

Titre: Amélioration des propriétés mécaniques en traction de mousse de celluloid modifié
Title: celluloid modifié

Auteur: Morgane Massart
Author:

Date: 2020

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Massart, M. (2020). Amélioration des propriétés mécaniques en traction de mousse de celluloid modifié [Master's thesis, Polytechnique Montréal].
Citation: PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/5343/>

Document en libre accès dans PolyPublie

Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/5343/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Charles Dubois
Advisors:

Programme: Génie chimique
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

**Amélioration des propriétés mécaniques en traction de mousses de celluloïd
modifié**

MORGANE MASSART

Département de génie chimique

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maitrise ès sciences appliquées*

Génie chimique

Août 2020

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

**Amélioration des propriétés mécaniques en traction de mousses de celluloïd
modifié**

présenté par **Morgane MASSART**

en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Marie-Claude HEUZEY, présidente

Charles DUBOIS, membre et directeur de recherche

Abdellah AJJI, membre

DÉDICACE

À mes parents,

À Maxence et Sherkan.

REMERCIEMENTS

Je voudrais d'abord remercier mon directeur de recherche, Charles Dubois, pour son aide et ses conseils, ainsi que pour l'énergie qu'il a investie dans ce projet et l'opportunité qu'il m'a offerte.

Je tiens également à remercier Marion Combe, Étienne Comtois et Jean-Christophe St-Charles pour leur aide et leur support tout au long de ce projet et leur témoigner ma gratitude.

J'aimerais remercier les membres de l'équipe R&D de GD-OTS Canada pour leur soutien et leur contribution, ainsi que pour la bonne ambiance qui existe dans ce groupe de travail.

J'aimerais également remercier les membres de RDDC Valcartier Florin Catalin et Charles Nicole de m'avoir accueilli dans leurs locaux et pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée.

Enfin, je souhaite exprimer mes remerciements à ma famille et à mes amis pour leurs encouragements et leur support tout au long de ce projet.

RÉSUMÉ

La nitrocellulose est un polymère énergétique issu de la nitration de la cellulose de bois ou de coton qui est notamment utilisé dans la formulation de peintures, de cosmétiques et pour la fabrication de poudres propulsives. Une de ses formulations les plus connues consiste à ajouter du camphre à la nitrocellulose pour former un matériel thermoformable, le celluloïd. Avec l'accroissement de l'intérêt porté aux contenants combustibles en celluloïd ces dernières années, une technologie de moussage a été développée permettant ainsi d'améliorer les propriétés en combustion du matériel. Les propriétés mécaniques, tout aussi importantes, et la morphologie des mousses sont le sujet de recherche de cette étude. L'objectif est de déterminer de nouvelles formulations comprenant des plastifiants, autres que le camphre, des agents de nucléation et des agents moussants, et d'en évaluer l'impact sur les propriétés mécaniques et sur la structure des mousses. Trois plastifiants issus de l'industrie de cosmétiques, deux agents de nucléation et deux agents moussants chimiques ont été évalués. Le procédé de moussage utilisé implique également l'utilisation d'un agent moussant physique. Parmi les deux agents de nucléation choisis, l'un d'entre eux est également un agent moussant chimique, l'objectif est donc de comparer l'effet de la nature de ces deux agents sur la structure de la mousse obtenue. Les propriétés mécaniques ont été déterminées par des tests de traction sur les matériaux moussés et non moussés; la morphologie des mousses a été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Les propriétés thermiques des matériaux en fonction de leur composition ont été déterminées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par analyse dynamique mécanique (DMA). Les résultats obtenus ont permis d'identifier un plastifiant conférant des propriétés mécaniques supérieures à celles du camphre, et une structure de mousse plus homogène. Il a par ailleurs été démontré que la structure des mousses était grandement influencée par la concentration d'agent de nucléation. Des essais complémentaires en calorimétrie à flux thermique (HFC) ont été réalisés afin d'avoir une meilleure caractérisation du plastifiant sélectionné. Ces tests ont révélé une absence de migration du plastifiant hors de la matrice après un an de stockage, et une bonne compatibilité chimique du mélange plastifiant/nitrocellulose permettant un stockage sécuritaire à une température de 25°C pendant 10 ans. Il a été démontré que la nature de l'agent moussant chimique utilisé et sa température de dégradation ont un impact sur la morphologie des mousses. L'influence de facteurs externes comme la teneur en solvant résiduel dans les échantillons a aussi été considérée, afin de s'assurer de la validité des résultats.

