{E}$ as a function of ϕ_s , by power laws. Gibson & Ashby [7] have reported that open-cell foams can be described by:

$$\frac{E}{E_s} = C\phi_s^2 \quad (\text{eq. 1})$$

where the numerical coefficient C is expected to be close to unity. Such relation is shown to underestimate our data, which can be however described by power laws. One important result

presented in figure 7 is that the elastic modulus depends significantly on the foam thickness, or equivalently on the number of bubble layers n . Consequently, several power laws are required to describe our data, each one for a given foam thickness. Whereas the power law exponent remains close to 1.5, the coefficient is shown to vary between 0.7 and 1.2.

In order to go further in the study of the thickness/bubble size effect, figure 7b shows results for two series having approximately the same foam thickness (~ 1 mm) but different bubble sizes, i.e. different values of n . Interestingly, dimensionless elastic moduli differ for those two series, showing clearly that foam thickness is not the control parameter, but instead the number of bubble layers n is involved.

Results for the polydisperse foam ribbons are presented in figure 7c, for two different foam thicknesses. We recall that the size distribution of polydisperse samples is characterized by a log-normal distribution presented in figure 4b with $\bar{D}_b = 400\mu m$. Note that we did not succeed in setting the same solid volume fraction for those two series, due to a systematic shift observed with the thinnest foam ribbons, and that could be reduced by a specific work on the production stage. However, dimensionless elastic moduli appear to be different for the two foam thicknesses.

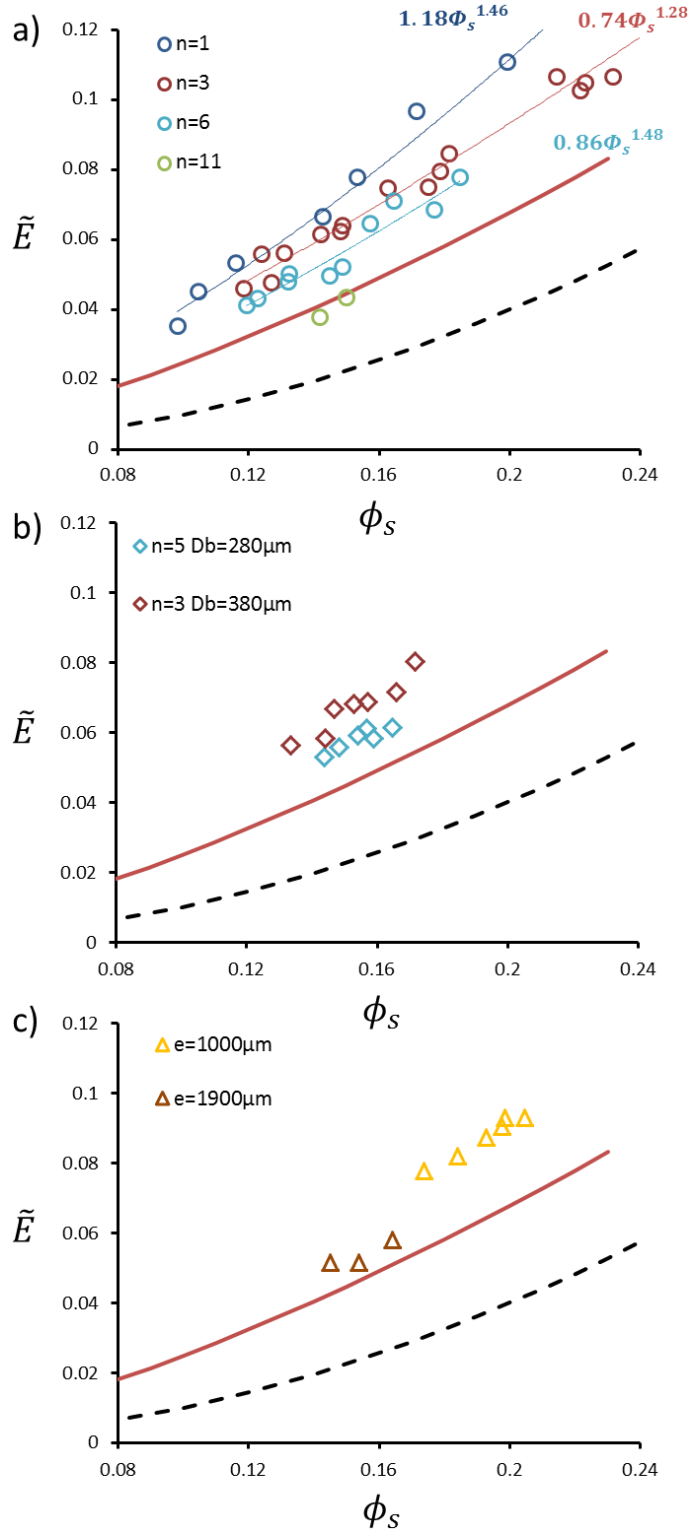


Figure 7: Reduced elastic modulus measured for foams in oscillatory tension at 1Hz as a function of the solid volume fraction for: a) monodisperse foams with n number of layers and $D_b = 340 \mu\text{m}$. Power laws for each series are presented with colored lines. b) Monodisperse foams with $n = 3$ and $n = 5$ layers and different D_b . The thickness in both cases is comparable and close to 1 mm. c) Polydisperse foams with two different thicknesses. In each figure, the dotted line is the model given by Gibson & Ashby in [7] with $\tilde{E} = (\phi_s)^2$. The red line is the model given by Lusso & Chateau [135] with $\tilde{E} = 0.7(\phi_s)^{1.45}$.

3.4. Foam ribbon high strain mechanics

The figure 8a presents typical curves obtained for foam ribbons rupture tests, showing a regular increase of the stress as a function of deformation, before rupture (the stress drops to zero) at very large deformation, i.e. typically 500%. Such a behavior is classically observed for some elastomeric foams [131][136].

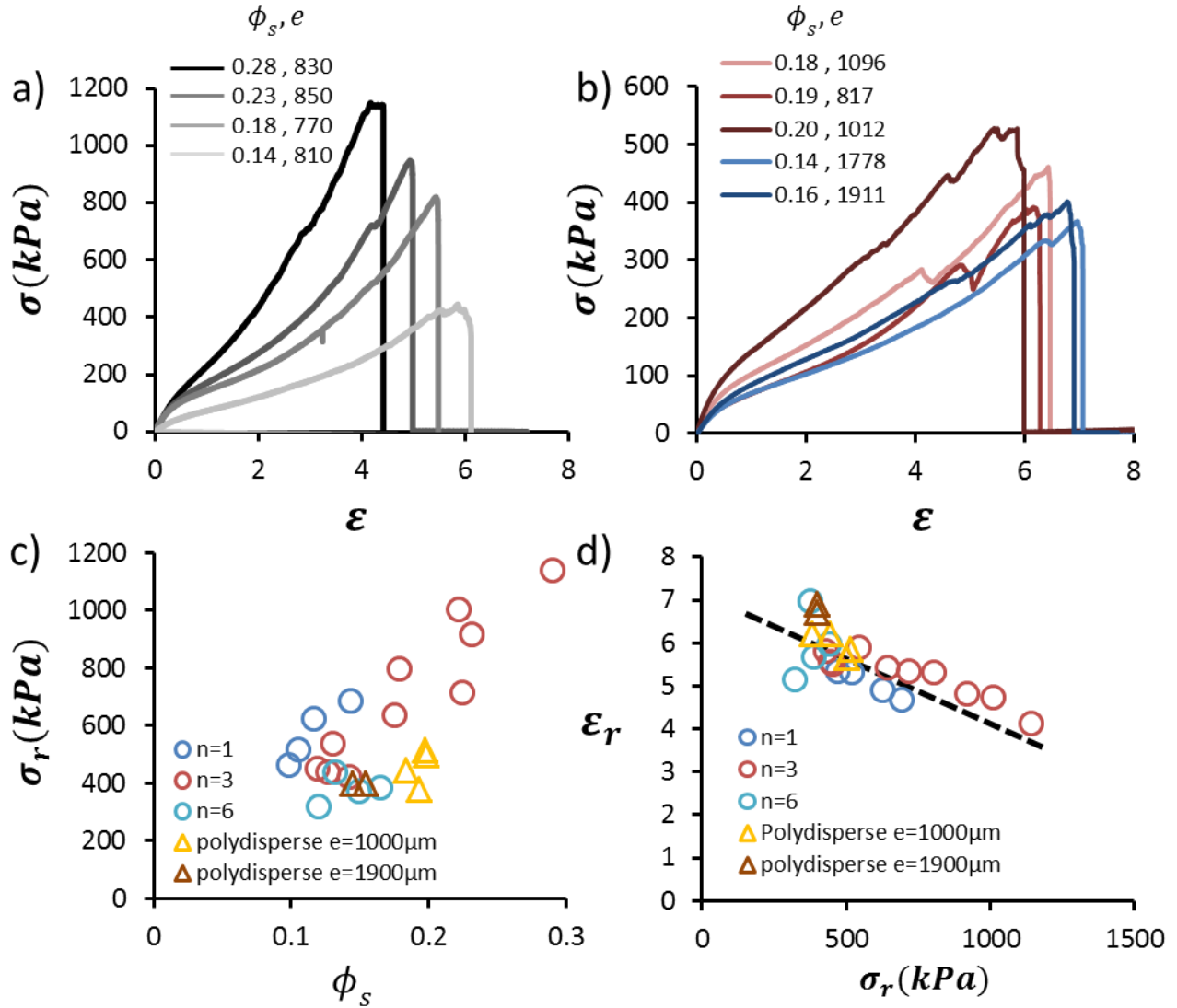


Figure 8: a) Typical curves obtained for $n = 3$ monodisperse foam ribbon rupture test at high strain for different solid volume fractions. b) Typical curves obtained for polydisperse foam ribbon rupture test at high strain for different solid volume fractions and thicknesses. Thin samples are indicated with red lines. Thick samples are indicated with blue lines. c) Rupture stress as a function of the foam solid volume fraction. Monodisperse foams are indicated with circles. The number of layers n is indicated with different colors. Polydisperse foams are indicated with orange triangles. There are two different thicknesses for polydisperse foams ($1000\mu\text{m}$ and $1900\mu\text{m}$). D) Rupture strain as a function of the rupture stress. The black dotted line is a guide for the eye.

For a series of monodisperse foam ribbons with different thicknesses but same bubble size, we report in figures 8c the rupture stress σ_r as a function of solid volume fraction. We also reported the rupture strain ε_r as a function of the rupture stress. As expected, σ_r increases as a function of ϕ_s . Interestingly, the rupture stress shows a slight decrease as the foam thickness increases (or equivalently as the number of bubble layers increases), although this effect for high deformations is not so clear as the effect presented above for small deformations. Note also that the rupture deformation ε_r decreases as a function of σ_r (see figure 8d), and consequently ε_r decreases as a function of ϕ_s for the investigated samples. Those reported behaviors are observed also for polydisperse samples, although data are sparser.

4. Discussion

Now we discuss the results presented in the previous section, focusing on the effect of the foam thickness/bubble sizes ratio, i.e. $e/\bar{D}_b$, observed for both the small and the large deformations. Density profiles have shown the significant amount of solid matrix contained within both boundary (parietal) bubbles layers (see figures 2 and 3). The basic idea for understanding our results is to account for a specific mechanical behavior for those layers with respect to the bulk layers. We start by considering monodisperse samples which have a clear layered structure (each with thickness $e_l = 0.8D_b$ as shown in chapter 2), and we introduce the elastic modulus E_w , an half parietal bubble layer of thickness $e_l/2$, and the modulus E_b corresponding to a bulk bubble layer of thickness e_l . For foam ribbon of thickness $e = ne_l$, the elastic modulus can therefore be written:

$$E_n = \frac{E_w + (n-1)E_b}{n} \quad (\text{eq. 2})$$

When $n \gg 1$, which is equivalent to considering bulk foam, the elastic modulus tend to the bulk modulus, i.e. $E_\infty \approx E_b$, whose value can be used for nondimensionalization purpose:

$$\frac{E_n}{E_\infty} \approx 1 + \frac{1}{n} \left(\frac{E_w}{E_\infty} - 1 \right) \quad (\text{eq. 3})$$

In order to compare equation 3 with our experimental data, one has to consider both the two parameters: E_∞ and E_w , within the whole range of investigated solid volume fractions. In order to describe our data, $E_\infty(\phi_s)$ has to be consistent with the power laws observed in figure 7a. As already discussed, those power laws differ from the classical theoretical result presented by Gibson & Ashby, i.e. $\tilde{E} \sim \phi_s^2$. Let us recall briefly the basic assumptions of the Gibson & Ashby modelling: the assumed

deformation mechanism is the flexion of the foams struts of thickness t and length $\ell \propto D_b$, which leads to $\tilde{E} \sim t^4/D_b^4$. Then it is assumed that the strut's thickness is related to the solid volume fraction ϕ_s by $\phi_s \sim (t/D_b)^2$, and $\tilde{E} \sim \phi_s^2$ is obtained by combining those two relations. It is however known that the geometric assumption for slender struts is true only for very small solid volume fractions, i.e. $\phi_s \lesssim 3\%$ [29], so a more complex relation is required. Such a relation should account for the distribution of the matrix within the vertex (or nodes) and the struts, knowing that the real length of the latter decreases as the nodes expand. Obviously, the derivation of the foam mechanical behavior becomes a difficult task as soon as the real foam geometry is accounted for. Here we refer to a recent numerical work providing the Young modulus of realistic foams (disordered monodisperse bubble assemblies) over a wide range of ϕ_s values [135]:

$$\tilde{E} = 0.7\phi_s^{1.45} \quad (\text{eq.4})$$

In terms of power law exponent, equation 4 (which is plotted in red in figure 7) is in good agreement with our experimental results. Moreover, a quantitative agreement is found for the thickest investigated samples, suggesting that equation 4 could be used as a theoretical basis for describing the evolution, i.e. $E_\infty(\phi_s) = b\phi_s^{1.45}$, with b close to 0.7. For the sake of simplicity, we assume that parietal layers undergo the same type of geometrical evolution in terms of thickness and length of the struts, i.e. $E_w(\phi_s) = w\phi_s^{1.45}$. In figure 9a we have plotted our data for the elastic modulus of monodisperse foam ribbons (for small deformations) divided by $E_\infty(\phi_s)$, as well as equation 3 for which we have adjusted the parameter w . The best agreement was found with the following values: $b = 0.62$ and $w = 1.3$. Figure 9a shows that the evolution for the elastic modulus as a function of the bubble number n is due to the excess modulus provided by the two ribbon's walls, $\frac{1}{n} \left(\frac{E_w}{E_\infty} - 1 \right) \approx 1/n$. Note that the value $E_w/E_b \approx 2$ indicates that one parietal layer contributes with the same amount to the global elastic modulus than one bulk layer, although strut sizes and orientations are different. The inset in figure 9a shows that this description is relevant also for describing the rupture stress of monodisperse foam ribbons when adjusting the value for σ_{r_∞} ($\sigma_{r_\infty} = 3500\phi_s^{1.2}$).

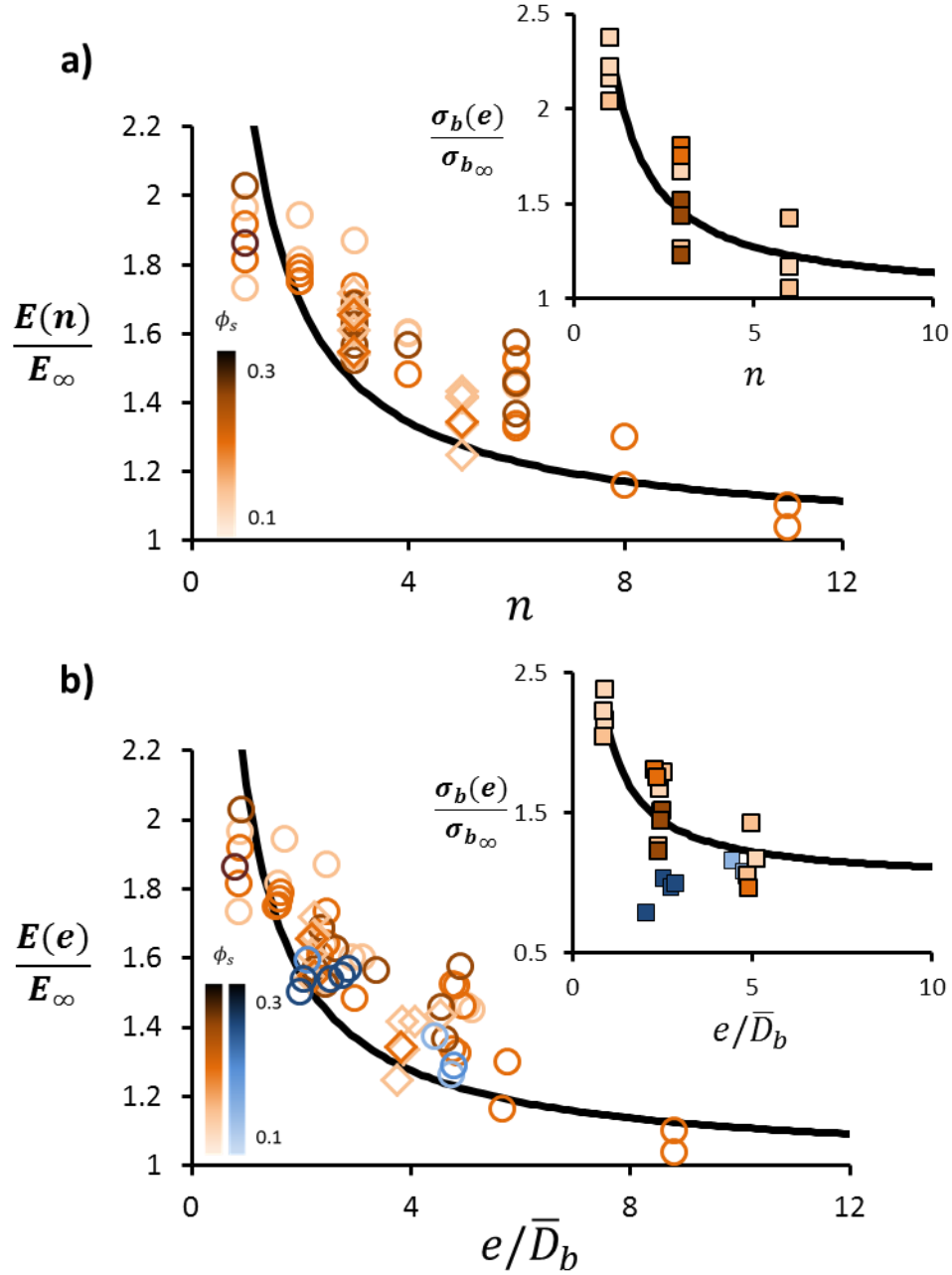


Figure 9: a) Evolution of the storage modulus with the number of layers n for different solid volume fractions and pore sizes. Round-shaped point corresponds to $D_b = 340\mu\text{m}$ monodisperse foam. Diamond-shaped points correspond to monodisperse foams with a different value of D_b but the same thickness e . Foams with 5 layers correspond to $D_b = 280\mu\text{m}$ and foams with 3 layers correspond to $D_b = 380\mu\text{m}$. The black line corresponds to the equation 3. Samples solid volume fractions are indicated with a color code. Inset: Evolution of the rupture stress with the number of layers n for $D_b = 340\mu\text{m}$ monodisperse foams. The black line corresponds to the equation $\sigma_r(n)/\sigma_{r\infty} = 1 + (0.8D_b)/e(\sigma_w/\sigma_\infty - 1)$ inspired from equation 4 with σ_w/σ_∞ being equal to E_w/E_∞ and $\sigma_{r\infty} = 3500\phi_s^{1.2}$. b) Evolution of the storage modulus with the ratio between the sample thickness and the mean bubble diameter. In addition with previous points, polydisperse are displayed with blue circles. There are two different thicknesses for polydisperse samples (1mm and 1.9 mm on average). Samples solid volume fractions are indicated with a color code. Inset: Evolution of the rupture stress with the ratio between the sample thickness and the mean bubble diameter for $D_b = 340\mu\text{m}$ monodisperse foams (orange colors) and polydisperse foams (blue colors). The black line corresponds to the equation $\sigma_r(n)/\sigma_{r\infty} = 1 + (\bar{D}_b)/e(\sigma_w/\sigma_\infty - 1)$.

The above description is based on the number of bubble layers n across the foam thickness, which could appear inappropriate for samples that are not structured with clear layers. However the average number of bubbles across the foam thickness can still be defined for such samples by considering the ratio $e/\bar{D}_b$. For monodisperse, $e/D_b = 0.8n$ and therefore equation 3 becomes $\frac{E_n}{E_\infty} \approx 1 + \frac{0.8D_b}{e} \left(\frac{E_w}{E_\infty} - 1 \right)$. In figure 9b, Equation 3 is plotted against all our experimental data for small deformations, including those for polydisperse samples, which appear to fall within the range of expected values.

The above parietal layers effect is appropriate for describing the tensile modulus of all the samples investigated in this study. On the other hand, the rupture stress of polydisperse foams shows a different behavior as a function of $e/\bar{D}_b$ (see the inset in figure 9b). We stress that thin polydisperse foam ribbons were found also to exhibit different stress-strain behavior, where precursor rupture events (i.e. several stress drops before the final rupture) were observed as shown in figure 9b. These events can be attributed to the heterogeneity of the structure which appears to be a crucial element for such samples. The study of a large number of thin polydisperse samples could be useful for clarifying this point.

Conclusion

We have presented results obtained for small and high strain tensile tests performed on foam ribbons, i.e. thin foam layers counting 1-11 bubble layers. Those foam ribbons were made by generating aqueous foam and mixing it with polyurethane particle dispersion (PUD) with a good control of the foam morphology. The interstitial matrix viscoelasticity was characterized using a generalized Maxwell model in order to discuss dimensionless elastic modulus. For monodisperse foams at low and high strain, the elastic modulus and the rupture stress were found to depend on the average number of layers across the thickness: the elastic modulus and the rupture stress increase as the bubble size increases (the number of layers decreases at constant thickness). Such effect on the elastic modulus at low strain was observed also for polydisperse foam ribbons, where the ribbon thickness over average bubble size ratio is the relevant parameter for describing the evolution of the elastic modulus as a function of bubble size. This behavior was attributed to the relative weight of surface bubble layers as ribbon's thickness is varied. This behavior distinguishes foam ribbons from classical bulk foams. As a result, elastic modulus of well-designed foam ribbons can be doubled with respect to bulk foams with same solid volume fraction. Under high strain solicitation, the rupture stress of monodisperse foam is up to two times higher for ribbons with small number of layers. However, polydisperse foam ribbons don't follow the same behavior which was attributed to the structure heterogeneity.

Complément : Caractérisation de la viscoélasticité des mousses

1. Modèle généralisé de Maxwell

1.1. Loi de comportement du modèle

Le modèle utilisé dans notre étude pour décrire le comportement rhéologique de la matrice polyuréthane ainsi que des mousses générées avec cette matrice est un modèle de Maxwell généralisé (Modèle de Zener) présentant un ressort de raideur E_0 en parallèle d'un nombre n d'éléments de Maxwell. Le modèle simple de Maxwell est constitué d'un ressort de module E_i en série avec un amortisseur de coefficient de viscosité η_i . Un schéma d'illustration d'un modèle de maxwell généralisé est présenté sur la figure 1. Lorsque plusieurs éléments (ressorts ou amortisseurs) sont associés en série, la contrainte totale qui s'applique à une branche est égale à l'ensemble des contraintes individuelles subies par le matériau. La déformation totale est alors égale à la somme des déformations de chacun des éléments que nous noterons ε_i^e pour un ressort et ε_i^v pour un amortisseur. Lorsque ces éléments sont associés en parallèle, c'est la situation inverse. Ainsi si on considère le modèle présenté sur la figure 1, on peut écrire par association en parallèle que $\forall n \in [1, n]$:

$$\varepsilon = \varepsilon_i = \varepsilon_i^e + \varepsilon_i^v \quad (1.1)$$

$$\sigma = \sigma_0 + \sum_{i=1}^n \sigma_i \quad (1.2)$$

En combinant ces équations par association en série, avec $\forall n \in [1, n]$ et d'après la loi de Hooke :

$$\sigma_i = E_i \varepsilon_i^e = E_i (\varepsilon - \varepsilon_i^v) \quad (1.3)$$

On obtient les équations de comportement du modèle :

$$\sigma = \varepsilon E_0 + \sum_{i=1}^n E_i (\varepsilon - \varepsilon_i^v) \quad (1.4)$$

$$\eta_i \dot{\varepsilon}_i^v = E_i (\varepsilon - \varepsilon_i^v) \quad (1.5)$$

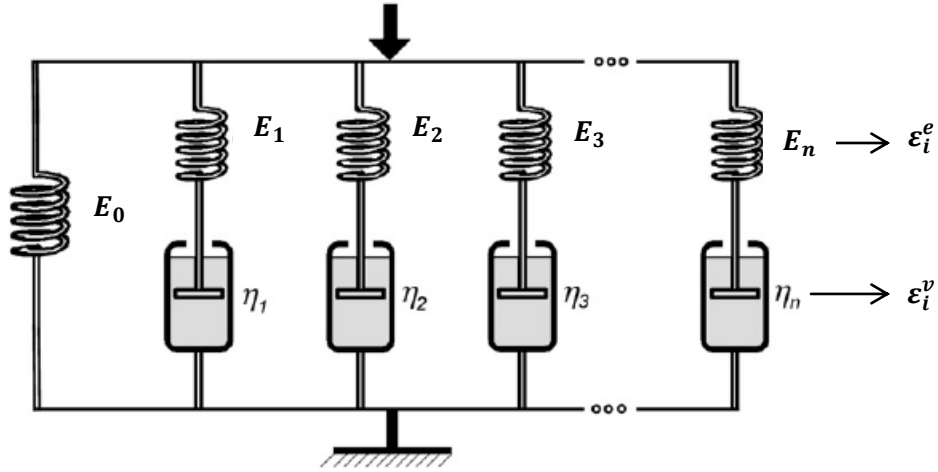


Figure 1 : Illustration d'un modèle de Zener. Association en parallèle d'un nombre n d'éléments de Maxwell (ressort et amortisseur en série) avec un ressort de raideur E_0 .

1.2. Résolution du système

1.2.1. Essai d'élongation uniaxiale continue

Durant un essai d'élongation uniaxiale continue, la vitesse de déformation est maintenue constante à l'aide d'une rampe de force. A tout instant de la charge, $\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_p = cste$ et $\varepsilon(t) = \dot{\varepsilon}_p t$. Les conditions initiales imposent $\varepsilon(t = 0) = 0$ et $\sigma(t = 0) = 0$. L'expression de la contrainte dans le temps est donnée, avec $\tau_i = \eta_i/E_i$, par :

$$\sigma(t) = E_0 \dot{\varepsilon}_p t + \dot{\varepsilon}_p \sum_{i=1}^n E_i \tau_i (1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}}) \quad (1.6)$$

De la même façon, lors de la décharge, c'est-à-dire pour $t \geq t_c$ avec t_c le temps correspondant à la fin de la charge, la vitesse de déformation est constante $\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_p = cste$ et $\varepsilon(t) = \dot{\varepsilon}_p (2t_c - t)$. Les conditions initiales sont obtenues à $t = t_c$. On a pour la décharge :

$$\sigma(t) = E_0 \dot{\varepsilon}_p (2t_c - t) - \dot{\varepsilon}_p \sum_{i=1}^n E_i \tau_i \left[1 + e^{-\frac{t}{\tau_i}} \left(1 - 2e^{-\frac{t_c}{\tau_i}} \right) \right] \quad (1.7)$$

1.2.2. Essai de relaxation de la contrainte

Lors d'un essai de relaxation, la déformation est maintenue constante et égale à ε_0 . La vitesse de déformation est donc nulle $\dot{\varepsilon} = 0$. La loi de comportement est alors à décroissance exponentielle :

$$\sigma(t) = E_0 \varepsilon_0 + \varepsilon_0 \sum_{i=1}^n E_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (1.8)$$

1.2.3. Essai oscillatoire en élongation

Durant un essai oscillatoire en élongation est imposée une excitation qui peut être écrite sous la forme $\varepsilon = \varepsilon_0 e^{j\omega t}$. La réponse du système à une telle sollicitation est de la forme $\sigma = \sigma_0 e^{j\omega(t+\Delta t)}$. Le module dynamique du matériau étant $E(\omega) = \sigma/\varepsilon$, on a $\forall n \in [1, n]$:

$$E_i(\omega) = \frac{j\omega E_i}{\frac{E_i}{\eta_i} + j\omega} \quad (1.9)$$

On définit respectivement E' et E'' les modules de conservation et de perte comme les parties réelles et imaginaires de (ω) :

$$E'(\omega) = E_0 + \sum_{i=1}^n E_i \frac{\omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (1.10)$$

$$E''(\omega) = \sum_{i=1}^n E_i \frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (1.11)$$

2. Ajustements du modèle

2.1. Ajustements réalisés sur la matrice polyuréthane

2.1.1. Elongation uniaxiale continue

Pour une vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}_p$ donnée, un unique temps caractéristique est nécessaire pour parfaitement décrire un essai de charge en elongation uniaxiale continue. La figure 2 présente un exemple d'ajustement (avec les grandeurs associées) réalisé sur un essai pour une vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}_p = 1.25 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et une déformation finale de l'ordre du pourcent.

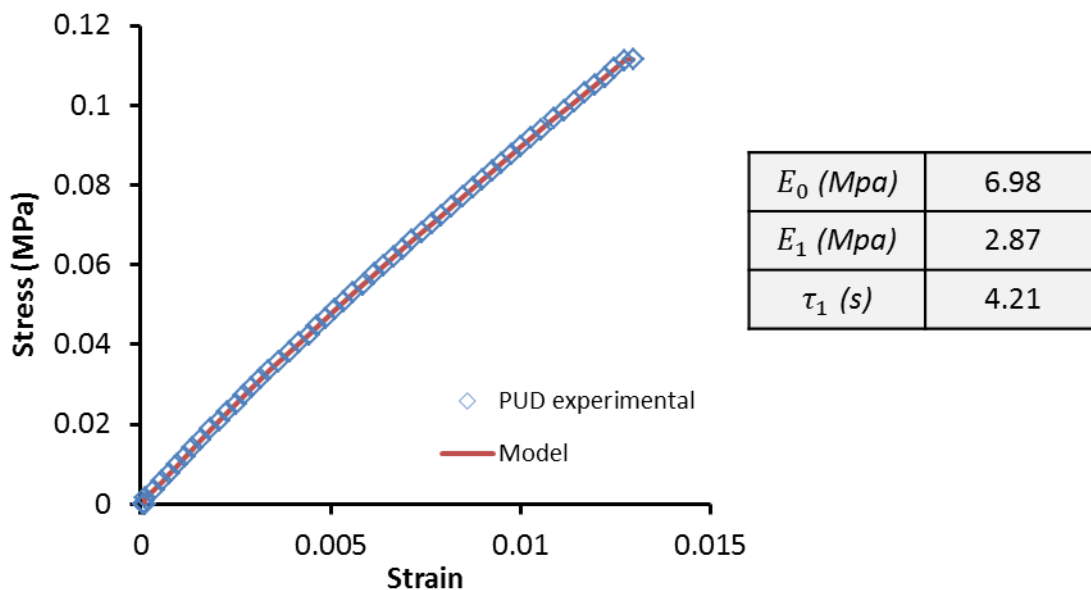


Figure 2 : Courbe contrainte déformation pour un essai d'elongation uniaxiale continue. La vitesse de déformation est imposée et égale à $1.25 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Les points bleus correspondent aux données expérimentalement mesurées et la courbe rouge correspond à l'ajustement de l'équation 1.6 avec $n = 1$. L'unique temps caractéristique et les deux modules associés sont donnés dans le tableau.

2.1.2. Relaxation de la contrainte

Pour une déformation initiale $\varepsilon_0 = 0.5\%$ et un temps d'essai de 600 secondes, trois temps caractéristiques au minimum sont nécessaires pour décrire l'évolution temporelle de la contrainte. La première mesure de contrainte a lieu après quelques secondes. Un essai de relaxation réalisé sur la

matrice PU est présenté sur la figure 3, avec l'ajustement correspondant du modèle généralisé de Maxwell à trois temps.

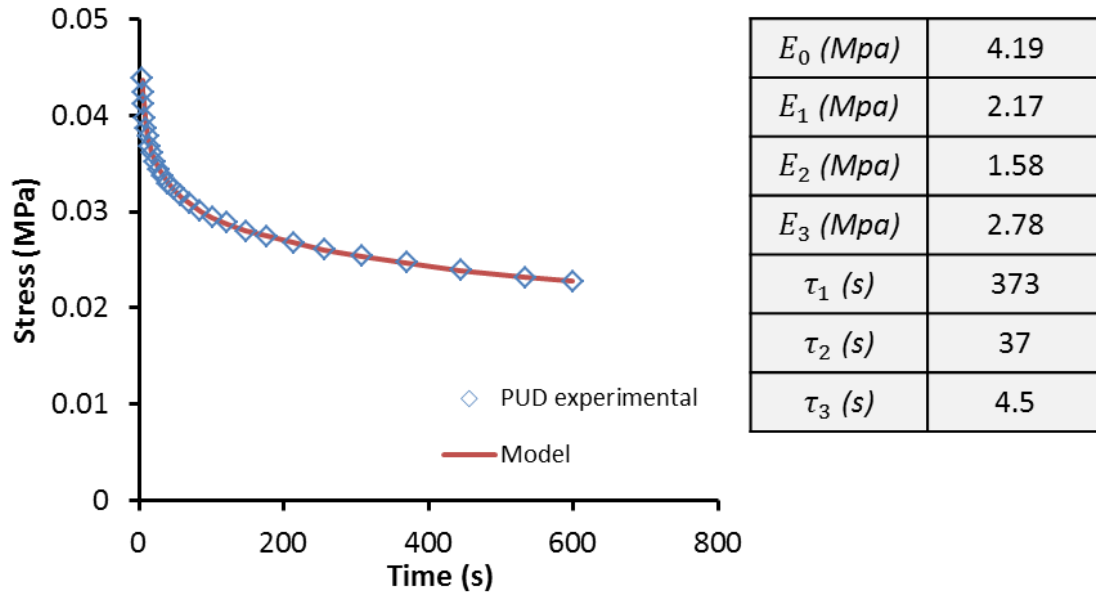


Figure 3 : Relaxation de la contrainte exercée sur la matrice avec le temps pour une déformation constante de 0,5%. Les points bleus correspondent aux données expérimentales et la courbe rouge correspond à l'ajustement de l'équation 1.8 avec $n = 3$. Les différents temps caractéristiques et les modules associés sont donnés dans le tableau ci-dessus.

2.1.3. Elongation uniaxiale oscillatoire

Pour une déformation d'amplitude égale à 0.1% et pour des fréquences comprises entre 0.05 Hz et 10 Hz, 4 temps sont nécessaires pour décrire le comportement de la matrice. L'ajustement le plus performant est réalisé sur le module de perte E'' comme c'est le cas sur la figure 4. Cet ajustement est tout de même très satisfaisant pour décrire le module de conservation E' . En réalité, un cinquième temps caractéristique correspondant à celui capturé avec les essais en elongation uniaxiale continue intervient dès le point suivant à faible fréquence (la courbe de E'' remonte immédiatement). L'acquisition de ce temps avec seulement quelques points étant particulièrement sujet à d'importantes erreurs, nous nous limitons à des fréquences supérieures à 0.05 Hz pour l'essai car il devient difficile expérimentalement d'imposer des fréquences beaucoup plus faibles. On peut par ailleurs vérifier que le module de conservation de la matrice à 1 Hz est bien égal à celui qui a été mesuré lors des rampes de contraintes et égal à 12,4 MPa.

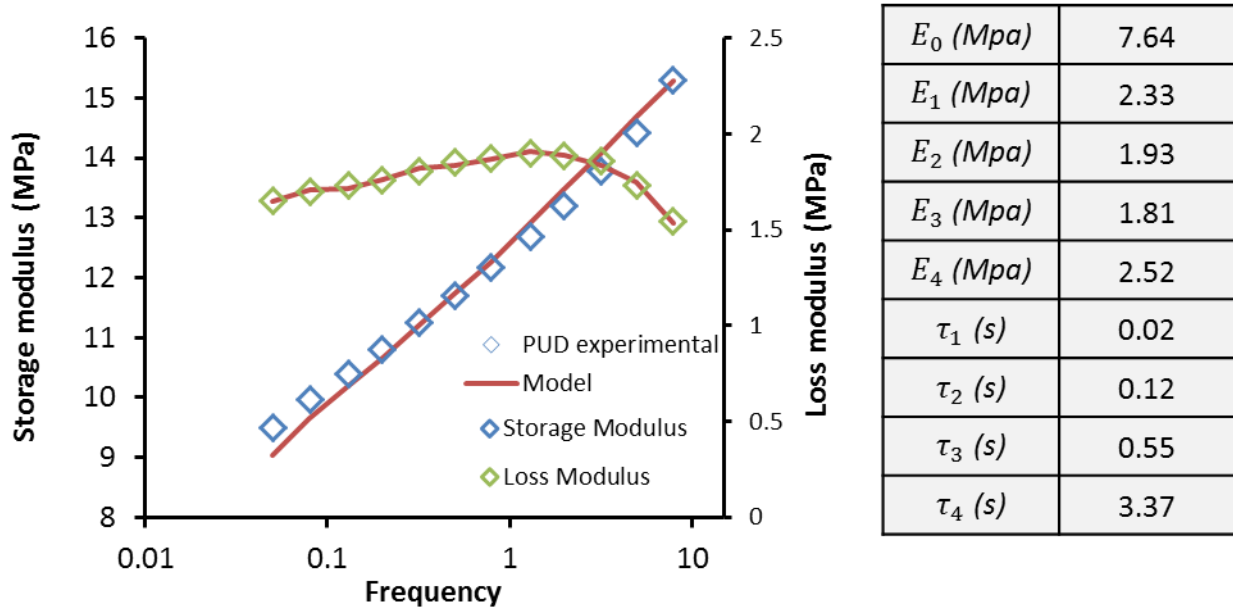


Figure 4 : Evolution des modules de conservation et de perte avec la fréquence d'oscillation imposée pour une amplitude de 0,1%. Les points bleus correspondent aux données expérimentales et la courbe rouge correspond à l'ajustement des équations (1.10) et (1.11) avec $n = 4$. Les différents temps caractéristiques et les modules associés sont donnés dans le tableau ci-dessus.

2.1.4. Modèle complet

Pour décrire l'ensemble de la plage temporelle qui est sondée par les différents essais, il est nécessaire d'associer les différents temps caractéristiques. Après ajustement, un modèle à 7 temps caractéristiques et 8 modules apparaît en effet suffisant pour décrire le comportement de la matrice. Le résultat des divers ajustements est présenté ci-dessous. Bien évidemment, il est rare qu'une telle plage soit nécessaire et dans notre cas, seule celle correspondant aux essais menés en elongation et compression sera suffisante. Le modèle complet nous permet toutefois de vérifier que les méthodes d'ajustements réalisées sont bien adaptées pour décrire la matrice.

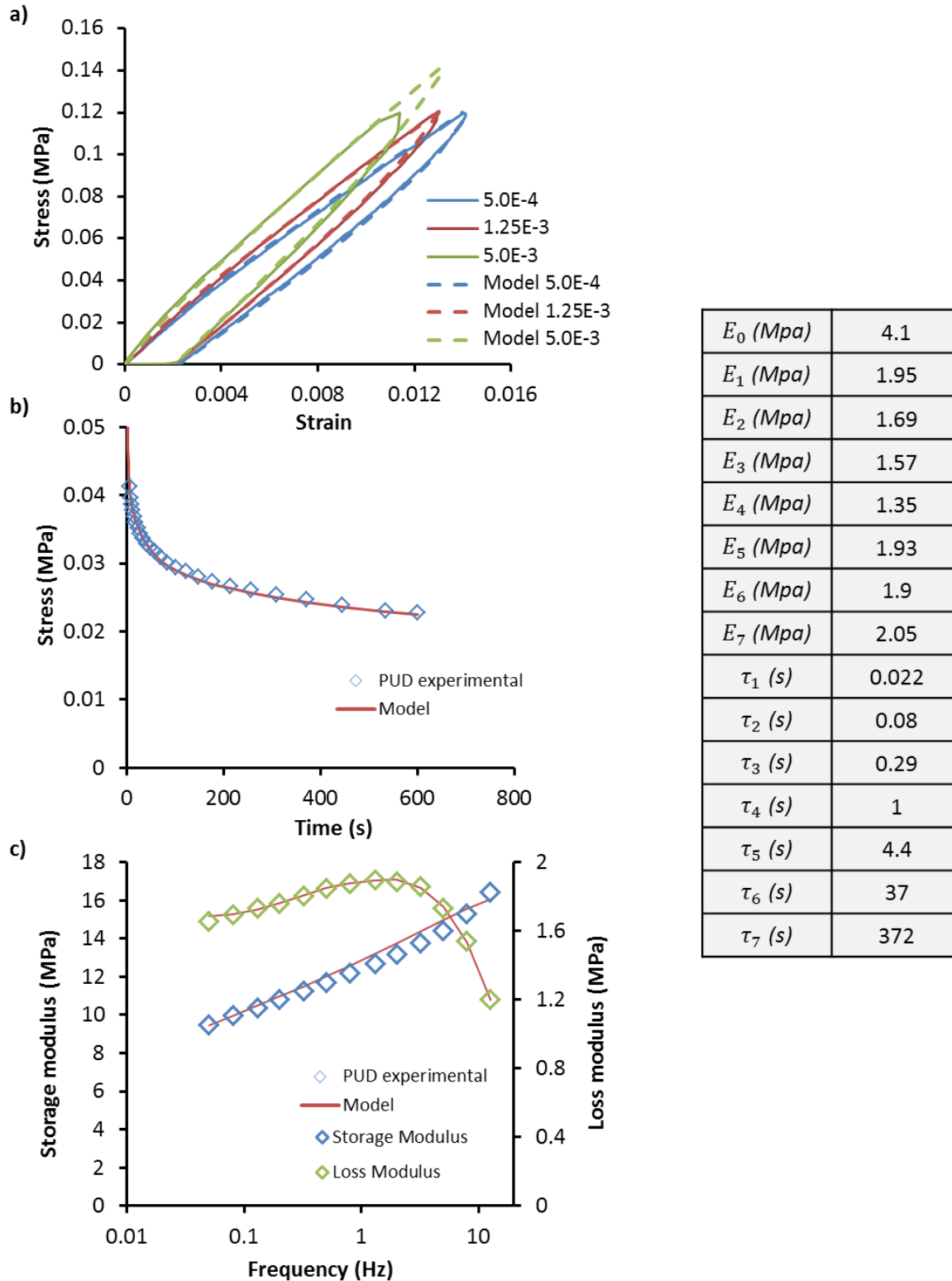


Figure 5 : a) Ajustement du modèle complet sur des essais d'élongation uniaxiale continue avec différentes vitesses de déformation. A droite se trouve les grandeurs associées au modèle. b) Ajustement du modèle complet sur un essai de relaxation de la contrainte pour une déformation constante de 0.5%. c) Ajustement du modèle complet sur un essai d'élongation uniaxiale oscillatoire pour une amplitude de 0.1%.

2.2. Ajustements réalisés sur les mousses polyuréthanes

2.2.1. Elongation uniaxiale continue

La figure 6 présente les temps caractéristiques en fonction de la fraction solide volumique obtenus pour des ajustements de l'équation 1.6 sur des mousses polyuréthanes. La figure 7 présente quant à elle les modules E_0 et E_1 associés. La répartition des temps caractéristiques ne semble pas dépendre particulièrement de la fraction solide volumique de la mousse ni du nombre de couches de bulles n . En revanche, on retrouve la dépendance des mousses à la fraction solide volumique avec une évolution de E_0 et E_1 . Si l'évolution des modules est plutôt identique, la valeur de ces modules est différente, ce qui témoigne d'un poids différent pour chacun d'eux. La valeur des modules dépend également du nombre de couches de bulles n . On retrouve là une trace l'effet du nombre de couche dans l'épaisseur déjà observé dans ce chapitre, visible plus facilement avec E_0 qu'avec E_1 où les mesures sont plus bruitées.

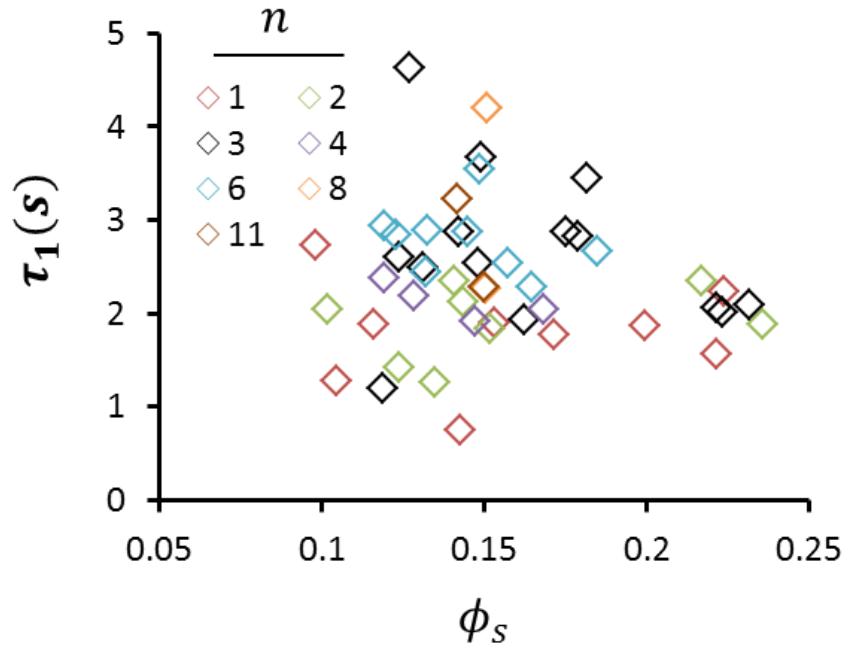


Figure 6 : Temps caractéristique τ_1 obtenus pour des ajustements sur des mousses lors d'essais en elongation uniaxiale en fonction de la fraction solide volumique. Les différents nombre de couches n au sein de la mousse sont indiqués par code couleur. La vitesse de déformation est égale à $\dot{\epsilon}_p = 1.25 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

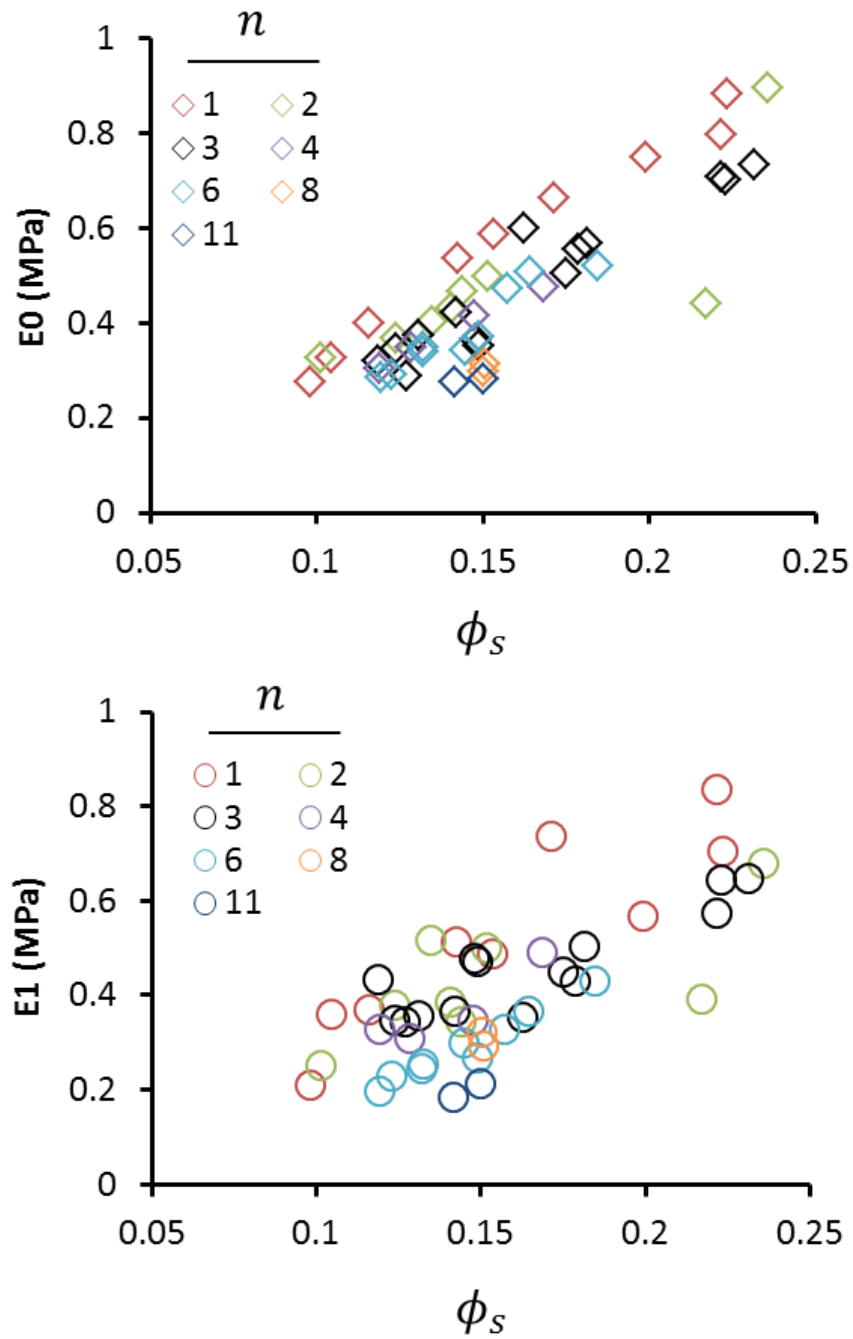


Figure 7 : Modules E_0 et E_1 obtenus pour des ajustements sur des mousses lors d'essais en élongation uniaxiale en fonction de la fraction solide volumique. Les différents nombre de couches n au sein de la mousse sont indiqués par code couleur. La vitesse de déformation est égale à $\dot{\epsilon}_p = 1.25 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

2.2.2. Relaxation de la contrainte

La figure 8 présente les modules E_0 à E_3 en fonction de la fraction solide volumique obtenus pour des ajustements de l'équation (1.8) sur des mousses ainsi que les temps caractéristiques associés. A nouveau, aucune dépendance des temps caractéristique à la fraction solide volumique n'est observée. Comme il est attendu, les modules augmentent globalement avec la fraction solide volumique malgré un bruit plus important lié à la mesure, l'ajustement ainsi qu'au plus faible nombre de points.