ABSTRACT

Nitrocellulose is an energetic polymer resulting of the nitration of wood or cotton cellulose which is used particularly in the formulation of paints, cosmetics and for the manufacture of propellants. One of its most known formulations is the celluloid, a mix of nitrocellulose and camphor which provides a thermoformable material. With the recent renewal of interest in combustible casing made with celluloid, a foaming technology was developed to enhanced combustion properties of the material. Mechanical properties and foam morphology were the subject of these researches. This work aims at evaluating new celluloid formulations where the camphor is being replaced by other plasticizers and where nucleating agents and chemical blowing agents were added. The effects of these new components on the mechanical properties and on the morphology of the foam has been investigated. Three camphor surrogated found in cosmetic products, two nucleating agents and two chemical blowing agents were tested. The foaming method also requires to use a physical blowing agent. Among the two nucleating agents chosen, one of them is also a chemical foaming agent, the objective will therefore be to compare the effect of the nature of these two agents on the structure of the foam obtained. Mechanical properties of materials were determined by tensile tests and foam morphology was observed by Scanning Electron Microscopy (SEM). Thermal properties were also determined by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Dynamic mechanical Analysis (DMA). Results show that at least one plasticizer provide better properties than the formula with camphor and concentration of nucleating agent could really influence the foam morphology. Further evaluations of this new plasticizer were performed by Heat Flow Calorimetry (HFC). Absence of plasticizer migration on 1-year storage material and chemical stability of the formulation was demonstrated. Chemical stability of the blend allows a safe storage at 25°C during 10 years. It was demonstrated that the nature of the chemical foaming agent used and its degradation temperature have an impact on foam morphology. The impact of external factors like residual solvent concentration inside the samples tested was considered, to ensure results validity.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT	VI
TABLE DES MATIÈRES	VII
LISTE DES TABLEAUX.....	X
LISTE DES FIGURES	XII
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XV
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Mise en contexte.....	1
1.2 Objectifs de la recherche	2
1.3 Organisation du mémoire	3
CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	4
2.1 Les celluloïds.....	4
2.1.1 Le nitrate de cellulose	4
2.1.2 Les applications de la nitrocellulose	6
2.1.3 Fabrication du celluloïd.....	7
2.1.4 Fabrication de contenants combustibles en celluloïd.....	9
2.2 Procédés d'obtention des mousses polymères	10
2.2.1 Généralités.....	10
2.2.2 Principe de la nucléation	11
2.2.3 Par solubilisation du CO ₂ dans les feuilles de polymère et thermoformage	15
2.2.4 Caractérisation de la structure des mousses polymères	20

2.3	Les additifs favorisant le moussage et/ou l'augmentation des propriétés mécaniques ..	22
2.3.1	Les Plastifiants	22
2.3.2	Agents de nucléation	28
CHAPITRE 3	MÉTHODOLOGIE	34
3.1	Sélection des composés	34
3.2	Détermination des conditions de moussage	37
3.3	Analyse de la structure de mousse	42
CHAPITRE 4	ARTICLE 1 : MECHANICAL PROPERTIES AND MORPHOLOGY OF MODIFIED CELLULOID FOAMS	44
4.1	Abstract	45
4.2	Introduction	45
4.3	Experimental	47
4.3.1	Materials	47
4.3.2	Sample Characterization	49
4.4	Results and Discussion.....	51
4.4.1	Plasticizers Effects	51
4.4.2	Effect of Nucleating Agent	58
4.5	Conclusion.....	62
CHAPITRE 5	RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES	63
5.1	Utilisation d'un autre agent de moussage chimique.....	63
5.2	Caractérisation du Glycéryl tribenzoate	65
5.3	Influence du taux d'acétone sur les propriétés mécaniques en traction	67
CHAPITRE 6	DISCUSSION GÉNÉRALE	70
6.1	Plastifiants	70
6.2	Agents de nucléation et agents moussants chimiques	76