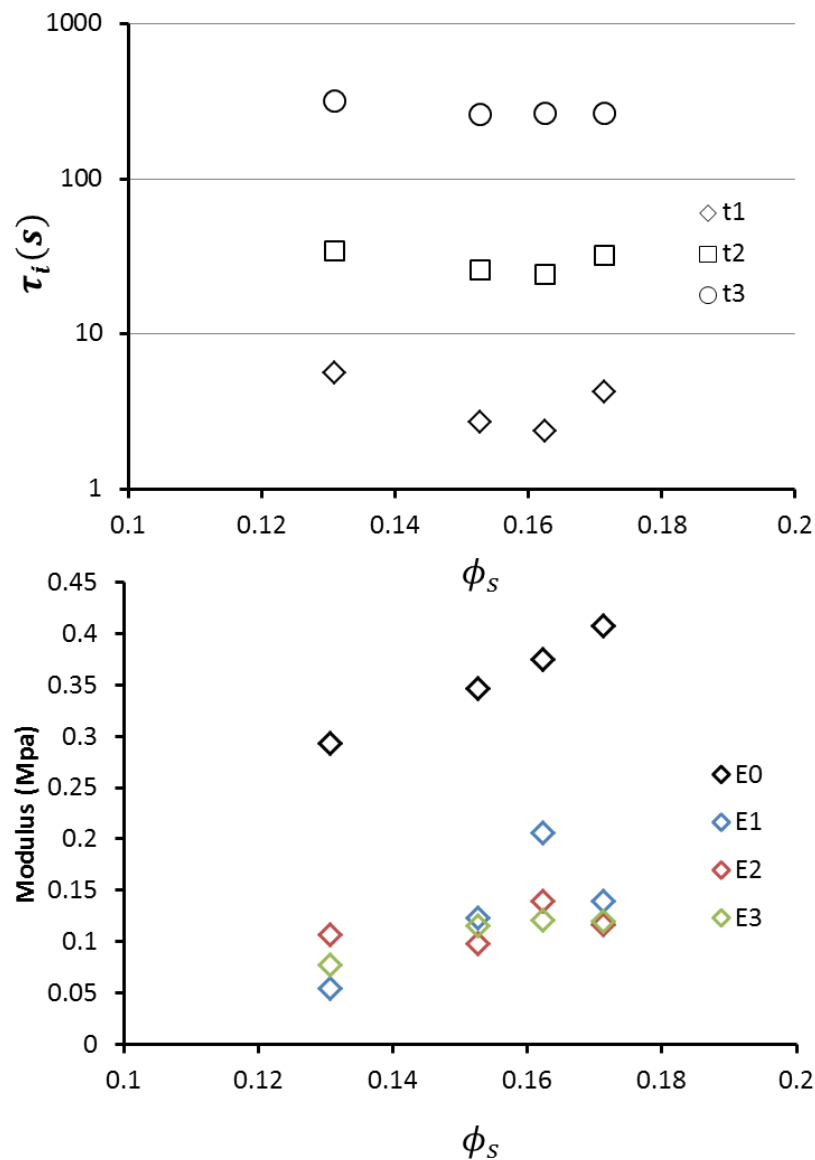


Figure 8 : Temps caractéristique τ_i et modules E_i obtenus pour des ajustements sur des mousses monodisperses avec $n = 3$ lors d'essais de relaxation de la contrainte en fonction de la fraction solide volumique. La déformation est constante et égale à 0.5%.

2.2.3. Elongation uniaxiale oscillatoire

La figure 9 présente les modules E_0 à E_4 en fonction de la fraction solide volumique obtenus pour des ajustements des équations (1.10) et (1.11) sur des mousses ainsi que les temps caractéristiques associés. Comme pour les essais de relaxation de contrainte, aucune dépendance des temps caractéristique à la fraction solide volumique n'est observée. Les modules augmentent à nouveau globalement avec la fraction solide volumique.

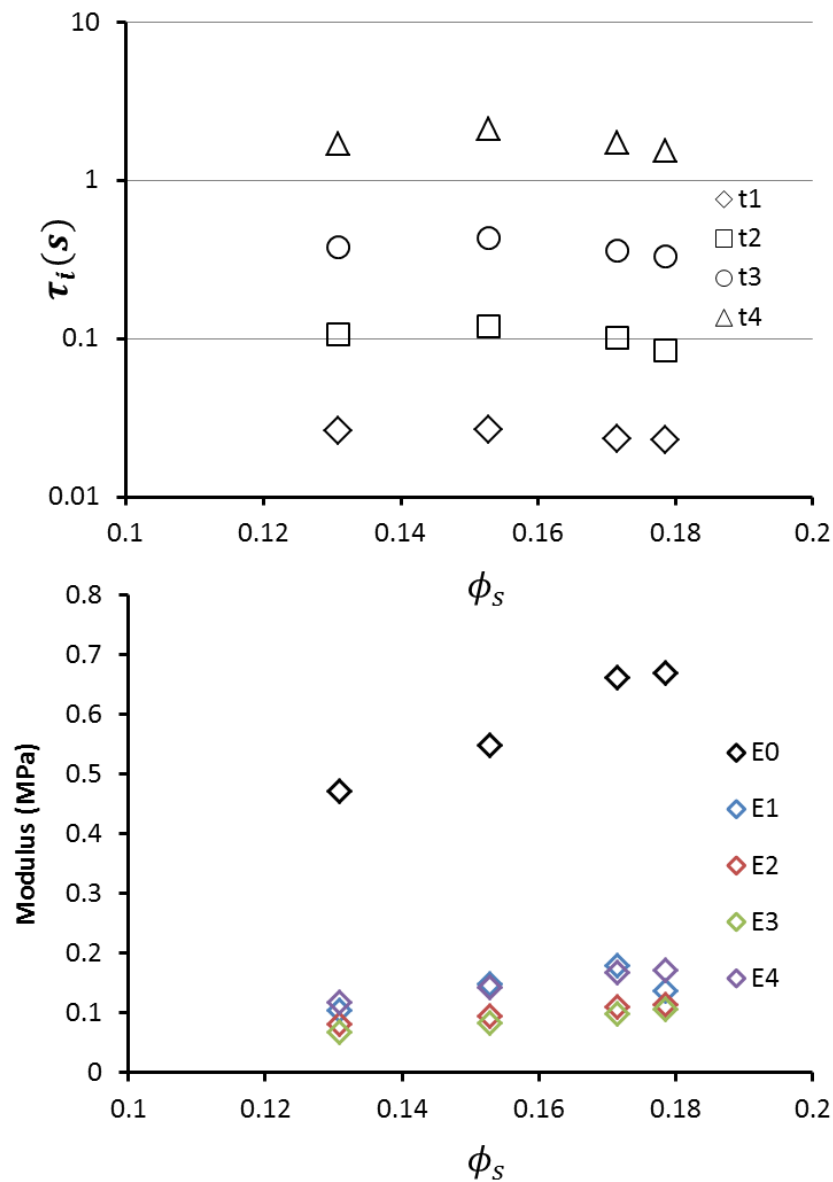


Figure 9 : Temps caractéristique τ_i et modules E_i obtenus pour des ajustements sur des mousses monodisperses avec $n = 3$ lors d'essais d'élongation uniaxiale oscillatoire en fonction de la fraction solide volumique. L'amplitude des oscillations est égale à 0.1%.

2.3. Comparaison entre la matrice et les mousses

Lorsque l'on compare les temps caractéristiques obtenus pour les mousses pour chacun des essais à ceux obtenus pour la matrice, on remarque que ceux-ci sont globalement identiques, ce qui signifie qu'aucun temps caractéristique supplémentaire n'est nécessaire pour décrire le comportement viscoélastique de la mousse depuis celui de la matrice.

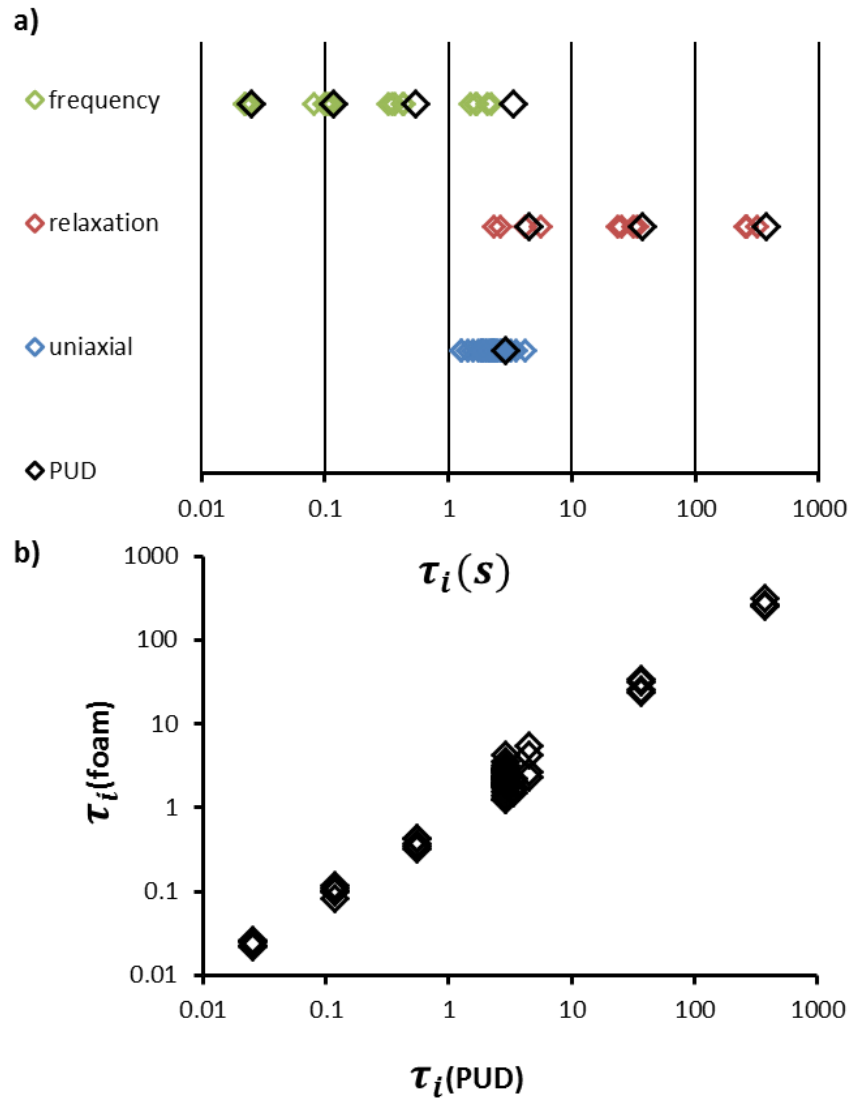


Figure 10 : a) Temps caractéristiques obtenus lors des ajustements pour la matrice (noir) et pour les mousses monodisperses avec $n = 3$ (couleur) pour les différents types d'essais. b) Comparaison directe des temps caractéristiques, temps obtenus pour la mousse en fonction des temps obtenus pour la matrice.

Il n'y a donc pas de contribution de la structure ou du gaz, par exemple, à la viscoélasticité pour les vitesses de sollicitation imposées lors des essais. En somme, la viscoélasticité de la mousse est le reflet de celle de la matrice, et il est possible de tenir compte de la viscoélasticité en adimensionnant les grandeurs mesurées par celles mesurées sur la matrice dans les mêmes conditions de sollicitations (expression (1.12)). Les grandeurs adimensionnées sont alors toutes égales pour une même fraction solide volumique comme il est possible de le voir sur la figure 11. La mesure est affranchie de l'effet de la viscoélasticité :

$$\tilde{E} = \frac{E'_{foam}(f)}{E'_{PUD}(f)} \quad (1.12)$$

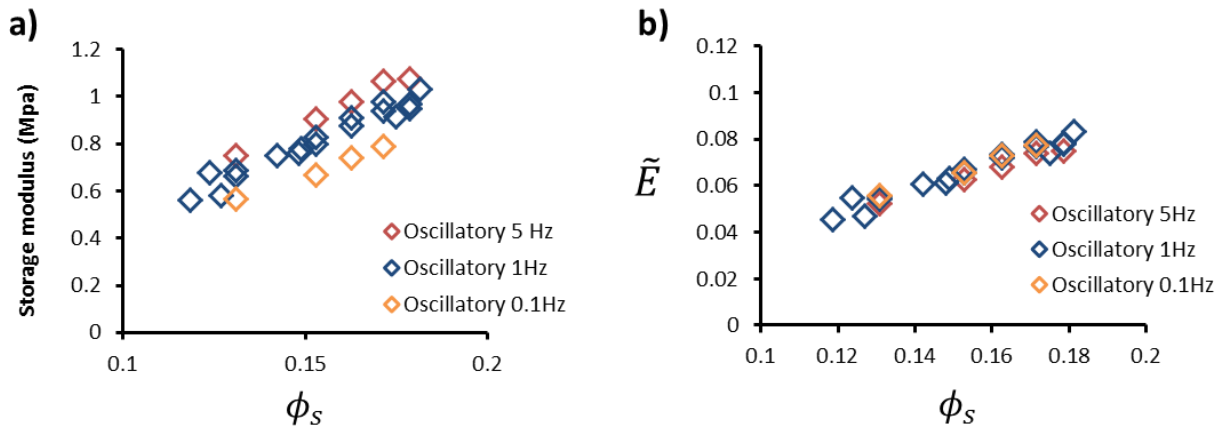


Figure 11 : a) Modules de conservation mesurés pour des mousses monodisperses avec $n = 3$ en fonction de fraction solide volumique pour différentes fréquence d'oscillation. b) Modules élastiques réduits obtenus depuis l'expression (1.12). Les différents points sont ramenés sur une seule et même courbe.

Chapitre 4 : Propriétés mécaniques des films de mousse en compression uniaxiale

1. Introduction

Viscoelastic materials such as polymeric foams are mainly used in compression for their ability to dissipate or absorb energy during mechanical damping [10], [74], [86]. They are also frequently encountered in different fields thanks to their large specific surface area, low density, and thermal/acoustic insulation properties [3], [4], [129]. In new technologies, foams are more and more likely to be used as seals in complex form [17], [130], [131], such as ribbons or surface coatings where they are subject to strong compression and shear stresses. Mechanical properties of bulk foams in compression have been the subject of numerous studies [6], [7], [9], [71], [82], [132] but the mechanics of foam ribbons/coatings have not been studied so far. In such configurations, the small number of bubbles of diameter D_b across the foam thickness (e) could induce significant effect. Indeed, such foams are expected to possess specific wall-induced morphology with respect to bulk foams. For instance, planar walls can induce layering of parietal bubbles in liquid foams (solid foams after hardening) and such order can propagate to others bubbles, depending on the bubble size distribution [126]. Monodisperse bubbles are known to exhibit crystal-like structures, whose mechanics are expected to differ from random monodisperse assemblies [137]. Note that here we don't refer to slices cut in bulk foams with a small ratio e/D_b , but instead we consider confined foams possessing parietal or free surface bubble layers, i.e. foams that have been produced specifically with a small ratio e/D_b . As far as we know, a detailed study of such effects is still lacking. In this study, we study the mechanics in compression for foam coatings, i.e. thin layers of foam covering a solid substrate, made out of polyurethane particle dispersion, with a great control of the morphology. The interstitial matrix mechanics is first investigated to take viscoelasticity and specific properties into account when exclusively looking for structural effects on foams. Foam parameters are modified thanks to our dedicated generation method and generated structures are characterized using scanning electron microscopy and X-ray tomography. Small and high compressive strains are then investigated. As it will be shown in the following, the mechanics of such confined configuration of foam is strongly dependent on their bubble size distribution. More precisely, quite monodisperse samples exhibit a much stronger elastic modulus and buckling stress as compared to polydisperse samples.

2. Materials and methods

2.1. Foam structure

The X-ray tomography was used to obtain foam skeleton from images using the image analysis commercial software Avizo. Similar algorithm can also be found in open-source software suites [138]. Foam skeleton consist of a simplified foam structure where struts are schematized by their center lines connected to nodes schematized as points. In order to reduce the noise, a 2D non-local mean filter is first applied to tomographic images, followed by a 3D unsharp masking to sharpen image contrast. We then binarize the stack of images with an interactive threshold calculated for the whole stack of images. At this stage, we can either isolate foam matrix or pores. Skeleton is obtained by considering foam matrix. We apply a holes filter to smooth the surface and limit noises creation during the skeleton algorithm applied right after. The skeleton algorithm consists of successive layer by layer erosions combined to a watershed algorithm until one pixel remains. The position of every nodes and their connectivity are then determined. Top surface can be more difficult to analyze for the skeleton algorithm, sometime leading to the creation of false nodes and struts inside the polymer phase. Surface rugosity was then slightly cut from analyzed data.

To compare our measurements on monodisperse coatings to theoretical values, in particular struts width and struts minimal section, we also generated numerical structures for various solid volume fractions using the software surface evolver. Examples of generated face centered cubic (FCC) structures are presented in the figure 1.

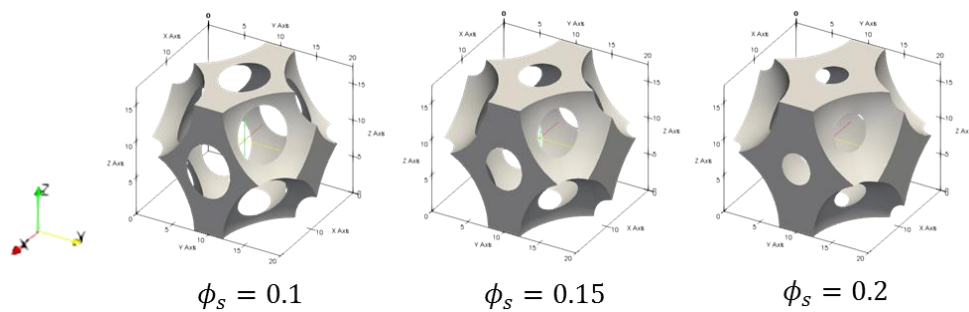


Figure 1: Numerical FCC representative cells for different solid volume fractions.

To study the polymer distribution in the generated foams, pixelation was performed from images obtained with X-ray tomography technics. We first cut the surface rugosity (i.e. parietal walls) to concentrate on the inner structure and images were processed the same way as for the bubble size measurement without the watershed step. The average grey level value of voxels included in voxels of defined size (pixels can either be cubic or with a depth equal to the thickness of the coating to investigate the distribution in the plan of the coating) is then measured to obtain pixelated images. In such image, each grey level value g_v from 0 (black) to 255 (white) corresponds to an averaged solid volume fraction value. The polymer phase is in white and corresponds to $g_v = 255$. Thus, each pixel solid volume fraction can be expressed as $w_{pixel} = 0.45g_v/255$. Using the right threshold on pixelated images, we can consider only pixels where the solid volume fraction is more important than a defined value and represent the distribution in 3D using 3D viewer plugin from ImageJ. In the following we chose $w_{pixel} > 20\%$.

2.2. Compression tests on foams

Compression tests were realized using a rheometer (Malvern kinexus pro) with force control and plane-plane geometry. Samples were placed in the geometry in such a way that the foam liner face was in full contact with the bottom plane. Strain is directly given by $\varepsilon = (e - h)/e$ where e is the foam thickness and h the gap between the two planes. Stress is given by $\sigma = F/S$ where F is the force applied by the rheometer plate and S the tested foam surface. The plate displacement velocity dh/dt was set to a constant value in such a way that the initial strain rate $\dot{\varepsilon}_0$ was equal to $1.25 \times 10^{-3} s^{-1}$ for all the samples. The compression elastic modulus was measured from the curve $\sigma - \varepsilon$ by a linear fit of the first linear increase (see figure 6 for more details).

3. Results

3.1. Foam morphology

3.1.1. Polydisperse foams

We start by presenting the results for the structure of foams made with polydisperse bubbles assemblies. 3D reconstructed tomographic side views as well as SEM images of foam coatings with different thicknesses are shown in figures 2a and 2b where one can observe strong disorder. In addition

to the wide range of bubble sizes, several bubbles and struts appear to be distorted with various lengths and orientations. One can also notice important polymer bulk volumes in some parts of the coating. A typical pore size distribution for the polydisperse foams is presented in figure 3a. As all the studied samples were characterized by a similar distribution, in the following we will use a single value for the average bubble diameter, $\bar{D}_b \approx 400 \mu\text{m}$. Note however that the bubble size spread from less than $100 \mu\text{m}$ to almost $1000 \mu\text{m}$. On figure 2, one can see that polydisperse foams are made of struts and vertex but there is no membrane (or film) separating the neighbor pores, i.e. they are open-cell foams. This can be attributed to the micrometer size of used PUD particles which are squeezed out of bubble contact areas before and during the drying process. Structural elements of the open-cell foams are important for several properties of such coatings. For example, the strut thickness controls the foam mechanics [113], whereas apertures control the foam permeability for fluid flows [127] and for acoustics [128]. As one can see on figures 3g, size distributions for aperture diameters (d_a) and strut widths (t_s) are wide, reflecting the disordered bubble packing. Figure 3b presents typical vertical profiles for the solid volume fraction. Vertical profiles were obtained by measuring the solid volume fraction $\phi_s(z)$ for each tomographic slice along the sample thickness (z dimension). One can see that the coatings don't have any significant density gradient across their thickness. In fact, the solid fraction is oscillating around the same value, showing only small shift of the average density value ϕ_s across the sample's thickness. No characteristic pattern can be identified in the curve $\phi_s(z)/\phi_s$ which again means that there is no ordered structure within those polydisperse foam coatings. One should note however that the foam walls, i.e. top and bottom surfaces, are denser than the bulk of the sample.

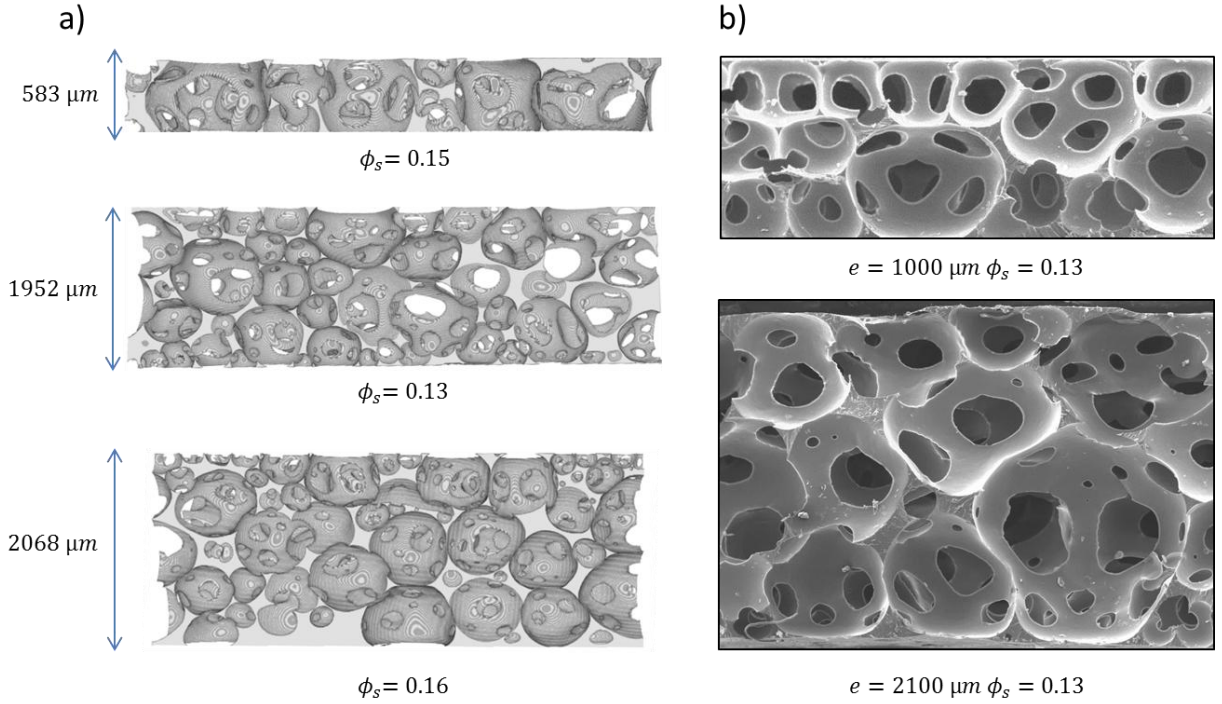


Figure 2: a) 3D side view of polydisperse foam coatings with different thicknesses ($e = 900 \mu\text{m}$, $2100 \mu\text{m}$ and $2300 \mu\text{m}$) reconstructed from images obtained with x-ray tomography (solid volume fractions ϕ_s are also indicated). Note that top and bottom surface layers have been removed in the presented pictures (see paragraph 2.4). Such removed boundary layers can be seen clearly in the SEM images (as presented in b). White areas correspond to the background of the image observed by transparency due to the small size of cut samples. b) SEM images of polydisperse foams with two different thicknesses taken from the side of the coating. The coating thickness is indicated as well as the measured solid volume fraction.

The figures 3c and 3d present an exemple of polydisperse foam skeleton. One can notice (figure 3c) the important number of different colors, indicating a large range of struts angles. Green and blues colors are the most represented, suggesting that few struts are vertical in the structure (red). One should also note the number of struts per unit volume varies significantly within the sample. The corresponding angle distribution is presented on figure 3e, showing indeed that the distribution is wide with more small angles. The figure 3f also presents the length of the skeleton segments i.e. the length between two nodes (L_{nn}) distribution. L_{nn} decreases with a comparable tendency when compared to the pore size distribution.

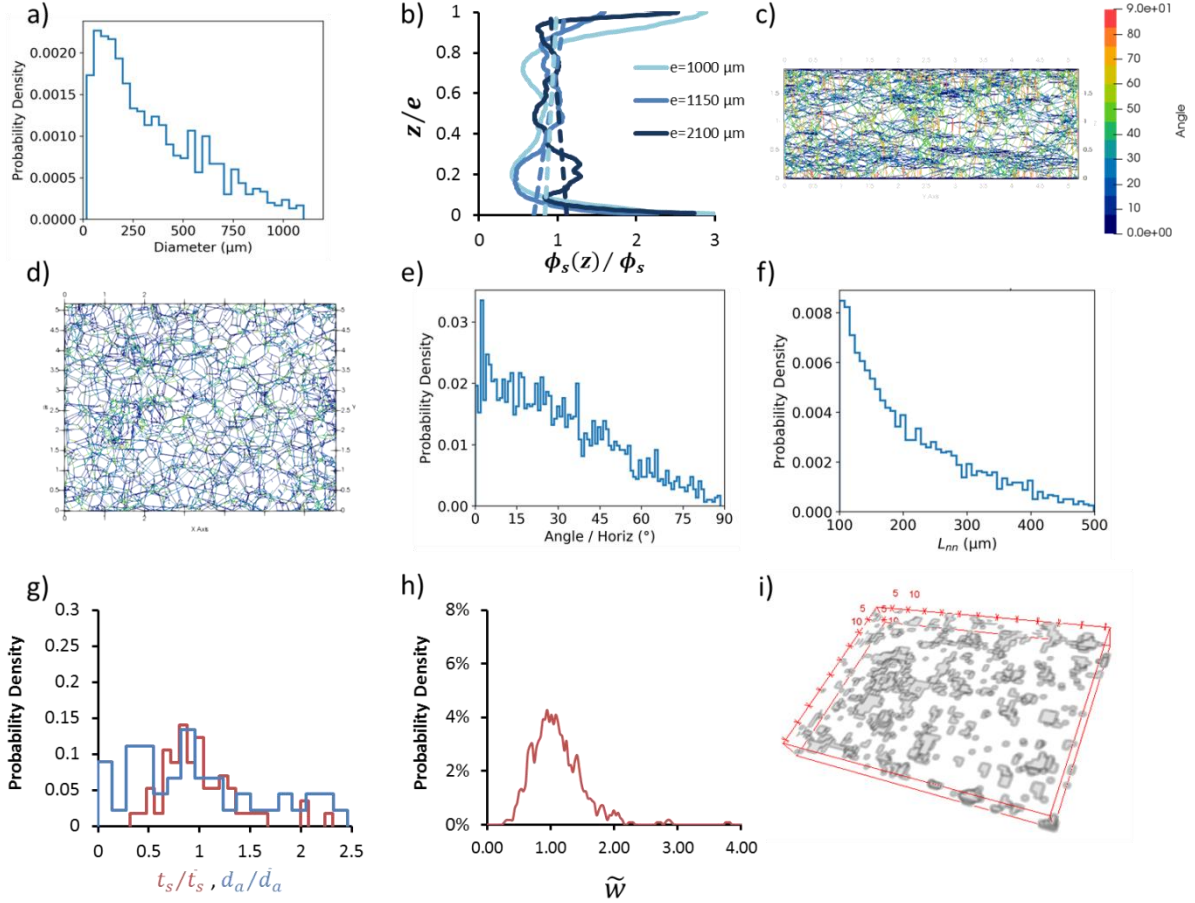


Figure 3: Morphology of polydisperse foam coatings. a) Pore size distribution for a typical sample with $\bar{D}_b = 400 \mu\text{m}$. b) Typical vertical profiles for the solid volume fraction $\phi_s(z)$ of foam coatings with various thicknesses e (as indicated) and average solid volume fractions close to $\phi_s = 0.15$. The vertical axis is shown as z/e in order to allow a clear comparison of the profiles. Dashed lines represent the average solid volume fraction gradients (a vertical line would stand for a perfectly homogeneous sample). c) Side view of the foam skeleton. Struts are represented as solid lines. The angle for each strut is indicated with the line color: red corresponds to vertical struts, dark blue corresponds to horizontal struts. d) Foam skeleton observed from the top of the coating. e) Typical strut angle distribution with respect to the horizontal plan of the coating. f) Typical distribution of strut length measured from the foam skeleton as the one presented in (d) and (e). The distribution is cut at $100 \mu\text{m}$ in order to filter noises coming from the skeletonization step, which creates artificial small segments. g) Strut width t_s and Pore aperture d_a distribution measured from SEM images (such as figure 2b). h) w_{pixel} distribution in the plan of the film obtained using pixelation process (see text for details). i) Pixelated spatial distribution of regions with solid volume fraction superior to 20% in foam with $\phi_s = 0.12$. Pixels are cubic with $100 \mu\text{m}$ edges.

Using pixelation process for a pixel with a square section and depth equal to the thickness of the film, we measured the distribution of w_{pixel} in one coating for $\phi_s = 0.12$. We recall that w_{pixel} is obtained from pixelated image grey values ($w_{\text{pixel}} = 0.45g_v/255$) and corresponds to the polymer distribution (i.e. solid volume fraction) within the plan of the coating. On the figure 3h, we present w_{pixel} for each pixel compared to the measured ϕ_s for the sample (i.e. $\tilde{w} = w_{\text{pixel}} / \phi_s$). One can see the distribution is rather large but well centered on 1 which indicates that the polymer is badly distributed in the film considering the chosen pixel width ($400 \mu\text{m}$). This can be effectively seen in the 3D representation ($\tilde{w} > 20\%$)

presented in figure 3i where irregular distribution of objects with various sizes is obtained. This inhomogeneous distribution again illustrates the disorder observed in polydisperse samples, showing local polymer concentration between various arrangements of bubbles with different diameters.

3.1.2. Monodisperse foams

We now present results for the so-called monodisperse foams, i.e foams characterized by a small pore size distribution. 3D reconstructed tomographic side views for two different thicknesses and three different solid volume fractions are presented in the figure 4a, where a clear layered and ordered structure is observed. This structure is clearly revealed by the “oscillation” pattern in the vertical profiles presented in figures 5b and 5c. This pattern is induced by the planar boundary conditions applied to the monodisperse bubble assemblies [139]. It means that the arrangement of struts and vertex is also ordered as it can be observed in figure 4 where struts are all oriented with distinct angles in a regular pattern.

A careful examination of the solid fraction pattern on figure 5b shows that each minimum corresponds to a tomographic slice passing through vertical struts, whereas each maximum corresponds to a tomographic slice passing through vertex and struts having a small inclination angle with respect to the horizontal plane. Therefore, for those monodisperse foams, the number of minima is equal to the number of bubble layers within the coating thickness, and their structure is organized into pore layers with the thickness of each layer being equal to $0.8 \times D_b$, for a total thickness $e = 0.8 \times nD_b$. The amplitude of the extrema does not evolve significantly as the number of layers increases from 3 to 6 (see figure 5c) which indicates that the order within foam coatings remains for n increasing up to 6.

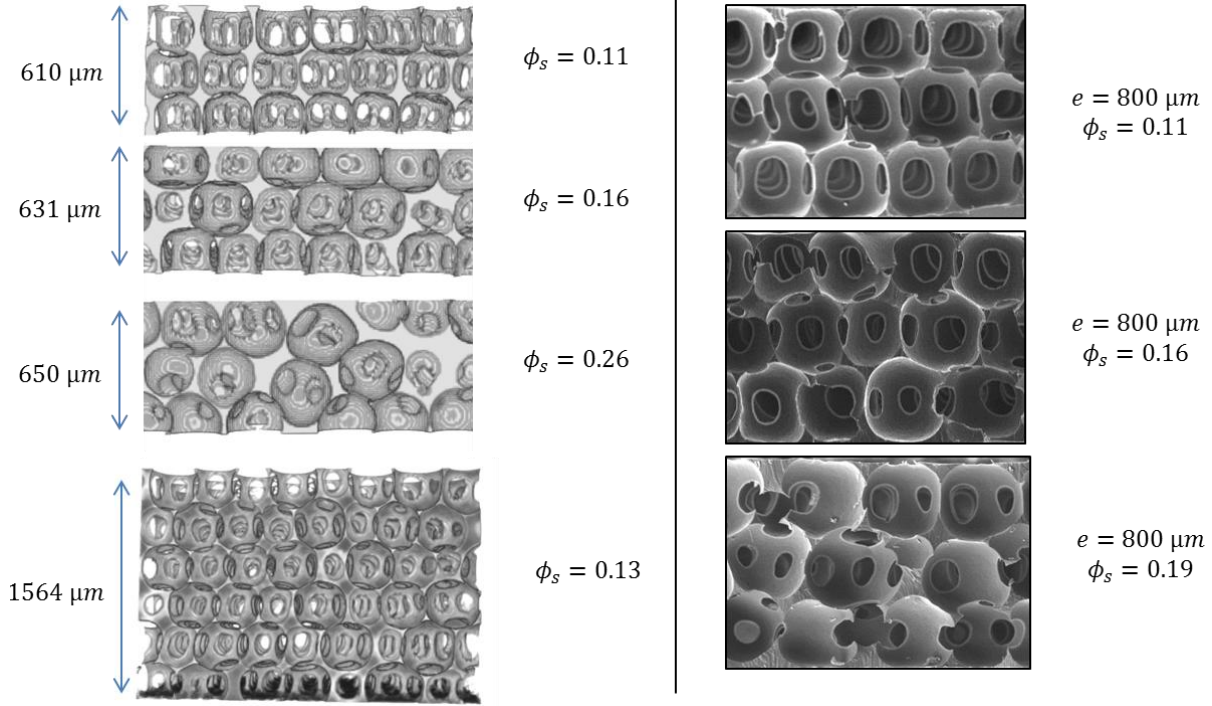


Figure 4: Left column: 3D side view of monodisperse foams with different coating thicknesses e (0.8 mm and 1.5 mm) and different solid volume fractions, reconstructed from images obtained with x-ray tomography. Note that top and bottom surface layers have been removed in the presented pictures (see paragraph 2.4). Such removed boundary layers can be seen clearly in the SEM images (right column). White elements observed are the background of the image observed by transparency due to the small size of cut samples. Right column: SEM images of monodisperse foams with three different solid volume fractions taken from the side of the coating. The measured coating thickness e and solid volume fraction ϕ_s are indicated.

The ordered structure is also easily observed from the foam skeleton in figure 5d, where each foam layer mainly consists in vertical struts (in red) connected to more horizontal struts (in blue), without any intermediate angle values. The corresponding angle distribution is presented in figure 5f, showing two distinct distributions nicely centered on 15° and 90° . Specific packing pattern is also observed when looking from the top of the sample, where the struts are shown to superpose over the full coating thickness (figure 5e). The node-to-node lengths, i.e. L_{nn} , are found to be well centered around $180 \mu\text{m}$ for both foams, with a rather narrow distribution (figure 5i). For such ordered samples, X-ray tomography allows for the minimal cross-section area S_m of the vertical struts to be measured easily. Figure 5g shows that the evolution of S_m with the solid volume fraction can be described with the power law: $S_m/D_b^2 = 0.13\phi_s^{1.24}$. Figure 5h presents the distribution of t_s and d_a for one foam sample with $n = 3$ measured from SEM images, showing narrow distributions in both cases. The increase of measured values for t_s with the solid volume fraction is presented in the inset for $n = 3$ and is found to be described by the power law: $t_s/D_b = \phi_s^{0.9}$.

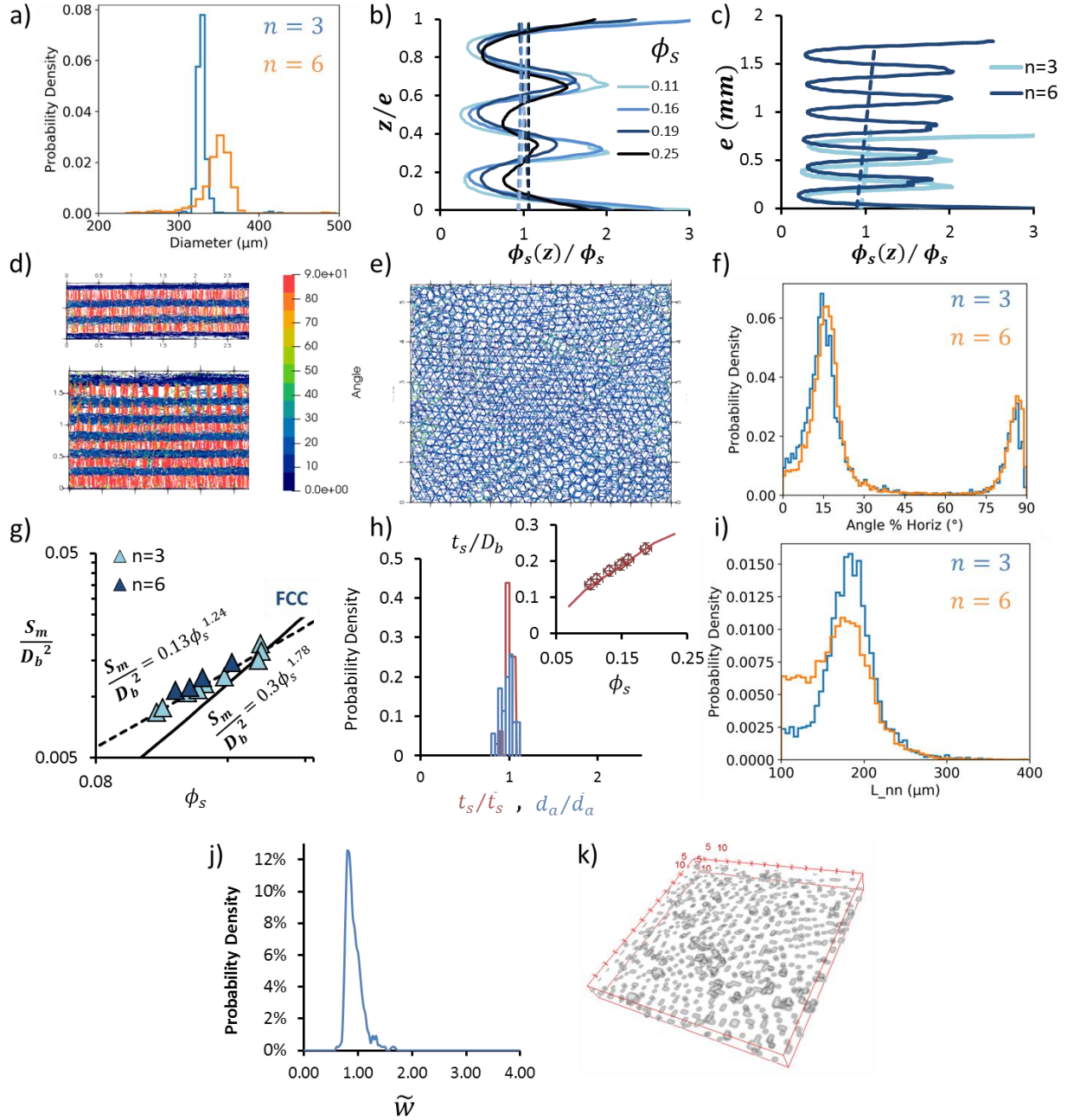


Figure 5: Morphology of monodisperse foam coatings. a) Pore diameter distribution for a number of layers $n = 3$ ($\bar{D}_b = 329 \mu\text{m}$) and $n = 6$ ($\bar{D}_b = 346 \mu\text{m}$). b) Typical vertical profiles for the solid volume fraction $\phi_s(z)$ for coatings with $n = 3$ and different values of ϕ_s ranging from 0.1 to 0.25. The vertical axis is shown as z/e in order to allow a clear comparison of the profiles. Dashed lines represent the average solid volume fraction gradients (a vertical line would stand for a perfectly homogeneous sample). c) Vertical profiles for coatings with $n = 3$ and $n = 6$ for $\phi_s \approx 0.12$. d) Side view skeleton of two foam coatings ($n = 3$ and $n = 6$). e) Skeleton observed from the top of the coating with $n = 6$. f) Strut angle distribution with respect to the horizontal plan for two coatings ($n = 3$ and $n = 6$). g) Evolution of the mean minimal section of vertical struts measured using X-ray tomography (see text for details) for $n = 3$ and $n = 6$ as a function of the solid volume fraction. Dashed line corresponds to a power law fitted to the measured values for coatings with $n = 3$. The solid line corresponds to a power law fitted to the numerical values for the FCC cell. h) Example of strut width t_s (blue) and pore aperture d_a (red) distributions measured from SEM images for

foam coating with $n = 3$. Inset: Evolution of the strut width with the solid volume fraction for coatings with $n = 3$. The red solid line corresponds to the obtained from the FCC numerical cell. i) Length between two nodes L_{nm} measured from the skeleton of monodisperse foams with $n = 3$ and $n = 6$. j) $\tilde{w}$ distribution in the plan of the film obtained using pixilation process (see text for details). Pixel depth is equal to the coating thickness and width is equal to 400 μm . k) Pixelated spatial distribution of regions with solid volume fraction superior to 20% in foam with $n = 3$ and $\phi_s = 0.12$. Pixels are cubic with 100 μm edges.

Using pixelation process for a pixel with a square section and depth equal to the thickness of the film, we measured the distribution of $\tilde{w}$ in one monodisperse coating with $n = 3$ and $\phi_s = 0.12$. On the figure 5j, one can see the distribution is rather narrow and well centered on 1 which indicates that the polymer is well distributed in the film considering the chosen pixel width (400 μm). This can be effectively seen in the 3D representation (for $\tilde{w} > 20\%$) presented in figure 5k where a regular pattern of objects made of 1 or 2 pixels is obtained. Those objects are homogeneously distributed in the plan of the film but also discretized in two parallel planes across the film thickness which corresponds to the two regions between bubble layers. This suggests that observed objects are a part of the structure elements and their homogeneous distribution again shows the ordered structure of monodisperse coatings. Other pixels with more important size were identified as the presence of grain boundaries and other packing defects such as missing bubbles. One should note there are only few of them with respect to other objects.

3.2. Foam mechanics

3.2.1. Matrix and foam viscoelasticity

On the figure 6, we present typical results obtained for the storage and loss moduli of polyurethane (PU) solid films during elongation tests. The storage modulus increases with the frequency which highlights the viscoelastic properties of the PU. A generalized Maxwell model composed of an elastic spring in parallel with n parallel Maxwell elements that consist of a pure elastic spring and a pure viscous dashpots in series was used to describe both PU and foam viscoelastic behaviors. The general equation system is given by $\sigma = \varepsilon \sum_{i=0}^n E_i - \sum_{i=1}^n E_i \varepsilon_i^v$ and $\eta_i \dot{\varepsilon}_i^v = E_i (\varepsilon - \varepsilon_i^v)$ where σ is the stress applied to the system, ε the total strain of the system, E_i are the elastic moduli for the different springs, η_i the viscosity of the dashpots and ε_i^v is the strain for each dashpot. The Maxwell model equations for the storage and loss modulus in oscillatory tension are respectively $E'(\omega) = E_0 + \sum_{i=1}^n E_i \frac{\omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2}$ and $E''(\omega) = \sum_{i=1}^n E_i \frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2}$ with $\omega = 2\pi f$ the pulsation. Using those equations, one can see on figure 6a that the model is sufficient to well describe the PU matrix viscoelasticity using 4 characteristic times for the studied frequencies. This result will be used as follows: the elastic modulus measured for foams during

compression at a deformation rate $\dot{\varepsilon}_0$ will be divided by the elastic modulus of the PU matrix measured in oscillatory elongation at a frequency that is equivalent to the corresponding strain rate $\dot{\varepsilon}_0$ i.e. $\tilde{E} = E_{foam}(\dot{\varepsilon}_0)/E'_{matrix}(\dot{\varepsilon}_0)$, where $\dot{\varepsilon}_0 = 0.004f$. Figure 6b shows that measurements performed for different strain rates $\dot{\varepsilon}_0$ collapse on a constant value when made dimensionless, which means the viscoelasticity was taken into account. In the next parts of this study we refer to reduced values for the dimensionless elastic modulus $\tilde{E}$ and the dimensionless buckling stress $\tilde{\sigma} = \sigma_{foam}(\dot{\varepsilon}_0)/E'_{matrix}(\dot{\varepsilon}_0)$ as referred in [7].

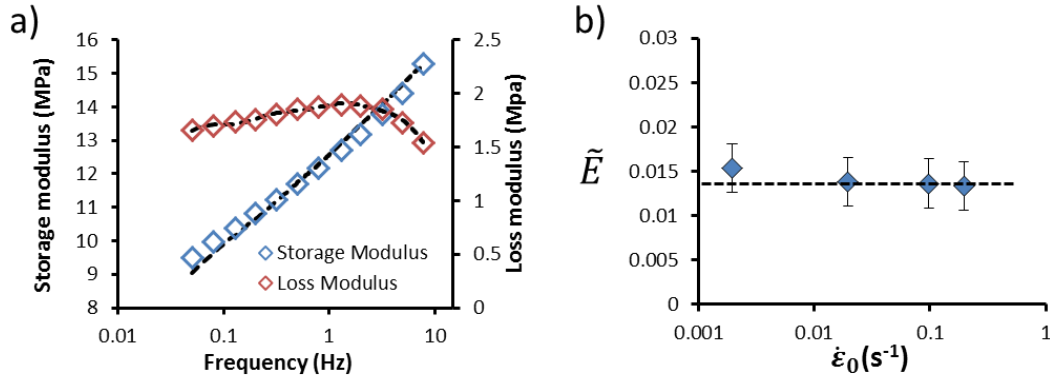


Figure 6: a) PU matrix films: Evolution of measured storage and loss moduli in elongation with the frequency showing the viscoelasticity of the PU matrix. b) PU foams: Evolution of reduced elastic modulus in compression with the initial strain rate $\dot{\varepsilon}_0$. The value is approximatively constant which means viscoelasticity is taken into account.

3.2.2. Polydisperse foams

Typical compression curves of our confined polydisperse foams are presented in the figure 7a. Three different regimes can be identified. The first one corresponds to an approximately linear increase. For bulk foams in this regime, the foam network is expected to deform elastically [7]. The elastic modulus E is measured from the slope $d\sigma/d\varepsilon$ in this regime. Then, the stress reaches a critical value marking a significant decrease of the slope $d\sigma/d\varepsilon$. This effect is usually attributed to the elastic buckling of the struts [7] and the corresponding stress (deformation) is referred to as the buckling stress σ^* (buckling deformation ε^*). When all the struts are buckled, the densification regime starts and the stress increases more drastically. Note that this regime starts for deformations that depend on the sample's density, ie. right after σ^* for dense samples, or after a transition region where the curve $\sigma(\varepsilon)$ shows a plateau or a weak increase (see figure 7a). As shown in the following, an overshoot behavior can be observed also (see figure 8b). Buckling stresses σ^* were measured from the point marking either the beginning of this

transition region (see the inset in figure 7a) or the maximum value of the overshoot on the $(\sigma - \varepsilon)$ curve.

On the black compression curve of the figure 7b, one can notice the hysteresis induced by unloading from the plateau region characterized by $\sigma > \sigma^*$. The hysteresis associated to the plateau is usually related to the struts elastic buckling. Successive loading-unloading curves with different values for the final deformation in the linear elastic region are also presented. First of all, one can check that the rest time between successive cycles is sufficient and all the loading curves are perfectly superposed, meaning that the compression is fully reversible. On the other hand, hysteresis is observed for curves but characterized $\sigma/\sigma^* > 25\%$, suggesting that the elastic strut buckling phenomenon already occurs in the linear increase regime. For that reason, the measured modulus should be referred to a *pseudo-elastic* modulus.