CHAPITRE 7 CONCLUSION	82
7.1 Principales contributions	84
7.2 Sommaire des recommandations.....	84
RÉFÉRENCES.....	85

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Grades militaires de la nitrocellulose [17]	5
Tableau 2.2 Principales propriétés physiques du camphre[23].....	9
Tableau 2.3 Propriétés de certains plastifiants de la nitrocellulose [66-68, 70-84]	28
Tableau 3.1 Propriétés de certains plastifiants de la nitrocellulose [66-68, 70, 74-80]	36
Tableau 3.2 Propriétés de la nitrocellulose	37
Tableau 3.3 Coefficients de diffusion de 4 formulations pour une pression de saturation de 50 Psi	40
Table 4.1 Samples for plasticizers selection study.....	48
Table 4.2 Samples for additives effect study	48
Table 4.3 Results obtained by tensile tests for non-foamed material.....	51
Table 4.4 Results obtained by tensile tests for foamed sheets	52
Table 4.5 Results of geometric characteristics of foams with different plasticizers.....	54
Table 4.6 Thermal properties of nitrocellulose blends obtained by DMA and DSC analysis	57
Table 4.7 Tensile mechanical properties of non-foamed sheets with different nucleating agents.....	58
Table 4.8 Tensile mechanical properties of foamed sheets with different nucleating agents	59
Table 4.9 Results of geometric characteristics of foams with different nucleating agents	61
Tableau 5.1 Résultats des tests de traction réalisés sur des matériaux moussés contenant de l'AIBN	63
Tableau 5.2 Caractéristiques géométriques des cellules de mousse pour les formulations avec et sans AIBN	64
Tableau 5.3 Résultats en traction en fonction du taux d'acétone contenu dans les échantillons pour la formulation contenant 25% de camphre.....	67

Tableau 5.4 Résultats des analyses HPLC réalisées sur des échantillons ayant subi différentes méthodes de séchage avec des temps de stockage différents; formulation initiale contenant 30% de solvant (éthanol anhydre/acétone en proportion 3 :1; GTB : Glycéryl tribenzoate; SF : Safoam.....	69
Tableau 6.1 Bilan oxygène pour les différentes formulations envisagées	73
Tableau 6.2 Propriétés thermochimiques des formulations contenant du camphre, du glycéryl tribenzoate et du triéthyle-2-acétylcitrate, à 20% en poids	74

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 Nitration de la cellulose [15]	4
Figure 2.2 Structure moléculaire du nitrate de cellulose [16]	5
Figure 2.3 Schématisation du procédé de fabrication des feuilles de celluloïd	7
Figure 2.4 Mélangeur horizontal de type sigma blade	8
Figure 2.5 Molécule de camphre et principales propriétés [25].....	8
Figure 2.6 Énergie nécessaire pour la nucléation des bulles (Inspiré de [30]).....	13
Figure 2.7 Différence entre la nucléation homogène et la nucléation hétérogène [35]	14
Figure 2.8 Courbes de solubilité du CO ₂ en fonction de la pression dans du polyisobutylène (PIB) et du PMMA en mode isotherme [41].....	16
Figure 2.9 Courbes de solubilité du CO ₂ dans le polyméthacrylate de méthyle en fonction de la pression pour différentes températures [42].....	17
Figure 2.10 Représentation des courbes de la concentration de gaz en fonction de la pression suivant le modèle d'Henry, de Langmuir et suivant le mode « dual » [43]	18
Figure 2.11 Étapes du cycle de thermoformage classique	19
Figure 2.12 Photographies prises au MEB d'un PU à cellules ouvertes de densité 28 kgm ⁻³ (a) et d'un Polyéthylène (LDPE) à cellules fermées d'une densité de 24 kgm ⁻³ [48]	20
Figure 2.13 Interactions existantes entre 3 propriétés des plastifiants : la compatibilité, l'efficacité et la permanence [57]	24
Figure 2.14 Source de volume libre utilisé pour la plastification [60].....	26
Figure 2.15 Plastifiants utilisés en formulation avec la nitrocellulose : plastifiants 1 à 3 dans le domaine des cosmétiques (NC : 10.2 - 12.2 % d'azote); plastifiants 4 à 6 pour la fabrication de poudres propulsives (NC : 12.6 % - 13.15%, d'azote) [63, 64, 66-73]......	27
Figure 2.16 Angle de contact Θ en fonction de la forme de la surface du solide [37].....	29