Values for the dimensionless elastic modulus $\tilde{E} = E/E_s$ (see paragraph 3.2.1 for more details) and the dimensionless buckling stress $\tilde{\sigma}^* = \sigma^*/E_s$ are presented as a function of the solid volume fraction ϕ_s in figures 7c and 7d respectively. Whereas both $\tilde{E}$ and $\tilde{\sigma}^*$ increase significantly with ϕ_s , the coating thickness does not have any effect on those values, which is consistent with the behavior usually observed for bulk foams ^{[4],[8]}. For example Gibson & Ashby have reported the following relationships for numerous results obtained for bulk open-cell foams:

$$\tilde{E} = C_E \phi_s^2 \quad (1.1)$$

$$\text{and } \tilde{\sigma}^* = C_\sigma \phi_s^2 \quad (1.2)$$

Where experimental values for the coefficients C_E and C_σ have been measured to be close to 1 and 0.05 respectively. Relationships 1.1 and 1.2 are plotted in figures 7b and 7c respectively, showing a significant overestimation of our data. The exponent 2 is however compatible with our data, and fitting them with such power laws provides smaller coefficient values, i.e. $C_E^{poly} = 0.18$ and $C_\sigma^{poly} = 0.023$ (see figures 7b and 7c). We stress that our measurement of σ^* differs slightly from the definition of Gibson & Ashby, who consider σ^* as marking the end of the elastic regime. Such a difference however is by far not sufficient to explain the deviations observed with expected numerical coefficients.

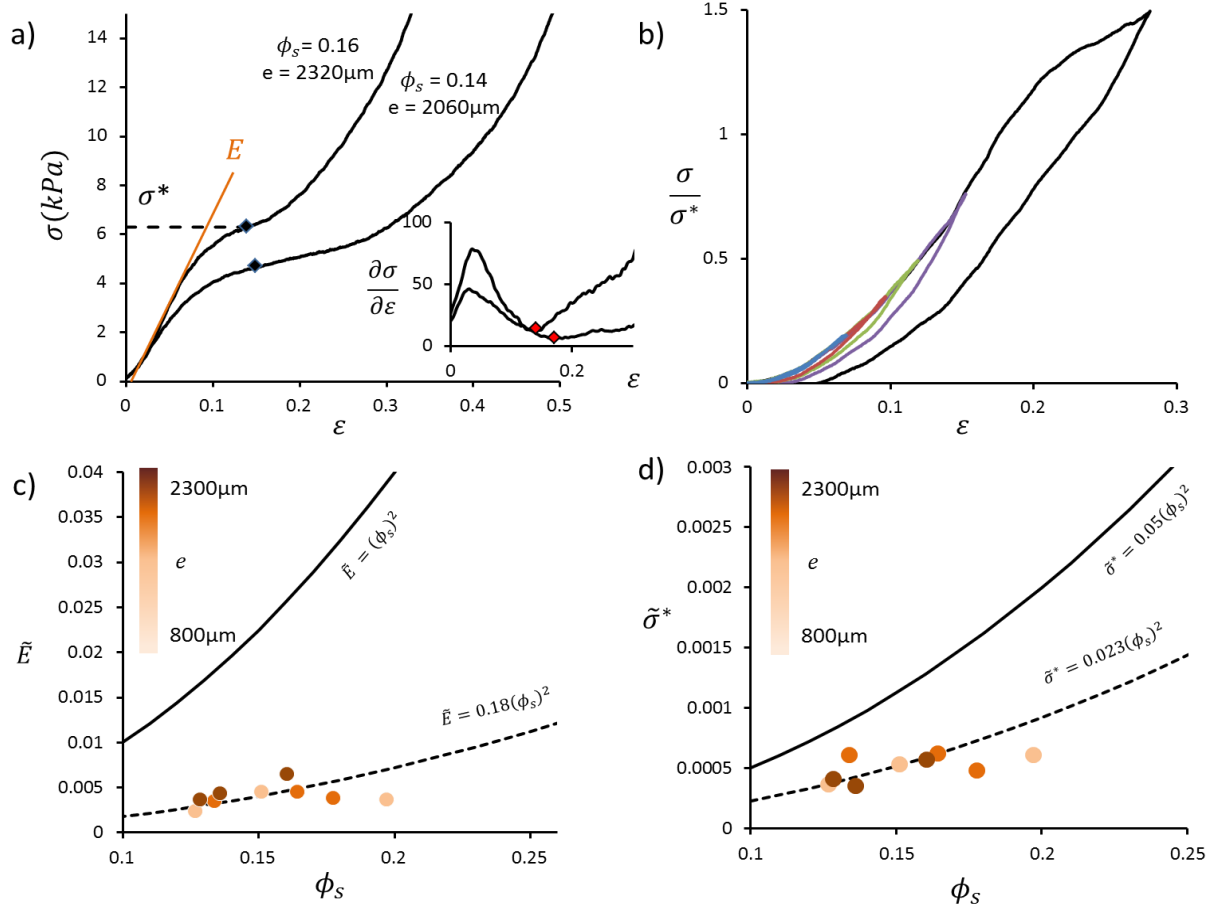


Figure 7: Mechanics of polydisperse foam coatings. a) Compression curves for two foams: measured stress as a function of the foam deformation $\varepsilon = (e - h)/e$. The two black dots represent the point marking the beginning of the transition region (see text for more details). The dashed black line indicates the value measured for σ^* and the elastic modulus E is determined from the curve slope in the linear elastic regime (orange line). Inset : Derivative of the compression curves as a function of strain. Black dots in the main figure are here represented in red and correspond to the local minimum (i.e. inflexion point of the compression curve or beginning of the transition area). b) Successive loading-unloading cycles (in color) with different maximum values of ε and separated by a rest period. c) Measured elastic modulus $\tilde{E}$ as a function of the solid volume fraction for different coatings. The thickness of each sample is indicated with a color code and range between 800 and $2300 \mu\text{m}$. The black line corresponds to the Gibson & Ashby model ($\tilde{E} = C_E \phi_s^2$) with $C_E = 1$. The dashed line is the same power law with $C_E = 0.18$ as fitting parameter to our data. d) Measured buckling stress $\tilde{\sigma}^*$ as a function of the solid volume fraction for different coatings. The black line corresponds to the Gibson & Ashby model ($\tilde{\sigma}^* = C_\sigma \phi_s^2$) with $C_\sigma = 0.05$. The dashed line is the same power law with $C_\sigma = 0.023$ as fitting parameter to our data.

3.3.2. Monodisperse foams

We follow the same approach presented above. Monodisperse samples were found to sometimes exhibit a pronounced overshoot in the curve $\sigma(\varepsilon)$. This can be seen clearly in figures 8a and 8b for coatings with $n = 2-3$ and $\phi_s \approx 0.1$. On the other hand, the overshoot behavior is not observed for coatings having $n = 5$ (figure 8c) or coatings with $\phi_s \gtrsim 0.13$. The presence of this overshoot has not a significant effect on values measured for $\tilde{E}$ and $\tilde{\sigma}^*$, which are found to collapse on single curves as illustrated on figures 8d and 8e respectively. Note that deviations can be observed for the particular case $n = 1$, which consists in a single bubble layer. We also measured $\tilde{E}$ and $\tilde{\sigma}^*$ for monodisperse coatings with different values of D_b (see figure 8g), showing that there is no effect of the bubble size.

Therefore, except the case $n = 1$, neither n (see figures 8d and 8e) nor D_b (see figures 8g) has any effect on the strength of the studied monodisperse foam coatings. Our data for $\tilde{E}$ and $\tilde{\sigma}^*$ are reasonably described by equations 1.1 and 1.2 using the following coefficients: $C_E^{mono} = 0.44$ and $C_\sigma^{mono} = 0.05$. These values are significantly larger than values obtained for polydisperse samples, i.e. $C_E^{mono} / C_E^{poly} \approx 2.5$ and $C_\sigma^{mono} / C_\sigma^{poly} \approx 2.2$. Monodisperse coatings are therefore significantly stronger than polydisperse coatings. On the other hand, fitting our data using a power laws with free exponents provides the following relationships: $\tilde{E} = 0.17(\phi_s)^{1.45}$ and $\tilde{\sigma}^* = 0.04(\phi_s)^{1.84}$. The exponent obtained for the elastic modulus is significantly smaller than the expected theoretical value. Figure 8f presents successive loading-unloading curves for a monodisperse coating. In contrast to the polydisperse sample, the linear increase regime is characterized by a reversible elastic behavior up to stress values σ/σ^* reaching 60%.

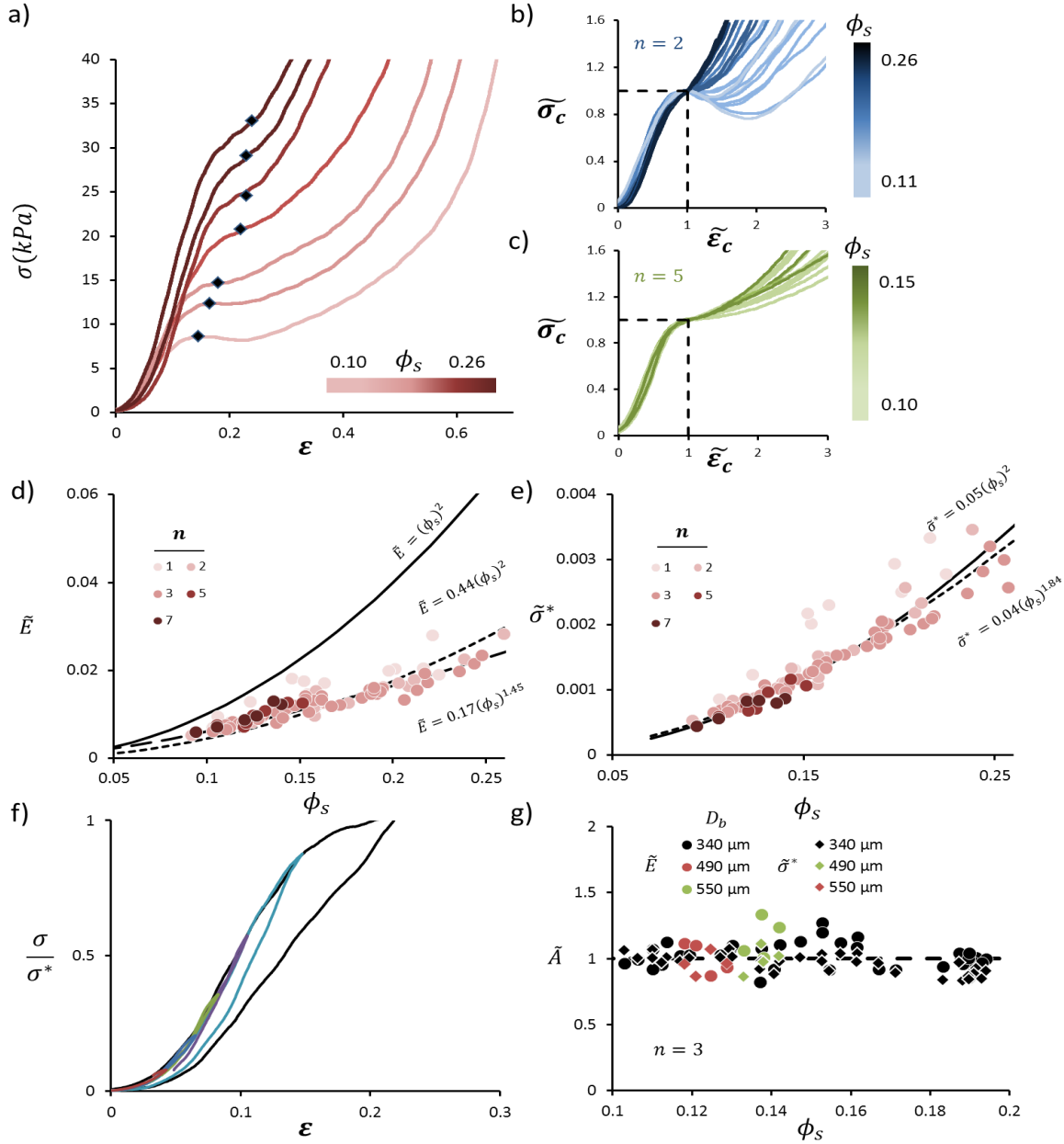


Figure 8: Mechanics of monodisperse foam coatings. a) Compression curves for foams with $n = 3$ layers, $D_b = 340 \mu\text{m}$ and different ϕ_s . Solid volume fractions are indicated with a color code. Black dots represent the beginning of the transition region or the maximum stress value for the overshoot (see text for more details). b) Compression curves for foams with $n = 2$. Black dots presented on the previous figures are all collapsed in one point using $\tilde{\sigma}_c = \sigma/\sigma^*$ and $\tilde{\epsilon}_c = \epsilon/\epsilon^*$ to better visualize the buckling region. c) Compression curves for foams with $n = 5$. d) Measured elastic modulus $\tilde{E}$ as a function of the solid volume fraction for coatings with various n from 1 to 7 indicated with a color code and $D_b = 340 \mu\text{m}$. The black line corresponds to the Gibson & Ashby model (equation 1.1). The dashed lines are power laws with different coefficients to describe our results. The first one is adjusted with free coefficient, giving $C_E = 0.44$ but the exponent of 2 was set. The second is adjusted with free coefficient and exponent, giving $C_E = 0.17$ and an exponent of 1.45. e) Measured buckling stress $\tilde{\sigma}^*$ as a function of the solid volume fraction for monodisperse foams. The black line corresponds to the Gibson & Ashby model (equation 1.2) with $C_\sigma = 0.05$. The dashed lines are power laws with different coefficients to describe our results. The first one is adjusted with free coefficient, giving $C_\sigma = 0.05$ but the exponent of 2 was set. The second is adjusted with free coefficient and exponent, giving $C_\sigma = 0.04$ and an exponent of 1.84. f) Successive compression curves (in color) realized after a rest period with different maximum values of ϵ before the unloading. g) Measured elastic modulus ($\tilde{A} = \tilde{E}/(0.17\phi_s^{1.45})$) and buckling stress ($\tilde{A} = \tilde{\sigma}^*/(0.04\phi_s^{1.84})$) compared to adjusted power laws as a function of the solid volume fraction for foams with $n = 3$ and different values of D_b .

4. Discussion

4.1. Overview of the results for compression of the foam coatings

Results presented in the previous section have revealed several significant differences between polydisperse and monodisperse samples. Monodisperse coatings are characterized by a purely elastic modulus whereas polydisperse samples exhibit a “pseudo-elastic” modulus with pronounced strut buckling effects observed in the linear increase regime. The understanding of the observed differences is the main purpose of the following discussion.

4.2. Elastic modulus of monodisperse samples

Monodisperse samples exhibit elastic properties which seem to be close to the classical behavior of bulk foams. Here we discuss a little bit further analogies and discrepancies of monodisperse foam coatings against bulk foams. Figure 8 shows that the Gibson & Ashby correlation overestimates significantly our data. This is expected to be related to the particular morphology of monodisperse samples, i.e. the size of the structural elements and their organization. Let us recall briefly the basic assumptions of the Gibson & Ashby modelling: the assumed deformation mechanism is the flexion of the foams struts of thickness t and length $\ell \propto D_b$, which leads to $\tilde{E} \sim t^4/D_b^4$. Then it is assumed that the strut's thickness is related to the solid volume fraction ϕ_s by $\phi_s \sim (t/D_b)^2$, and $\tilde{E} \sim \phi_s^2$ is obtained by combining those two relations. The cross-section area of the struts is therefore expected to vary as $S \propto t^2 \propto D_b^2 \phi_s$ and the strut width as $t \propto D_b \phi_s^{0.5}$. This behavior is in reasonable agreement with measured values for S (see figure 8g): $S \propto \phi_s^{1.24}$, but in the other hand the expected power law is not observed for t_s (see figure 8h): $t_s \propto \phi_s^{0.9}$. This discrepancy could explain the deviation observed for the power law exponent in the behavior of the elastic modulus, i.e. $\tilde{E} \sim \phi_s^{1.45}$. The elastic modulus is known to depend on the organization of the struts, which can be understood by considering the type of arrangement for the pores (see figure 9).

Referring to literature [37], [41], it is possible to identify such structural arrangement by looking at the sample's surface. It appears that bubbles are mostly arranged in FCC structure (see figure 9a and 9c), although the HCP structure is also frequently encountered (see figure 9b and 9d). We recall that FCC and HCP sphere packings both have a packing volume fraction equal 0.74 and a coordination number equal 12 (FCC and HCP differ only by the stacking sequence).

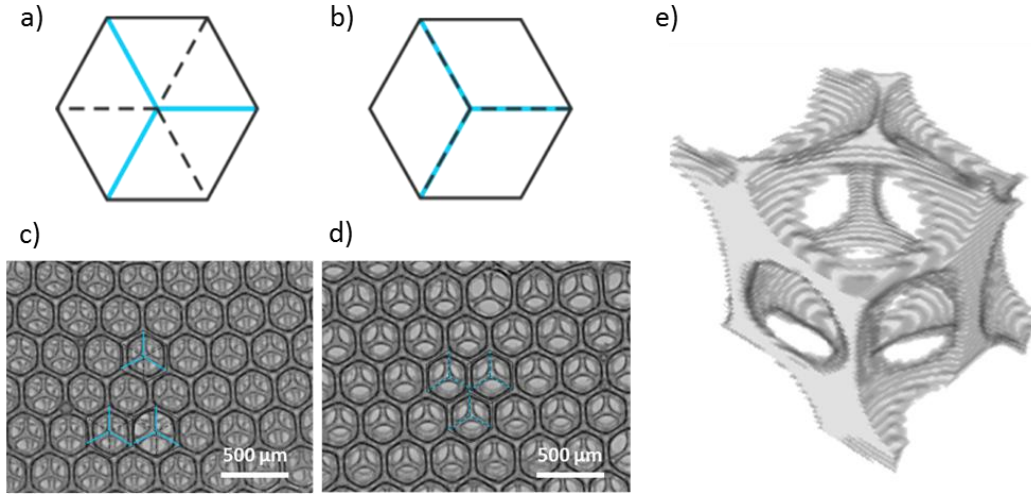


Figure 9: a) Top view schemes of FCC packing pattern. b) Top view schemes of HCP packing pattern. c) Top view of FCC packing in generated monodisperse foams obtained with optical microscopy. d) Top view of HCP packing in generated monodisperse foams obtained with optical microscopy. e) 3D reconstruction of a typical FCC cell isolated in generated monodisperse foams reconstructed using X-ray tomography images.

As an illustration we present a 3D reconstruction (figure 9e) and a numerical simulation of a typical FCC cell (figure 1). Note that there are two sizes of vertex (one type connected to four struts and another type connected to eight struts) and that each strut is always connected to one small vertex and one large vertex. Actually, the latter type of node is also illustrated in the 3D representation of the polymer distribution presented in the figure 5k and corresponds to observed objects homogeneously distributed in the region between bubble layers. The skeleton of the FCC structure (polyhedral cell) has a single characteristic length, here called L_{nn} , which is the length of every edge. For a cell volume equal to the equivalent bubble volume $V_b = \pi D_b^3/6$, $L_{nn} = 0.554D_b$. Strut width obtained from the numerical FCC cell is also found in agreement with measured strut features (figure 5g and 5h). Note that the classical Kelvin cells (CC structure) is characterized by another edge length value, i.e. $L_{nn} = 0.36D_b$, and that the HC structure has three different edge lengths (from the geometry of such a cell we obtain: $L_{nn}^{(1)} \approx 0.74D_b$, $L_{nn}^{(2)} \approx 0.55D_b$ and $L_{nn}^{(3)} \approx 0.37D_b$). Figure 5i shows that the measured L_{nn} values are in good agreement with the theoretical value for the FCC structure $0.554 \times 340 = 188 \mu\text{m}$. Strut angles (with respect to the horizontal plane) are expected to be distributed as follows: 12 struts at 90° , 12 struts at 20° . Figure 5f reveals that measured angle values are centered on 15° . This means that the corresponding struts angles are mainly distributed between 10° and 20° , or in other words, the FCC structure is distorted, presumably due to the presence of the planar boundary wall. Indeed, during the

drying step, the water content (40%) in the polyurethane dispersion as well as the water brought by the aqueous foam evaporates, leading to significant withdrawal. The withdrawal was experimentally seen to only occur along the coating thickness, resulting in a flattening of the structure. Such a deformed (flattened) structure exhibit numerous almost horizontal struts which are expected to bend easily. Indeed, an analogy can be done between the flattened structure and typical anisotropy observed in flexible polyurethane foams [75], [84], [140], [141] generated by the foaming process which leads to large difference in the mechanical properties when stress is applied in the rising direction or perpendicular to the rising direction. For instance, elastic modulus and buckling stress can be respectively 8 and 2.6 times lower perpendicular to the rising direction [7]. Here the effect could be smaller but could easily explain the differences observed with predicted values for bulk foams. In other words, the overestimation of our data by the Gibson and Ashby correlation can be attributed to the wall-induced distortion of the FCC structure.

4.3. Structure-induced foam buckling behavior

The buckling behavior of monodisperse samples was found to be in quantitative agreement with the one reported for bulk foams. This suggests that the cell distortion discussed above does not affect significantly the buckling stress. It is to say that whereas the elastic modulus is associated to the flexion of the inclined struts (those having been affected by the cell distortion), the buckling stress is associated to the vertical struts, which are presumably unaffected by the cell distortion. For monodisperse coatings, flexion vs buckling deformation processes are relatively well separated. Our results have shown that this is not the case for polydisperse samples. For the latter, strut buckling events occur during the linear increase of the compression curve, resulting in a softer structure. This behavior should be correlated with the disordered arrangement of struts within the polydisperse samples: whereas the crystal-like structure of monodisperse samples allows for the compression stress to be uniformly shared by all the vertical struts, the heterogeneous structure of polydisperse samples promotes the premature buckling of the weaker struts. Distributions of strut angles have shown that polydisperse samples are characterized by a significant amount of struts with angles within the range $0-30^\circ$, but only few struts have angles close to the direction of compression. Furthermore, the inhomogeneous distribution of the polymer observed for polydisperse (see figure 3h and 3i) contributes to generate strong withdrawal-induced stresses during the drying step on nearby area with less polymer content (typically large bubbles), sometimes leading to important struts and bubble distortion. Such distortion can contribute to observed angles distribution by preventing vertical struts in the structure but is above all responsible for the presence of pre-buckled

distorted struts. Examples of such struts can be observed on the figure 2b. In this configuration, struts are even less likely to contribute to the compression stress. This suggests that within the strut arrangement of polydisperse samples, there is a lack of vertical struts for supporting the horizontal struts.

Conclusion

In this work, we have presented results obtained for high strain compressive tests performed on foam coatings, i.e. thin foam layers counting 1-7 bubble layers. Those coatings were made by generating aqueous foam and mixing it with polyurethane particle dispersion (PUD) with a good control of the foam morphology. The interstitial matrix viscoelasticity was characterized using a generalized Maxwell model in order to discuss dimensionless elastic modulus. For monodisperse samples, the elastic modulus and the buckling stress among other parameters were found to be independent of both the pore diameter and the average number of layers across the thickness. Such effect was observed also for polydisperse samples with different thicknesses. Measured values for elastic modulus and buckling stress were found to be quantitatively smaller than predicted by Gibson & Ashby model with respect to bulk foams which was mainly attributed to the distorted FCC structure. Polydisperse coatings were also shown to exhibit smaller elastic modulus and buckling stress with respect to monodisperse coatings. Strut buckling was also shown to occur in rather unusual small strains. This difference with monodisperse coatings was attributed to the struts arrangement where struts are less likely to contribute to the compression stress because of a lack of vertical struts for supporting the horizontal ones.

Complément : Mesures complémentaires

Sur les figures 1a, 1c et 1d sont présentés les résultats pour les mesures de la déformation de flambement pour des mousses polydisperses, monodisperses et bidisperses. D'après le modèle de Gibson et Ashby, la déformation de flambement est supposée constante et égale à 0.05, or les valeurs obtenues sont croissantes avec la fraction solide volumique et à minima deux fois supérieures aux grandeurs attendues. Cette différence est attribuée à la méthode de mesure.

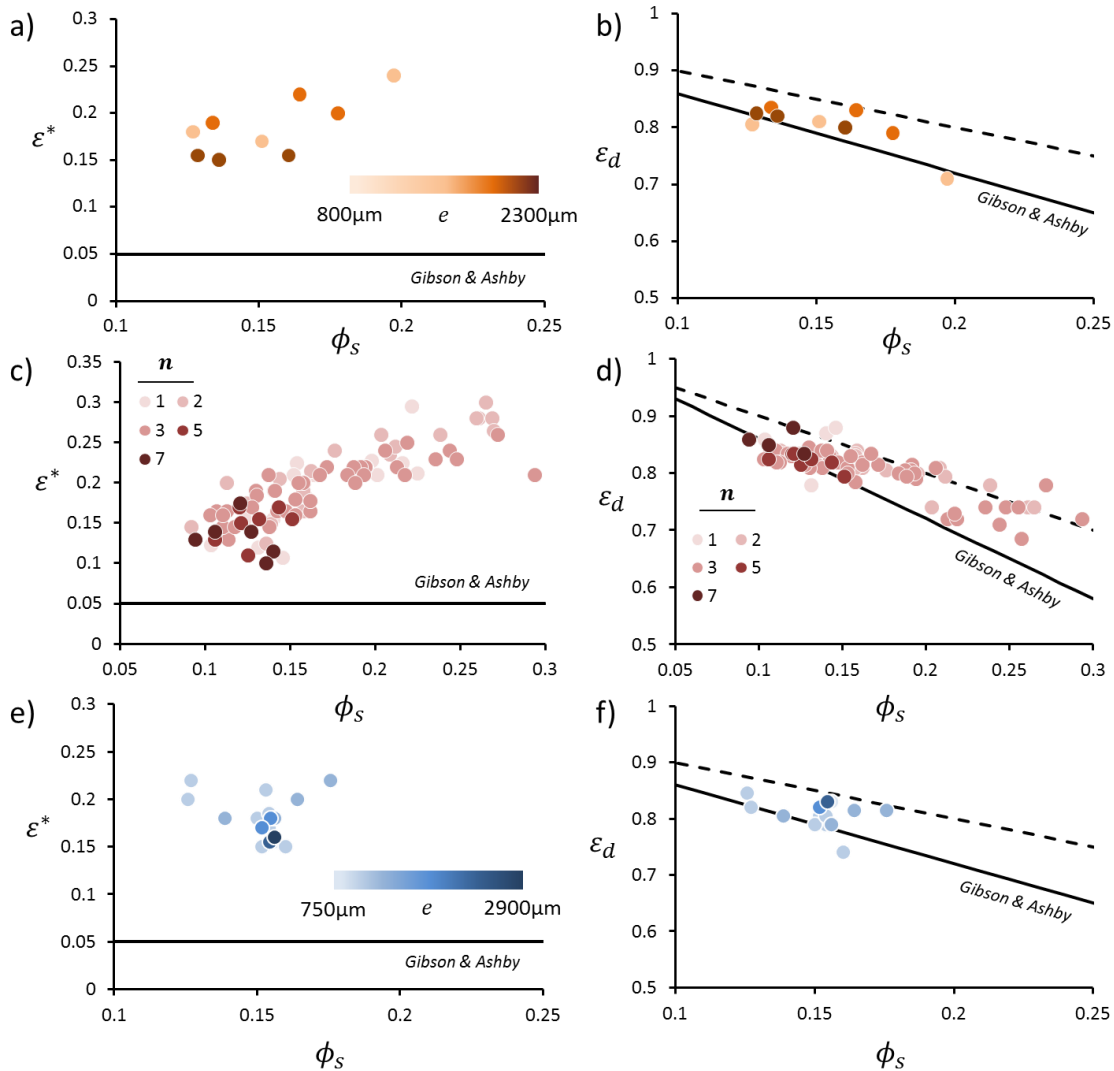


Figure 1 : a, c et e) Déformations de flambement en fonction de la fraction solide volumique respectivement pour les échantillons polydisperses, monodisperses et bidisperses. Les épaisseurs des différents échantillons sont indiquées par un code couleur. La valeur théorique de sortie du régime linéaire donnée par Gibson & Ashby est indiquée par le trait noir continu. b, d et f) Déformation de densification en fonction de la fraction solide volumique respectivement pour les échantillons polydisperses, monodisperses et bidisperses. La droite noire continue correspond au comportement donné par Gibson & Ashby $\varepsilon_d = 1 - 1,4\phi_s$. La droite noire en pointillé correspond à la limite théorique de la déformation de densification $\varepsilon_l = 1 - \phi_s$. Les épaisseurs des différents échantillons sont indiquées par un code couleur.

Nous avons mesuré la déformation de flambement comme étant la déformation correspondante à la contrainte de flambement. Gibson et Ashby ont quant à eux mesuré la déformation à la sortie du régime élastique linéaire, ce qui est tout à fait différent. De plus, nos échantillons présentent une rugosité de surface loin d'être négligeable à l'échelle du film, ce qui entraîne l'existence d'une région de mise en contact sur une plage de déformation de plusieurs pourcents. Dans cette région, la pente du module élastique évolue jusqu'à sa valeur finale où toute la surface considérée est entrée en contact avec le rhéomètre. Enfin, pour les échantillons présentant une fraction solide volumique plus élevée, la pente après flambement est plus importante, ce qui tend à augmenter la valeur mesurée avec notre méthode car la détermination du point d'inflexion est moins évidente. En tenant compte de ces différences, les déformations de flambement que nous mesurerions seraient en réalité assez proche des grandeurs attendues. Il est toutefois important de noter qu'il ne semble pas y avoir de différences entre les distributions de tailles de bulles ni d'effet de l'épaisseur (ou du nombre de couche pour les échantillons monodisperses). La valeur mesurée dépend donc principalement de la détermination du point d'inflexion, comme pour la contrainte de flambement. Suivant les échantillons, l'incertitude relative sur cette mesure peut atteindre les 20%, notamment aux plus hautes fractions solides volumiques.

La figure 1 présente également les résultats obtenus pour la déformation de densification. D'après Gibson et Ashby, cette déformation de densification diminue avec l'augmentation de la fraction solide volumique et l'on observe généralement que $\varepsilon_d = 1 - 1,4\phi_s$. Nous avons également présenté la limite théorique pour la déformation de densification avec $\varepsilon_l = 1 - \phi_s$. Les résultats obtenus sont très cohérents entre les différentes séries et sont proches des grandeurs attendues. Néanmoins, nous n'avons généralement pas déformé les échantillons jusqu'à densification complète pour ne pas les abîmer inutilement, aussi, les déformations de densification présentées sont extrapolées en superposant le début des régimes de densification (après plateau) à l'aide d'un coefficient, ce qui explique le bruit présent sur nos mesures. Puisque la contrainte maximale lors des essais de compression est la même pour chaque échantillon, les échantillons avec une fraction solide volumique plus grande ne présentent pas autant d'information que les autres une fois dans le régime de densification. Nous observons naturellement un bruit plus important pour ces derniers car il devient plus difficile de les superposer rigoureusement.

Complément : Pixellisation, influence de la taille du voxel

La pixellisation consiste à moyenner la valeur des niveaux de gris des voxels inclus au sein d'un voxel de taille définie. En outre, suivant les dimensions du voxel, cela permet de moyenner le signal et de s'intéresser à une échelle mésoscopique située entre la structure fine de la mousse et l'échantillon dans son ensemble. Notamment, on peut ainsi étudier la distribution moyenne de la matière au sein d'un échantillon et s'intéresser plus particulièrement aux inhomogénéités. Nous avons ici procédé de deux manières. La première approche consiste à utiliser un voxel cubique qui permet de sonder la distribution de la matière à la fois dans le plan du film mais aussi dans l'épaisseur. Cette technique nous permet notamment de visualiser en 3D les répartitions moyennes de matière. En seuillant à nouveau les images obtenues, on peut ainsi cartographier des zones présentant des fractions solides volumiques supérieures ou inférieures à une valeur définies. La seconde approche consiste à prendre pour profondeur du voxel l'épaisseur de l'échantillon, ce qui revient à moyenner un peu plus et à s'intéresser à la distribution de la matière dans le plan du film. La première variable à définir quelle que soit l'approche est donc la dimension à donner au voxel. Si celle-ci est trop petite, on va récupérer des éléments proches de la structure de la mousse. C'est typiquement le cas pour une taille de voxel inférieure à la centaine de microns (voir figure 7). Le signal sera alors impacté par un important nombre de voxel au sein de la matière et surtout beaucoup d'autres au sein du gaz. A l'inverse, une taille trop importante peut trop moyenner l'information recherchée. La figure 7 présente l'effet de la variation de taille du voxel sur l'image originale pour les deux approches. On y vérifie clairement que le moyennage est plus important dans le cas d'un voxel dont la profondeur est celle de l'épaisseur du film car les niveaux de gris sont plus homogènes. On comprend également qu'une taille de voxel trop importante moyenne considérablement l'information. Ces observations sont corroborées par les effets observés sur les distributions du retrait du polymère sur la figure 8. Nous rappelons que les niveaux de gris obtenus g_v correspondent à une densité de matière, pouvant être reliée au taux de retrait pour chaque voxel avec $w_{pixel} = 0.45g_v$. Le taux de retrait réduit est obtenu en divisant la valeur par le taux de retrait moyen de l'échantillon relativement à sa fraction solide volumique (i.e. $\tilde{w} = w_{pixel} / \bar{w}_{foam}(\phi_S)$). Avec l'approche par voxel cubique et si la taille de voxel est faible, ces derniers sont nombreux à être compris dans la phase gaz, ce qui explique le grand nombre de faible taux de retrait. A l'inverse, lorsque la taille de voxel est plus grande que la taille de bulle, on moyenne suffisamment l'information et le taux de retrait est plus piqué. La figure 9 présente l'effet de la dimension du voxel sur la cartographie 3D des taux de retraits supérieurs à 20%. A nouveau,

on constate qu'en moyennant suffisamment l'information, on fait facilement ressortir l'homogénéité d'un échantillon monodisperse comparé à un échantillon polydisperse (figure 9c et 9d). Contrairement à l'approche par voxel cubique, on constate qu'avec l'approche sur l'intégralité de l'épaisseur, la taille de voxel a très rapidement un effet limité (voir figure 8b). Cette constatation ne se limite d'ailleurs pas qu'aux échantillons monodisperses. C'est également le cas pour les autres distributions tant que la taille de voxel n'est pas trop grande (auquel cas une distribution piquée est obtenue). Particulièrement, seule cette approche permet de comparer les différents échantillons bidisperse (fins et épais) sans que la dimension du voxel par rapport aux différentes tailles de bulles ne rentre en jeu (voir figure 10). En effet, peu importe la dimension du voxel, l'approche par voxel cubique ne nous permet pas de différencier clairement un échantillon bidisperse fin d'un échantillon bidisperse épais avec une unique taille de voxel.

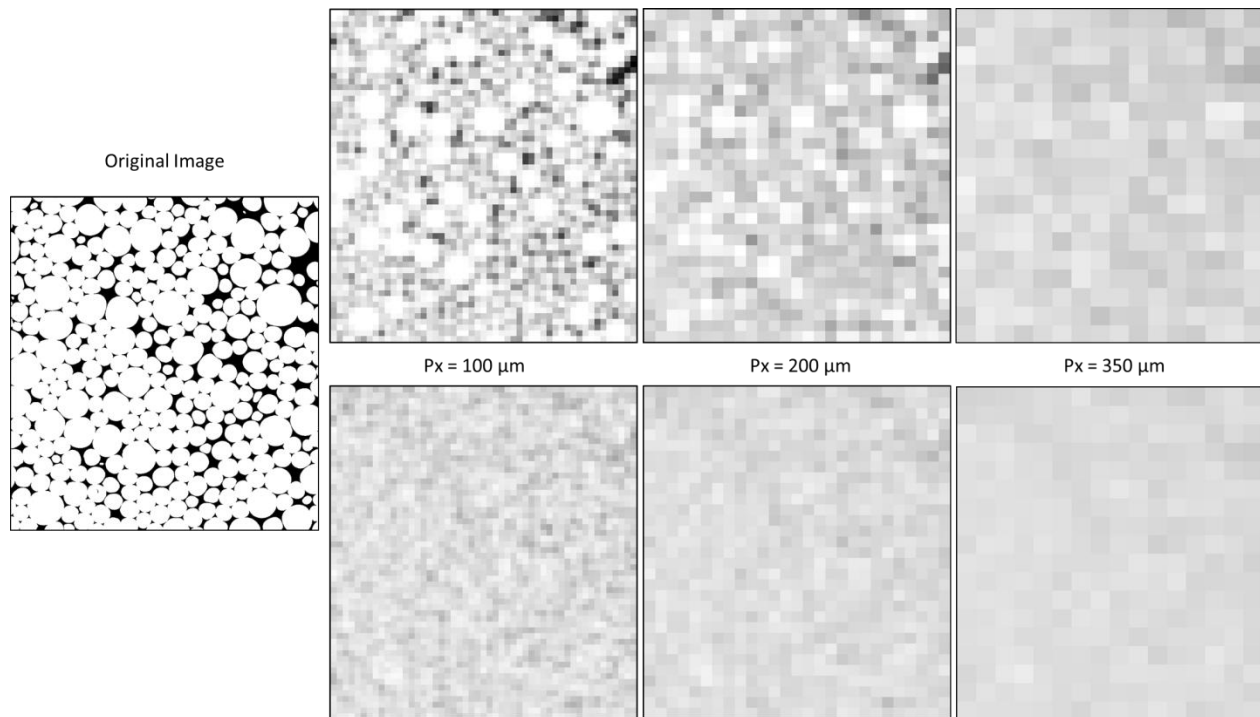


Figure 7 : Images obtenues pour la pixellisation cubique (*haut*) et sur la hauteur complète (*bas*) pour différentes tailles de voxels.

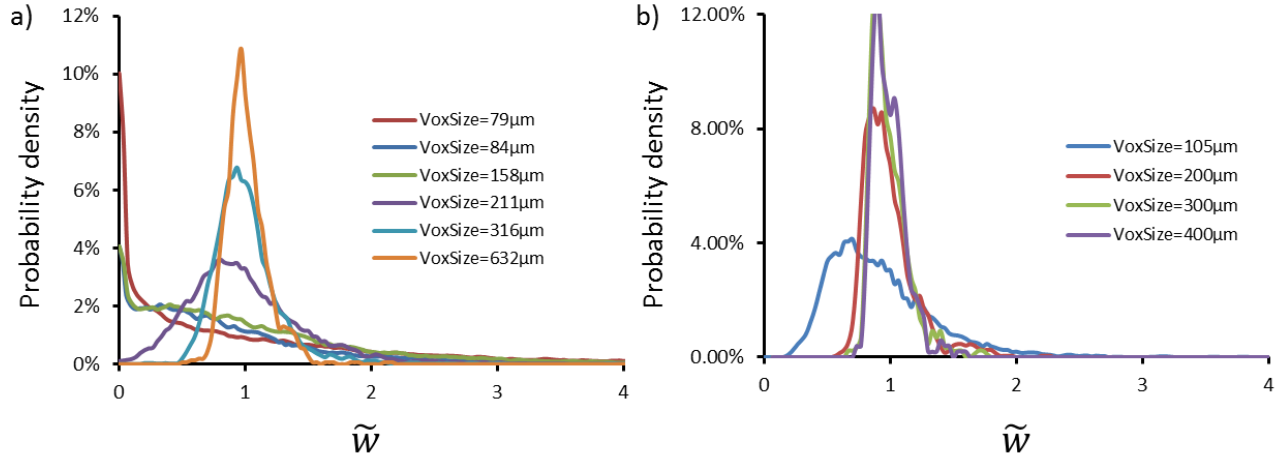


Figure 8 : Influence de la dimension du voxel sur l'évaluation de la fraction solide moyenne au sein d'un échantillon monodisperse avec $n = 3$ couches de bulles et $\phi_S = 0,12$ pour a) l'approche par voxel cubiques et b) l'approche par voxel dont la profondeur est égale à l'épaisseur de l'échantillon. Les dimensions du voxel sont indiquées par un code couleur.

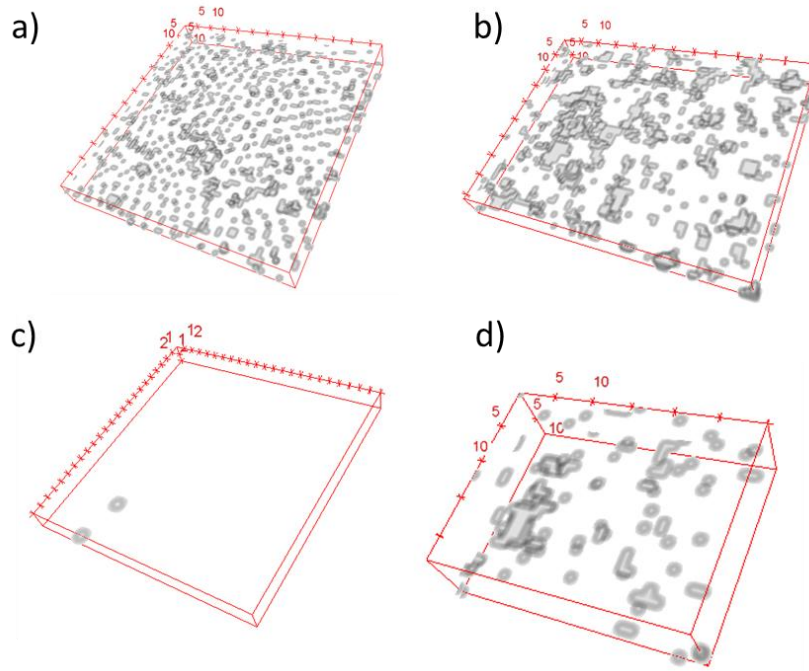


Figure 9 : a) Distribution spatiale des voxels de fractions volumiques solides supérieures à 20% pour un échantillon monodisperse avec $n = 3$ couches, $D_b = 340 \mu m$ et $\phi_S = 0,12$. Les dimensions du voxel cubique sont de $100 \mu m$. b) Distribution spatiale des voxels de fractions volumiques solides supérieures à 20% pour un échantillon polydisperse avec $e = 2 mm$ et $\phi_S = 0,12$. $\bar{D}_b = 400 \mu m$. Les dimensions du voxel cubique sont de $100 \mu m$. c) Distribution de l'échantillon a) avec une taille de voxel de $220 \mu m$. d) Distribution de l'échantillon b) avec une taille de voxel de $220 \mu m$.

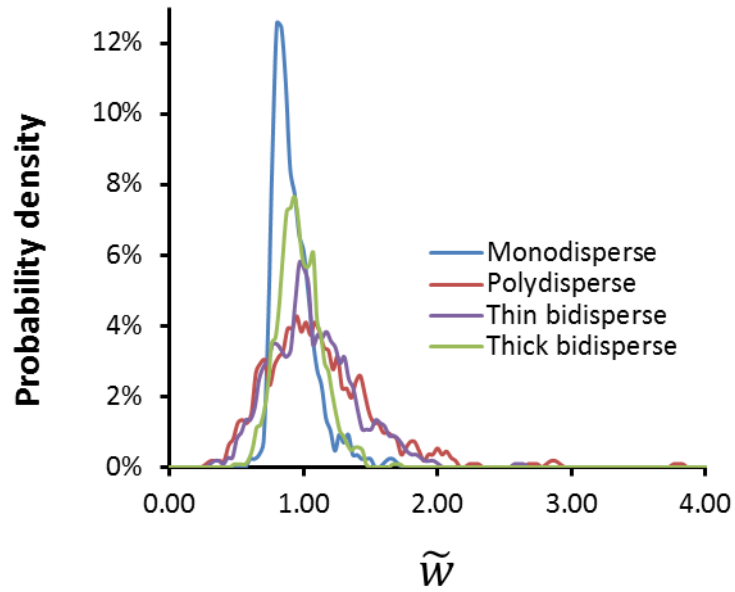


Figure 10 : Distribution de la fraction volumique solide au sein de l'échantillon par approche sur l'intégralité de l'épaisseur pour des échantillons monodisperses ($n = 3, D_b = 340 \mu\text{m}$ et $\phi_S = 0,12$), polydisperses ($e = 2 \text{ mm}$, $\bar{D}_b = 400 \mu\text{m}$, et $\phi_S = 0,12$), bidisperses grande épaisseur ($e = 2,4 \text{ mm}$, $\bar{D}_b = 360 \mu\text{m}$ et $\phi_S = 0,14$) et bidisperse faible épaisseur ($e = 750 \mu\text{m}$, $\bar{D}_b = 360 \mu\text{m}$ et $\phi_S = 0,12$).

Complément : Mousses bidisperses

1. Generation

In the generation process, a second glass column can be used in parallel to generate bidisperse foam by mixing two monodisperse foams after the generation. When generating bidisperse foams, the two precursor foams are mixed using dedicated co-flow geometry and the ratio of foam flows rates is tuned in order to set the proportions of mixed bubbles within the final coating. In this study, we generated bidisperse foams by mixing equal volumes of 340 μm and 580 μm monodisperse foams.

2. Bidisperse foam coatings morphology

In figures 1 and 2 we present results for the bidisperse foams. 3D reconstructed tomographic side views as well as SEM images of foam coatings with different thicknesses are shown in figures 1a and 1b: one can see struts and apertures of various sizes, like for polydisperse samples. Typical pore size distributions are presented in figure 2a. As all the studied samples were characterized by a relatively similar distribution, in the following we will use a single value for the average bubble diameter in number, $\bar{D}_b \approx 360 \mu\text{m}$. The figure 2b presents typical vertical profiles for the solid volume fraction along sample's thickness, showing that the coatings don't have any significant density gradient across their thickness. The variation of $\phi_s(z)/\phi_s$ is interesting: it shows obvious disorder compared to monodisperse foams but still presents characteristic oscillations reminding the layered structure of the latter. One should note again that the foam walls are denser with respect to the sample bulk. Figures 2c, 2d and 2e present typical bidisperse foam skeletons (thin and thick samples). The observed struts structure appears to be close to the skeleton of polydisperse samples discussed above. Besides, the thin bidisperse coating exhibits lines of weakly inclined struts (in blue on figure 8c), which is reminiscent of the structure of monodisperse samples. As such a structure is not observed for the thick sample, it is expected to be induced by the walls, whose effects are stronger for thin samples. When looking from the side, one can assess visible difference of struts organization, with much more intermediate angles (30° to 60°) for thick bidisperse coatings with respect to thin one. This statement is though not visible on the strut angles distribution in figure 2f. Results for the strut angles distribution (figure 2f) and the node-to-node length (figure 2i) are similar to results obtained for polydisperse samples. Results for strut widths (figure 2g) as well as for aperture diameters (figure 2h) show narrower distributions than polydisperse foams. No

differences were observed so far between thick and thin bidisperse coatings but the appearance of skeletons. However, when taking a look at the result of pixelation process for a pixel with a square section and depth equal to the thickness of the film, one can see the distribution of $\tilde{w}$ is rather large for thin bidisperse sample but narrow for thick one for the chosen pixel width (400 μm).

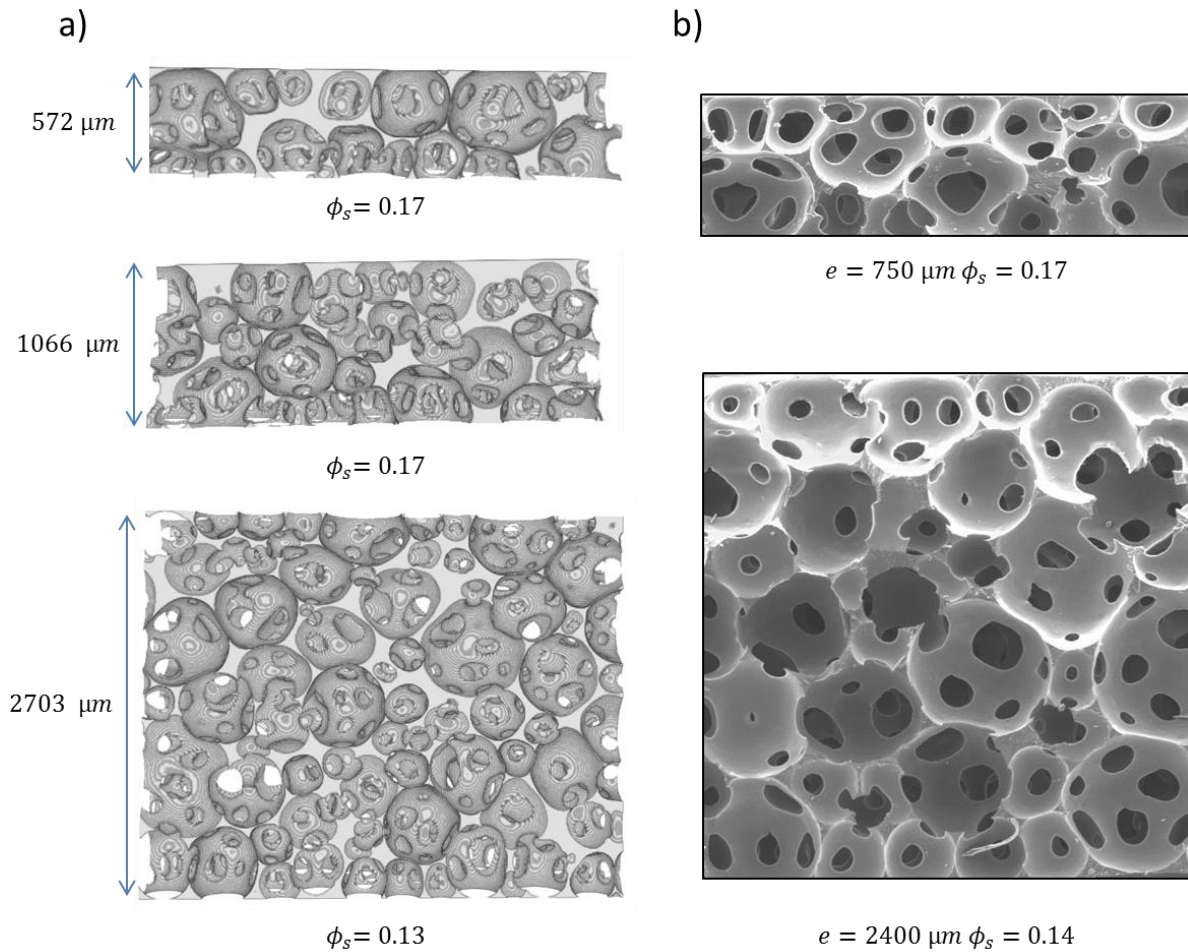


Figure 1: a) 3D side view of bidisperse foam coatings with different thicknesses (0.75 mm, 1.2 mm and 2.9 mm) and different solid volume fractions reconstructed from images obtained with x-ray tomography. Note that top and bottom surface layers have been removed in the presented pictures (see paragraph 2.4) so the real observed thicknesses are also indicated. Such removed boundary layers can be seen clearly in the SEM images (as presented in b). White areas correspond to the background of the image observed by transparency due to the small size of cut samples. b) SEM images of Bidisperse foams with two different thicknesses taken from the side of the coating. The exact thickness is indicated under the image as well as the measured solid volume fraction.

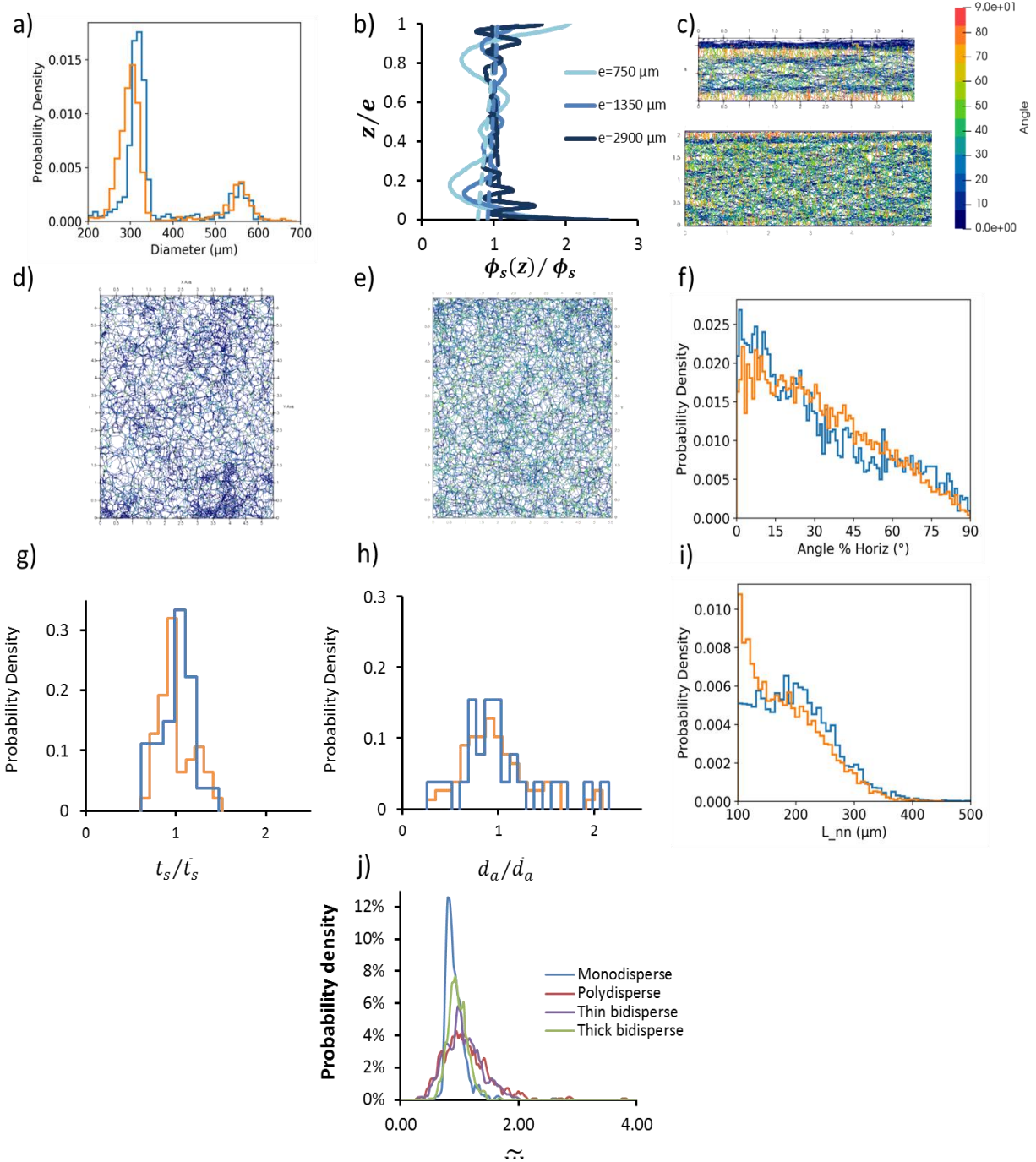


Figure 2: Morphology of bidisperse foam coatings. a) Pore size distribution for typical coatings with $\bar{D}_b = 360 \mu\text{m}$. Thin coating is presented in blue and thick coating in orange. b) Typical vertical profiles for the solid volume fraction $\phi_s(z)$ of foam coatings with various thicknesses e ranging from 750 μm to 2900 μm indicated by the different colors and average solid volume fractions close to $\phi_s = 0.15$. The vertical axis is shown as z/e in order to allow a clear comparison of the profiles. Dashed lines represent the average solid volume fraction gradients (a vertical line would stand for a perfectly homogeneous sample). c) Side view skeleton of thin and thick coatings ($e = 750 \mu\text{m}$ and $e = 2400 \mu\text{m}$). d) Thin foam skeleton observed from the top of the coating. e) Thick foam skeleton observed from the top of the coating. f) Strut angle distribution with respect to the horizontal plan of the coating for thin and thick foams. g) Strut width t_s distribution for thin and thick coatings measured from SEM images presented in the figure 7b. h) Pore aperture distribution for foams measured from SEM images presented in the figure 7b. i) Length between

two nodes L_{nm} measured from the skeleton of thin and thick coatings. j) w_{pixel} distribution in the plan of the film obtained using pixelation process for different pore size distributions.

3. Bidisperse foams mechanics

We proceed the same way as for monodisperse and polydisperse foams, presented in this chapter, with bidisperse samples (see figure 3). We recall that Gibson & Ashby have reported the following relationships for numerous results obtained for bulk open-cell foams:

$$\tilde{E} = C_E \phi_s^2 \quad (1.1)$$

$$\text{and } \tilde{\sigma}^* = C_\sigma \phi_s^2 \quad (1.2)$$

The average evolutions for $\tilde{E}$ and $\tilde{\sigma}^*$ presented in figures 3d and 3e are reasonably described by equations 1.1 and 1.2 with coefficients $C_E^{bidis} = 0.41$ and $C_\sigma^{bidis} = 0.05$, which is very close to coefficients obtained for monodisperse coatings. One can see however that the data are more scattered. Looking carefully at those deviations reveals that here the coating thickness as an influence on the mechanics: thick coatings are stronger than thin coatings. This behavior contrasts with results obtained for both polydisperse and monodisperse coatings. In figure 3b and 3c, we noticed that loading-unloading curves reveal the presence of a hysteresis depending on the coating thickness. In short, for thin bidisperse foams loading-unloading curves are comparable to curves of polydisperse coatings, i.e. hysteresis is observed for $\sigma/\sigma^* > 25\%$, while thick bidisperse foam curves are comparable to curves of monodisperse coatings, i.e. there is no hysteresis for $\sigma/\sigma^* < 50\%$.

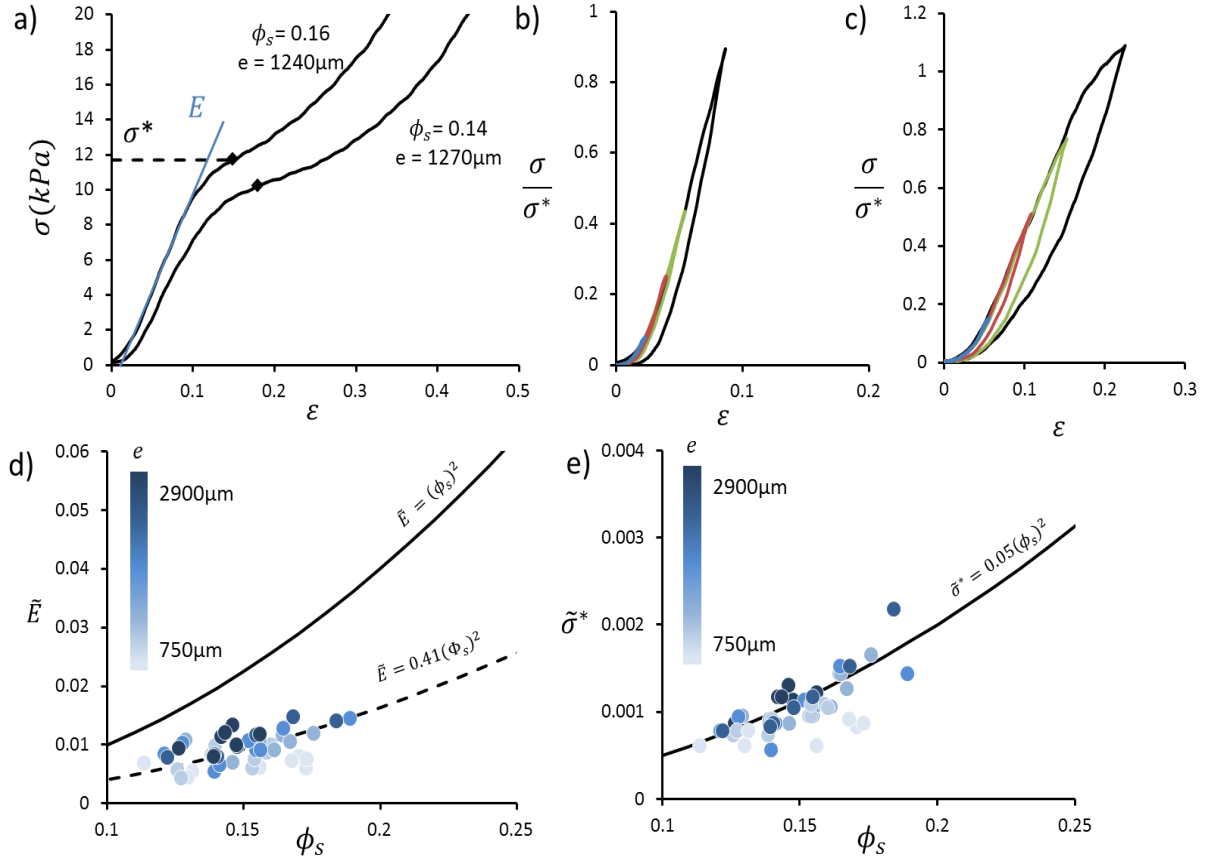


Figure 3: Mechanics of bidisperse foam coatings. a) Compression curves for two foams with the same thickness and two different solid volume fraction given next to associated curve. The two black dots represent the point marking the beginning of the transition region. b) Successive compression curves realized after a rest period with different maximum values of ε before the unloading for thick coatings with $e = 2400\mu\text{m}$. c) Successive compression curves realized after a rest period with different maximum values of ε before the unloading for thin coatings with $e = 800\mu\text{m}$. d) Measured elastic modulus $\tilde{E}$ as a function of the solid volume fraction for different coatings. The thickness of each sample is indicated with a color code and range between 750 and $2900\mu\text{m}$. The black line corresponds to the Gibson & Ashby model (equation 1.1) with $C_E = 1$. The dashed line is a power law with $C_E = 0.41$ adjusted in our data to illustrate the noise in our measurements. e) Measured buckling stress $\tilde{\sigma}^*$ as a function of the solid volume fraction for polydisperse foams. The black line corresponds to the Gibson & Ashby model (equation 1.2) with $C_\sigma = 0.05$.

4. Elements of discussion

Depending on coating thickness, the behavior of bidisperse samples approaches either monodisperse or polydisperse behaviors. This is summarized in figure 4 where we propose to plot all the moduli and buckling stresses as a function of the coating thickness to pore size ratio, i.e. $e/\bar{D}_b$. The strength of bidisperse coatings is close to the strength of polydisperse samples for $e/\bar{D}_b \approx 2$, then it is more than doubled and becomes close to the strength of monodisperse samples as $e/\bar{D}_b$ increases and reaches $e/\bar{D}_b \approx 5$.

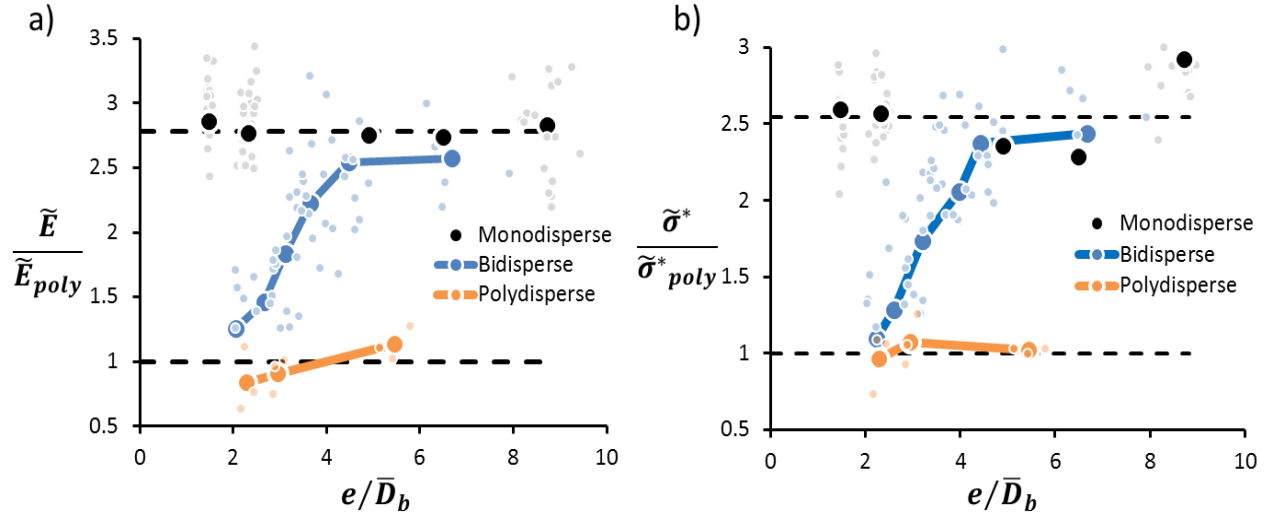


Figure 4: a) Elastic modulus as a function of the number of pore across the thickness ($e/\bar{D}_b$) measured for monodisperse, bidisperse and polydisperse foams divided by the measured values for polydisperse foams at the corresponding ϕ_s . Small light points are experimental measurements and big points represent averaged values. Bottom black dashed lines is a guide for the eye for the reference mean value, top black dashed line is the mean value measured for monodisperse. b) Buckling strain as a function of the number of pore across the thickness ($e/\bar{D}_b$) measured for monodisperse, bidisperse and polydisperse foams divided by the measured values for polydisperse foams at the corresponding ϕ_s .

We recall that the polydisperse results were attributed to the heterogeneous structure that promotes the premature buckling of the weaker struts when the thickness is rather low (i.e. for confined foams). Such behavior is in good agreement with the distributions of strut angles that have shown polydisperse samples to be characterized by a significant amount of struts with angles within the range $0-30^\circ$, but only few struts have angles close to the direction of compression. For thin bidisperse samples, the same observation is made with the strut angles but also with buckling occurring in the linear increase of the compression curve. This suggests a similar origin for the low mechanics compared to monodisperse foams.

Now we focus on thick bidisperse samples where no buckling occurs during the linear increase of compression curves. Since the mechanics is close to the monodisperse one, it suggests that the increase of the thickness led to morphological changes in strut arrangement. However, when looking for the strut angles distribution, there is actually no difference at this stage between thick and thin samples. When taking a look to foam skeleton from the side, we noticed a different aspect, with heterogeneous distribution for thin bidisperse foams and a more homogeneous one for thick bidisperse foams. This suggests that when considering the whole distribution in the sample we miss critical information. Considering more localized angle measurements would maybe give additional details about the different samples but remains to be done. Such a difference would be in good agreement with already observed

distributions of the polymer inside the plan of the film, where the thick foam distribution is similar to monodisperse foam and the thin one to polydisperse foam (see figure j).

Finally, the observed evolution of the morphology with the ratio between the bubble size and the thickness for bidisperse foams also suggests that if the thickness is sufficiently increased for our tested polydisperse pore size distribution (i.e. the ratio $e/\bar{D}_b$ is sufficiently increased), polydisperse samples would probably exhibit a similar transition since their mechanics is expected to correspond to the Gibson & Ashby model.

Conclusion et perspectives :

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'élasticité de films fins de mousses afin de caractériser les effets du faible nombre de bulle dans l'épaisseur sur le lien complexe liant la structure aux propriétés mécaniques. Pour cela, nous avons tout d'abord développé une technique de génération nous permettant la production de films moussés à partir d'une dispersion de particules de polyuréthane avec un fin contrôle de leur morphologie (Taille de bulles et distributions, fraction volumique solide et épaisseur). En parallèle, nous avons caractérisé la matrice polyuréthane utilisée afin de nous affranchir de ses propriétés intrinsèques, comme sa viscoélasticité ou sa densité, et ce pour travailler sur les mousses avec des grandeurs qui ne dépendent plus que de leur structure. A cette occasion, nous avons constaté que la viscoélasticité des mousses reflétait uniquement celle de la matrice pour les vitesses de déformations mises en jeu.

En elongation uniaxiale, nous avons observé que les valeurs du module élastique ainsi que de la contrainte de rupture sont étroitement dépendantes du ratio entre la taille moyenne des bulles et l'épaisseur du film, indépendamment des distributions de taille. Cet effet est attribué à la structure particulière des films où les surfaces pariétales présentent une concentration plus grande de matière en comparaison avec la mousse de bulk. Pour un nombre de bulle dans l'épaisseur faible, il est ainsi possible de doubler la valeur du module élastique et de la contrainte de rupture par rapport à des mousses en volume. Lorsque le nombre de bulle dans l'épaisseur augmente, cet effet s'estompe rapidement, ce qui différencie grandement ces films des mousses usuelles.

En compression, nous avons constaté un effet de la distribution des tailles de bulles. Pour les mousses monodisperses, l'organisation de la structure, tout comme les valeurs du module élastique et de la contrainte de flambement ne dépendent ni de la taille de bulle, ni du nombre de bulles dans l'épaisseur. De façon générale, le module élastique mesuré est quantitativement en deçà des grandeurs prévues par pour des mousses de volume, ce que nous avons imputé à un effet du confinement de la structure. Celle-ci s'organise en effet comme un CFC déformé, ce qui tend à réduire ses propriétés élastiques par rapport à la structure initiale. Lorsque la distribution est polydisperse, le module élastique et la contrainte de flambement mesurés sont apparus plus faibles que ceux mesurés pour les mousses monodisperses. Il a également été constaté que des mécanismes de flambement élastiques étaient mis en jeu dans le régime élastique linéaire. La différence entre les deux types de mousses s'avère alors dépendre de l'arrangement des bords de Plateau qui contribuent de manière différente à la mécanique du système.

Dans les deux cas, le confinement à une faible épaisseur couplé à des phénomènes de retrait a contribué une modification de la morphologie des films par comparaison avec des mousses de volume.

Les travaux présentés fournissent une première approche de l'élasticité des films de mousses qu'il serait intéressante de poursuivre. Les perspectives sont nombreuses. Si nos observations ont montré un lien complexe entre les propriétés mécaniques des films de mousses et une structure fortement affectée par le confinement à une faible épaisseur, nous n'avons sondé qu'une partie des paramètres.

Des premiers résultats ont été présentés pour les mousses bidisperses et semblent indiquer une évolution morphologique suivant le nombre moyen de bulle dans l'épaisseur. Des analyses plus locales de la distribution des angles des bords de Plateau au sein de la structure précisera si ce paramètre est critique pour la mécanique de ces systèmes et permet d'expliquer la transition. Pour le moment, la distribution globale de ces angles ne le permet pas.

Une même transition est attendue pour des distributions polydisperses. Avec plus de données, particulièrement pour des ratio $e/\bar{D}_b$ plus grands, l'existence de celle-ci pourrait être vérifiée. Il serait également très instructif de procéder à des essais de tomographie in-situ qui permettraient de comprendre de façon plus approfondie la répartition et la localisation des contraintes et des déformations au sein de la structure pour les diverses sollicitations.

D'autres perspectives concernent les différents paramètres qui restent à explorer. Une variation des tailles des deux populations au sein des mousses bidisperses ainsi que de leur proportion dans le mélange peut amener à des configurations particulières dont les propriétés mécaniques seraient susceptibles d'être drastiquement modifiées. On imagine par exemple l'inclusion de petites bulles dans le réseau interstitiel. Il serait également intéressant de procéder à des essais d'indentation, de cisaillement ou encore de torsion sur nos systèmes afin de compléter l'étude mécanique réalisée en compression et en elongation. Enfin, nous avons caractérisé une matrice définie pour nous concentrer sur la structure de la mousse. Nous pourrions imaginer modifier les propriétés de la matrice ou sa nature afin de s'assurer que les observations présentées dans ce travail sont transposables à d'autres systèmes.

Bibliographie

- [1] L. Mkrtchyan, M. Maier, and U. Huber, "Structural polyurethane foam : testing and modelling for automotive applications," *Int. J. Crashworthiness*, vol. 13, no. 5, pp. 523–532, 2008.
- [2] B. S. Arif, G. Burgess, R. Narayan, and B. Harte, "Evaluation of a Biodegradable Foam for Protective Packaging Applications," *Packag. Technol. Sci.*, vol. 20, pp. 413–419, 2007.
- [3] S. Liu, J. Duvigneau, and G. J. Vancso, "Nanocellular polymer foams as promising high performance thermal insulation materials," *Eur. Polym. J.*, vol. 65, pp. 33–45, 2015.
- [4] R. Verdejo, R. Stämpfli, M. Alvarez-lainez, S. Mourad, M. A. Rodriguez-perez, and P. A. Brühwiler, "Enhanced acoustic damping in flexible polyurethane foams filled with carbon nanotubes," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 69, no. 10, pp. 1564–1569, 2009.
- [5] M. V Twigg and J. T. Richardson, "Theory and Applications of Ceramic Foam Catalysts," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 80, no. 2, pp. 183–189, 2002.
- [6] H. X. Zhu and N. J. Mills, "Modelling the creep of open-cell polymer foams," *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 47, no. 7, pp. 1437–1457, 1999.
- [7] L. J. Gibson and M. F. Ashby, *Cellular solids : Structure and properties 2nd E.* Cambridge, 2001.
- [8] W. E. Warren and A. M. Kraynik, "Linear Elastic Behavior of a Low-Density Kelvin Foam With Open Cells," *J. Appl. Mech.*, vol. 64, no. 4, pp. 787–794, 1997.
- [9] W. Y. Jang, A. M. Kraynik, and S. Kyriakides, "On the microstructure of open-cell foams and its effect on elastic properties," *Int. J. Solids Struct.*, vol. 45, no. 7–8, pp. 1845–1875, 2008.
- [10] L. Gong, S. Kyriakides, and W. Y. Jang, "Compressive response of open-cell foams. Part I: Morphology and elastic properties," *Int. J. Solids Struct.*, vol. 42, no. 5–6, pp. 1355–1379, 2005.
- [11] S. Andrieux, W. Drenckhan, and C. Stubenrauch, "Highly ordered biobased scaffolds : From liquid to solid foams," vol. 126, pp. 425–431, 2017.
- [12] A. Testouri, M. Ranft, C. Honorez, N. Kaabeche, J. Ferbitz, D. Freidank, and W. Drenckhan, "Generation of Crystalline Polyurethane Foams Using Millifluidic Lab-on-a-Chip Technologies,"

Adv. Eng. Mater., vol. 15, no. 11, pp. 1086–1098, 2013.

- [13] A. Testouri, C. Honorez, A. Barillec, D. Langevin, and W. Drenckhan, “Highly Structured Foams from Chitosan Gels,” *Macromolecules*, vol. 43, pp. 6166–6173, 2010.
- [14] M. Nacucchi, F. De Pascalis, M. Scatto, L. Capodiecì, and R. Albertoni, “Structural Analysis of Advanced Polymeric Foams by Means of High Resolution X-ray Computed Tomography,” in *AIP Conference Proceedings*, 2016, vol. 1749, no. 020009, pp. 1–8.
- [15] S. Gaitanaros, S. Kyriakides, and A. M. Kraynik, “On the crushing response of random open-cell foams,” *Int. J. Solids Struct.*, vol. 49, no. 19–20, pp. 2733–2743, 2012.
- [16] M. D. Montminy, A. R. Tannenbaum, and C. W. Macosko, “The 3D structure of real polymer foams,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 280, pp. 202–211, 2004.
- [17] J. Guan, Y. Dong, and G. Moineau, “Super thin foam gasket and bonding tape,” U.S. Patent 2015/0086730, 2015.
- [18] K. Kim and J. Song, “Double-sided adhesive tape, method of making, method of use, and articles thereby assembled,” U.S. Patent WO 2015/123007 A1, 2015.
- [19] I. Cantat, S. Cohen-Addad, O. Pitois, F. Elias, F. Graner, R. Höhler, F. Rouyer, and A. Saint-Jalmes, *Les mousses : Structure et dynamique*, Belin. Paris: Echelles, 2010.
- [20] L. Zhang, S. Zhou, S. Wang, L. Wang, and J. Li, “Surfactant Surface Tension Effects on Promoting Hydrate Formation: An Experimental Study Using Fluorocarbon Surfactant (Intechem-01) + SDS Composite Surfactant,” *J. Environ. Prot. (Irvine,. Calif.)*, vol. 04, no. 05, pp. 42–48, 2013.
- [21] A. A. Eftekhari, R. Krastev, and R. Farajzadeh, “Foam Stabilized by Fly-Ash Nanoparticles for Enhancing Oil Recovery,” no. February 2018, 2015.
- [22] J. Eastoe and J. S. Dalton, “Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air–water interface,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 85, no. 2–3, pp. 103–144, 2000.
- [23] C. G. M. Marangoni, “Ueber die Ausbreitung der Tropfen einer Flüssigkeit auf der Oberfläche einer anderen,” *Ann. Phys.*, vol. 143, pp. 337–354, 1871.
- [24] D. Weaire and R. Phelan, “The physics of foam,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 8, no. 47, pp. 9519–

9524, 1996.

- [25] D. Weaire and S. Hutzler, *The physics of foams*, Claredon P. 2001.
- [26] C. Stubenrauch and R. von Klitzing, "Disjoining pressure in thin liquid foam and emulsion films - new concepts and perspectives," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 15, no. 27, pp. R1197–R1232, 2003.
- [27] V. Bergeron, "Disjoining Pressures and Film Stability of Alkyltrimethylammonium Bromide Foam Films," *Langmuir*, vol. 13, no. 13, pp. 3474–3482, 1997.
- [28] G. Sugihara, S. Nagadome, S. Oh, and J. Ko, "A Review of Recent Studies on Aqueous Binary Mixed Surfactant Systems," *J. Oleo Sci.*, vol. 57, no. 2, pp. 61–92, 2008.
- [29] I. Cantat, S. Cohen-Addad, F. Elias, F. Graner, R. Höhler, O. Pitois, and F. Rouyer, *Foams: Structure and Dynamics*. Oxford: Oxford University Press, 2013.
- [30] J. A. F. Plateau, *Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires*, Gauthier-V. Paris, 1873.
- [31] F. J. Almgren and J. E. Taylor, "The geometry of soap film and soap bubbles," *Sci. Am*, vol. 235, no. 82, 1976.
- [32] E. Lorenceau, N. Louvet, F. Rouyer, and O. Pitois, "Permeability of aqueous foams," *Eur. Phys. J. E*, vol. 28, no. 3, pp. 293–304, 2009.
- [33] W. Drenckhan and D. Langevin, "Monodisperse foams in one to three dimensions," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 15, no. 5, pp. 341–358, 2010.
- [34] D. Weaire and R. Phelan, "A counter-example to Kelvin's conjecture on minimal surfaces," *Philos. Mag. Lett.*, vol. 69, no. 2, pp. 107–110, 1994.
- [35] R. Phelan, D. Weaire, and K. Brakke, "Computation of Equilibrium Foam Structures Using the Surface Evolver," *Exp. Math.*, vol. 4, no. 3, pp. 181–192, 1995.
- [36] E. Opsomer and N. Vandewall, "Novel structures for optimal space partitions," *New J. Phys.*, vol. 18, 2016.
- [37] R. Höhler, Y. Yip Cheung Sang, E. Lorenceau, and S. Cohen-Addad, "Osmotic Pressure and

- Structures of Monodisperse Ordered Foam,” *Langmuir, Am. Chem. Soc.*, vol. 24, no. 2, pp. 418–425, 2008.
- [38] A. Van Der Net, G. W. Delaney, W. Drenckhan, D. Weaire, and S. Hutzler, “Crystalline arrangements of microbubbles in monodisperse foams,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 309, pp. 117–124, 2007.
 - [39] R. Gabbriellini, A. J. Meagher, D. Weaire, K. A. Brakke, and S. Hutzler, “An experimental realization of the Weaire – Phelan structure in monodisperse liquid foam,” *Philos. Mag. Lett.*, vol. 92, no. 1, pp. 37–41, 2012.
 - [40] W. Drenckhan and S. Hutzler, “Structure and energy of liquid foams,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. Advances i, 2015.
 - [41] A. Van Der Net, W. Drenckhan, D. Weaire, and S. Hutzler, “The crystal structure of bubbles in the wet foam limit,” *Soft Matter*, vol. 2, no. 2, pp. 129–134, 2006.
 - [42] A. M. Kraynik, D. A. Reinelt, and F. Van Swol, “Structure of random monodisperse foam,” *Phys. Rev. E*, vol. 67, pp. 1–11, 2003.
 - [43] E. B. Matzke, “The Three-Dimensional Shape of Bubbles in Foam-An Analysis of the Role of Surface Forces in Three-Dimensional Cell Shape Determination.,” *Am. J. Bot.*, vol. 33, no. 1, pp. 58–80, 1946.
 - [44] A. M. Kraynik and D. A. Reinelt, “Structure and rheology of wet foams,” in *XXII ICTAM*, 2008, pp. 25–29.
 - [45] B. A. M. Kraynik, “The Structure of Random Foam,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 8, no. 9, pp. 900–906, 2006.
 - [46] H. N. Princen and C. F. Kiss, “Osmotic pressure of foams and highly concentrated emulsions. 2. Determination from the variation in volume fraction with height in an equilibrated column,” *Langmuir*, vol. 3, no. 1, pp. 36–41, 1987.
 - [47] D. Weaire and N. Rivier, “Soap, cells and statistics—random patterns in two dimensions,” *Contemp. Phys.*, vol. 25, no. 1, pp. 59–99, 1984.
 - [48] S. I. Karakashev and E. D. Manev, “Hydrodynamics of Thin Liquid Films : Retrospective and

Perspectives Hydrodynamics of thin liquid films : Retrospective and perspectives," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 254, no. 1, pp. 99–102, 2014.

- [49] G. Singh, G. Hirasaki, and C. Miller, "Effect of Material Properties on the Drainage of Symmetric, Plane Parallel, Mobile Foam Films," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 184, no. 1, pp. 92–105, 1996.
- [50] D. Georgieva, A. Cagna, and D. Langevin, "Link between surface elasticity and foam stability," *Soft Matter*, vol. 5, no. 10, p. 2063, 2009.
- [51] L. Wang and R. H. Yoon, "Effects of surface forces and film elasticity on foam stability," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 85, no. 4, pp. 101–110, 2008.
- [52] O. Pitois, "Foam ripening," in *Foam Engineering: Fundamentals and Applications*, 2012, pp. 59–73.
- [53] J. von Neumann, "Metal interfaces," *Am. Soc. Met.*, pp. 108–110, 1952.
- [54] W. W. Mullins, "Estimation of the geometrical in idealized three dimensional grain growth," *Acta Met.*, vol. 37, no. 11, pp. 2979–2984, 1989.
- [55] W. W. Mullins and J. Viñals, "Self-similarity and growth kinetics driven by surface free energy reduction," *Acta Metall.*, vol. 37, no. 4, pp. 991–997, 1989.
- [56] B. Haffner, Y. Khidas, and O. Pitois, "Flow and jamming of granular suspensions in foams," *Soft Matter*, vol. 10, pp. 3277–3283, 2014.
- [57] F. Gorlier, Y. Khidas, and O. Pitois, "Coupled elasticity in soft solid foams," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 501, pp. 103–111, 2017.
- [58] B. Haffner, Y. Khidas, and O. Pitois, "The drainage of foamy granular suspensions," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 458, pp. 200–208, 2015.
- [59] A. Saint-Jalmes and D. Langevin, "Time evolution of aqueous foams: drainage and coarsening," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 14, no. 40, pp. 9397–9412, 2002.
- [60] M. U. Vera and D. J. Durian, "Enhanced Drainage and Coarsening in Aqueous Foams," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, no. 8, 2002.
- [61] Y. Khidas, B. Haffner, and O. Pitois, "Capture-induced transition in foamy suspensions," *Soft Matter*, vol. 10, pp. 4137–4141, 2014.

- [62] G. Pampolini and G. Del Piero, "Strain localization in open-cell polyurethane foams: Experiments and theoretical model," *J. Mech. Mater. Struct.*, vol. 3, no. 5, pp. 969–981, 2008.
- [63] Z. H. Tu, V. P. W. Shim, and C. T. Lim, "Plastic deformation modes in rigid polyurethane foam under static loading," *Int. J. Solids Struct.*, vol. 38, no. 50–51, pp. 9267–9279, 2001.
- [64] S. D. Papka and S. Kyriakides, "In-plane crushing of a polycarbonate honeycomb," *Int. J. Solids Struct.*, vol. 35, no. 3–4, pp. 239–267, 1998.
- [65] J. A. Elliott, A. Windle, G. J. Eeckhaut, J. Pharmaceutica, and W. Ludwig, "In-situ deformation of an open-cell flexible polyurethane foam characterised by 3D computed microtomography," *J. Mater. Res.*, vol. 37, no. 8, pp. 1547–1555, 2014.
- [66] A. N. Gent and A. G. Thomas, "The deformation of foamed elastic materials," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 1, no. 1, pp. 107–113, 1959.
- [67] J. Lederman, "The prediction of the tensile properties of flexible foams," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 15, pp. 693–703, 1971.
- [68] A. Cunningham, "Mechanical Anisotropy of Low-Density Cellular Plastics," *Cell. Polym.*, vol. 3, no. 2, pp. 133–143, 1981.
- [69] S. V Kanakkanatt, "Anisotropy of Open-Cell Foams," *J. Cell. Plast.*, vol. 9, pp. 50–53, 1973.
- [70] A. N. Gent and A. G. Thomas, "Mechanics of Foamed Elastic Materials," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 36, no. 3, pp. 597–610, 1963.
- [71] W. E. Warren and A. M. Kraynik, "The Linear Elastic Properties of Open-Cell Foams," *J. Appl. Mech.*, vol. 55, no. 2, pp. 341–346, 1988.
- [72] S. Sahraoui, E. Mariez, and M. Etchessahar, "Linear elastic properties of anisotropic open-cell foams," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 110, no. 1, pp. 635–637, 2001.
- [73] L. J. Gibson, M. F. Ashby, J. Zhang, and T. C. Triantafillou, "Failure surfaces for cellular materials under multiaxial loads-I. Modelling," *Int. J. Mech. Sci.*, vol. 31, no. 9, pp. 635–663, 1989.
- [74] S. K. Maiti, L. J. Gibson, and M. F. Ashby, "Deformation and energy absorption diagrams for cellular solids," *Acta Metall.*, vol. 32, no. 11, pp. 1963–1975, 1984.

- [75] A. T. Huber and L. J. Gibson, "Anisotropy of foams," *J. Mater. Sci.*, vol. 23, no. 8, pp. 3031–3040, 1988.
- [76] J. R. Dawson and J. B. Shortall, "The microstructure of rigid polyurethane foams," *J. Mater. Sci.*, vol. 17, no. 1, pp. 220–224, 1982.
- [77] H. X. Zhu, J. F. Knott, and N. J. Mills, "Analysis of the elastic properties of open-cell foams with tetrakaidecahedral cells," *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 45, no. 3, pp. 319–343, 1997.
- [78] A. E. Simone and L. J. Gibson, "Effects of solid distribution on the stiffness and strength of metallic foams," *Acta Mater.*, vol. 46, no. 6, pp. 2139–2150, 1998.
- [79] J. L. Grenestedt and K. Tanaka, "Influence of cell shape variations on elastic stiffness of closed cell cellular solids. Scripta Mater," *Scr. Mater.*, vol. 40, no. 1, pp. 71–77, 1998.
- [80] J. B. Choi and R. S. Lakes, "Analysis of elastic modulus of conventional foams and of re-entrant foam materials with a negative Poisson's ratio," *Int. J. Mech. Sci.*, vol. 37, no. 1, pp. 51–59, 1995.
- [81] H. X. Zhu, N. J. Mills, and J. F. Knott, "Analysis of the high strain compression of open-cell foams," *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 45, no. 11–12, pp. 1875–1904, 1997.
- [82] N. J. Mills and H. Zhu, "The high strain compression of closed-cell polymer foams," *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 47, no. 3, pp. 669–695, 1999.
- [83] S. Babaei, B. H. Jahromi, A. Ajdari, H. Nayeb-Hashemi, and A. Vaziri, "Mechanical properties of open-cell rhombic dodecahedron cellular structures," *Acta Mater.*, vol. 60, no. 6–7, pp. 2873–2885, 2012.
- [84] V. Shulmeister, M. W. D. Van der Burg, E. Van der Giessen, and R. Marissen, "A numerical study of large deformations of low-density elastomeric open-cell foams," *Mech. Mater.*, vol. 30, no. 2, pp. 125–140, 1998.
- [85] S. Heitkam, W. Drenckhan, T. Titscher, D. Weaire, D. C. Kreuter, and F. Piechon, "Elastic properties of solid material with various arrangements of spherical voids," *Eur. J. Mech. A/Solids*, vol. 59, pp. 252–264, 2016.
- [86] J. C. Moreland and G. L. Wilkes, "Mechano-sorptive behavior of flexible water-blown polyurethane foams," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 50, no. 2, pp. 293–301, 1993.

- [87] W. Dzierza, "Stress-Relaxation Properties of Segmented Polyurethane Rubbers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 27, no. 5, pp. 1487–1499, 1982.
- [88] W. M. Lee, "A New Approach to Humid Aged Compression Set Study in High Resilient Molded Foams," *J. Cell. Plast.*, vol. 21, no. 6, pp. 417–423, 1985.
- [89] J. Diani, B. Fayolle, and P. Gilormini, "A review on the Mullins effect," *Eur. Polym. J.*, pp. 601–612, 2009.
- [90] P. E. Kreter, "Polyurethane Foam Physical Properties as a Function of Foam Density," *J. Cell. Plast.*, vol. 21, no. 5, pp. 306–310, 1985.
- [91] M. F. Alzoubi and E. Y. Tanbour, "Compression and hysteresis curves of nonlinear polyurethane foams under different densities, strain rates and different environmental conditions," in *Proceedings of the ASME 2011 International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, 2011, pp. 1–9.
- [92] L. Horny, E. Gultova, H. Chlup, R. Sedlacek, J. Kronek, J. Vesely, and R. Zitny, "Mullins effect in human aorta described with limiting extensibility evolution," *IFMBE Proc.*, vol. 29, no. 21, pp. 768–771, 2010.
- [93] K. E. Petersen, "Silicon As a Mechanical Material," *Proc. IEEE*, vol. 70, no. 5, pp. 420–457, 1982.
- [94] C. F. Q. Binnig G and C. Gerber, "Atomic force microscope," *Phys Rev Lett.*, vol. 56, no. 9, pp. 930–933, 1986.
- [95] P. Guillot, "Ecoulement de fluides immiscibles dans un canal submillimétrique : stabilité et application à la rhéologie," Université de Bordeaux, 2006.
- [96] R. J. Townsend, M. Hill, N. R. Harris, N. M. White, S. P. Beeby, and R. J. K. Wood, "Fluid modelling of microfluidic separator channels," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 111–112, pp. 455–462, 2005.
- [97] J. Bart, J. W. G. Janssen, P. J. M. van Bentum, a P. M. Kentgens, and J. G. E. Gardeniers, "Optimization of stripline-based microfluidic chips for high-resolution NMR," *J. Magn. Reson.*, vol. 201, no. 2, pp. 175–85, 2009.
- [98] M. a. Nilsson, R. Kulkarni, L. Gerberich, R. Hammond, R. Singh, E. Baumhoff, and J. P. Rothstein, "Effect of fluid rheology on enhanced oil recovery in a microfluidic sandstone device," *J.*

Nonnewton. Fluid Mech., vol. 202, pp. 112–119, 2013.

- [99] W. Drenckhan and A. Saint-Jalmes, “The science of foaming,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 222, pp. 228–259, 2015.
- [100] A. Quell, J. Elsing, W. Drenckhan, and C. Stubenrauch, “Monodisperse Polystyrene Foams via Microfluidics - A Novel Templating Route,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 17, no. 5, pp. 604–609, 2015.
- [101] M. Stoffel, S. Wahl, E. Lorenceau, R. Höhler, B. Mercier, and D. E. Angelescu, “Bubble production mechanism in a microfluidic foam generator,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, no. 19, pp. 1–5, 2012.
- [102] D. Collins, A. Neild, A. DeMello, A. Liu, and Y. Ai, “The Poisson distribution and beyond: methods for microfluidic droplet production and single cell encapsulation,” *Lab Chip*, no. 15, pp. 3439–3459, 2015.
- [103] V. van Steijn, C. R. Kleijn, and M. T. Kreutzer, “Predictive model for the size of bubbles and droplets created in microfluidic T-junctions.,” *Lab Chip*, vol. 10, no. 19, pp. 2513–2518, 2010.
- [104] P. Garstecki, M. J. Fuerstman, H. A. Stone, and G. M. Whitesides, “Formation of droplets and bubbles in a microfluidic T-junction—scaling and mechanism of break-up,” *Lab Chip*, vol. 6, no. 3, p. 437, 2006.
- [105] M. De Menech, P. Garstecki, F. Jousse, and H. a. Stone, “Transition from squeezing to dripping in a microfluidic T-shaped junction,” *J. Fluid Mech.*, vol. 595, pp. 141–161, 2008.
- [106] Z. Nie, M. Seo, S. Xu, P. C. Lewis, M. Mok, E. Kumacheva, G. M. Whitesides, P. Garstecki, and H. a. Stone, “Emulsification in a microfluidic flow-focusing device: Effect of the viscosities of the liquids,” *Microfluid. Nanofluidics*, vol. 5, no. 5, pp. 585–594, 2008.
- [107] T. Fu, Y. Ma, D. Funfschilling, and H. Z. Li, “Bubble formation and breakup mechanism in a microfluidic flow-focusing device,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 64, no. 10, pp. 2392–2400, 2009.
- [108] E. Lorenceau, R. Hohler, Y. Yip Cheung Sang, and S. Cohen-Addad, “A high rate flow-focusing foam generator,” *Physic of fluids*, vol. 18, no. 9, 2006.
- [109] D. Dieterich, “Aqueous Emulsions, Dispersions and Solutions of Polyurethanes; Synthesis and Properties,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 9, pp. 281–340, 1981.

- [110] P. K. S. Mural, S. Jain, S. Kumar, G. Madras, and S. Bose, "Unimpeded permeation of water through biocidal graphene oxide sheets anchored on to 3D porous polyolefinic membranes," *Nanoscale*, vol. 8, no. 15, pp. 8048–8057, 2016.
- [111] A. B. D. Cassie and S. Baxter, "Wettability of porous surfaces," *Trans. Faraday. Soc.*, no. 5, pp. 546–551, 1944.
- [112] N. J. Glassmaker, A. Jagota, C. Hui, W. L. Noderer, and M. K. Chaudhury, "Enhanced Adhesion," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 104, no. 26, pp. 1–6, 2007.
- [113] L. J. Gibson and M. F. Ashby, *Cellular Solids: Structure and Properties*. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
- [114] B. François, O. Pitois, and J. François, "Polymer films with a self-organized honeycomb morphology," *Adv. Mater.*, vol. 7, no. 12, 1995.
- [115] B. C. Poulard, S. Levannier, A. Gryson, M. Ranft, and W. Drenckhan, "Structuring Solid Surfaces with Bubble Coatings **," pp. 1–7, 2016.
- [116] E. Lorenceau, Y. Y. C. Sang, R. Höhler, and S. Cohen-Addad, "A high rate flow-focusing foam generator," *Phys. Fluids*, vol. 18, no. 9, 2006.
- [117] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J.-Y. Tinevez, D. J. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak, and A. Cardona, "Fiji: an open-source platform for biological-image analysis," *Nat. Methods*, vol. 9, no. 7, pp. 676–682, Jul. 2012.
- [118] C. T. Rueden, J. Schindelin, M. C. Hiner, B. E. DeZonia, A. E. Walter, E. T. Arena, and K. W. Eliceiri, "ImageJ2: ImageJ for the next generation of scientific image data," *BMC Bioinformatics*, vol. 18, no. 1, p. 529, Dec. 2017.
- [119] D. Legland, I. Arganda-Carreras, and P. Andrey, "MorphoLibJ: integrated library and plugins for mathematical morphology with ImageJ," *Bioinformatics*, vol. 32, no. 22, pp. 3532–3534, Jul. 2016.
- [120] N. Otsu, "A Threshold Selection Method from Gray-Level Histograms," *IEEE Trans. Syst. Man. Cybern.*, vol. 9, no. 1, pp. 62–66, Jan. 1979.
- [121] A. Maestro, W. Drenckhan, E. Rio, and R. Höhler, "Liquid dispersions under gravity: volume

fraction profile and osmotic pressure,” *Soft Matter*, vol. 9, no. 8, p. 2531, 2013.

- [122] I. Cantat, S. Cohen-Addad, F. Elias, F. Graner, R. Höhler, R. Flatman, O. Pitois, F. Rouyer, and A. Saint-Jalmes, *Foams: Structure and Dynamics*. 2013.
- [123] F. Rouyer, O. Pitois, E. Lorenceau, and N. Louvet, “Permeability of a bubble assembly: From the very dry to the wet limit,” *Phys. Fluids*, vol. 22, no. 4, 2010.
- [124] A. M. Cazabat and G. Guéna, “Evaporation of macroscopic sessile droplets,” *Soft Matter*, vol. 6, no. 12, pp. 2591–2612, 2010.
- [125] O. Pitois, *Foam ripening*, in *Foam Engineering: Fundamentals and Applications*, John Wiley. John Wiley & Sons, Ltd., 2012.
- [126] R. Höhler, Y. Y. C. Sang, E. Lorenceau, and S. Cohen-Addad, “Osmotic pressure and structures of monodisperse ordered foam,” *Langmuir*, vol. 24, no. 2, pp. 418–425, 2008.
- [127] V. Langlois, V. H. Trinh, C. Lusso, C. Perrot, X. Chateau, Y. Khidas, and O. Pitois, “Permeability of solid foam: Effect of pore connections,” *Phys. Rev. E*, vol. 97, no. 5, p. 053111, 2018.
- [128] V. H. Trinh, M. T. Hoang, C. Perrot, V. Langlois, Y. Khidas, and O. Pitois, “A Systematic Link between Microstructure and Acoustic Properties of Foams: A Detailed Study on the Effect of Membranes,” in *Poromechanics 2017 - Proceedings of the 6th Biot Conference on Poromechanics*, 2017.
- [129] R. M. Christensen, “Mechanics of cellular and other low density materials,” *Int. J. Solids Struct.*, vol. 37, pp. 93–104, 2000.
- [130] J. Syurik, R. H. Siddique, A. Dollmann, G. Gomard, M. Schneider, M. Worgull, G. Wiegand, and H. Hölscher, “Bio-inspired, large scale, highlyscattering films for nanoparticlealternative white surfaces,” *Nat. Publ. Gr.*, vol. 7, no. 46637, pp. 1–11, 2017.
- [131] R. B. Malla, B. J. Swanson, and M. T. Shaw, “Laboratory evaluation of a silicone foam sealant bonded to various header materials used in bridge expansion joints,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 25, no. 11, pp. 4132–4143, 2011.
- [132] P. Viot, F. Beani, and J. L. Lataillade, “Polymeric foam behavior under dynamic compressive loading,” *J. Mater. Sci.*, vol. 40, pp. 5829–5837, 2005.

- [133] M. Ridha, "Mechanical and Failure Properties of Rigid Polyurethane Foam Under Tension," p. 203, 2007.
- [134] E. Kabir, M. C. Saha, and S. Jeelani, "Tensile and fracture behavior of polymer foams," vol. 429, no. May, pp. 225–235, 2006.
- [135] C. Lusso and X. Chateau, "Numerical Modeling of Disordered Foam in 3D: Effective Properties by Homogenization.," in *M. Vandamme, P. Dangla, J.-M. Pereira, S. Ghabezloo editors, Poromechanics VI*, 2017, pp. 1347–1354.
- [136] J. Guan, K. L. Fujimoto, M. S. Sacks, and W. R. Wagner, "Preparation and characterization of highly porous , biodegradable polyurethane scaffolds for soft tissue applications," *Biomaterials*, vol. 26, pp. 3961–3971, 2005.
- [137] W. Y. Jang, S. Kyriakides, and A. M. Kraynik, "On the compressive strength of open-cell metal foams with Kelvin and random cell structures," *Int. J. Solids Struct.*, vol. 47, no. 21, pp. 2872–2883, 2010.
- [138] E. Maire and P. J. Withers, "Quantitative X-ray tomography," *Int. Mater. Rev.*, vol. 59, no. 1, pp. 1–43, 2014.
- [139] D. J. Koeze, D. Vagberg, B. Tjoa, and B. Tighe, "Mapping the jamming transition of bidisperse mixtures," *Europhys. Lett.*, vol. 113, no. 5, pp. 1–6, 2016.
- [140] M. Marvi-Mashhadi, C. S. Lopes, and J. Llorca, "Effect of anisotropy on the mechanical properties of polyurethane foams: An experimental and numerical study," *Mech. Mater.*, vol. 124, pp. 143–154, 2018.
- [141] N. J. Mills, "The high strain mechanical response of the wet Kelvin model for open-cell foams," vol. 44, pp. 51–65, 2007.