Figure 2.17 Densité de mousses en fonction du type d'agent de nucléation pour du LDPE utilisant un agent gonflant à 15% en masse : (A) carbonate de silicium ; (B) Hydroxyde de calcium ; (C) Séréate de calcium ; (D) stéréate de zinc ; (E) stéréate d'aluminium (F) Talc ; (G) Celogen ; (H) Bicarbonate de sodium ; (I) Acide citrique et bicarbonate de sodium (quantité 1/1.25). Concentration des agents de nucléation (% en masse) : (O) 0.1 : (Δ) 0.3 [87].....	31
Figure 2.18 Effet de l'ajout de noir de carbone sur la densité et la taille des cellules [88]	32
Figure 2.19 Morphologie des mousses de polyoléfine obtenues à l'aide du diazote en fonction du pourcentage de talc incorporé [90].....	32
Figure 2.20 Effet du talc sur la densité de cellule du HDPE moussé avec différentes concentrations de N ₂ [91]	33
Figure 3.1 Histogramme des différentes concentrations à saturation en fonction de la pression de CO ₂ appliquée pour les formulations de camphre à 25% en poids, de Triethyl2acetyl citrate à 25 % en poids, de Bis(2,ethylhexyl)adipate à 25% en poids et de Glyceryl tribenzoate à 20 % en poids.	38
Figure 3.2 Schématisation de la diffusion du CO ₂ dans une feuille de polymère d'épaisseur L – cas de la sorption	39
Figure 3.3 Procédé de réalisation d'objets moussés par thermoformage	41
Figure 4.1 Scanning electron microscopy images of celluloid-analog foams with different plasticizers, x250, standard mode, 15kv, same average void fraction.	53
Figure 4.2 Corrected distribution of cell diameters for celluloid-analog foams with different plasticizers	54
Figure 4.3 Thermal properties of blend 7; a) degradation peak on DSC curve; b) DMA curves	56
Figure 4.4 SEM images of foam with different concentrations of carbon black, x200, standard mode, 15kv; a): 20%wt plasticizer and 2%wt CB; b): 15%wt plasticizer and 4%wt CB; c): 20%wt plasticizer and 4%wt CB	60
Figure 4.5 Corrected distribution of cell diameters for celluloid-analog foams with different nucleating agents and concentration	61

Figure 5.1 Photographies prises au MEB, a) 3% AIBN, 1% talc et 20% Glycéryl tribenoate, x150 ; b) 2% Safoam et 20% Glycéryl tribenoate, x250	64
Figure 5.2 Résultats du test HFC : évolution du flux de chaleur ($\mu\text{W/g}$) en fonction du temps pour des échantillons composés de 20% de glycéryl tribenoate et de 2% de Safoam.....	66
Figure 5.3 Courbe de traction pour des matériaux contenant 25% de camphre avec un taux d'acétone de a) 7,5% et b) 0%.....	68
Figure 6.1 Structure des agrégats (a) et des agglomérats (b) de noir de carbone, photographies prises au MEB (x 50 K) [128, 129].....	78
Figure 6.2 Force maximale atteinte lors de tests d'impact réalisés à différentes températures (-51 °C, -15 °C et 21 °C) sur des feuilles de celluloïd non moussé de densité 1,35 g/cm ³	80
Figure 6.3 Force maximale atteinte lors de tests d'impact performés sur des échantillons de celluloïd de densités différentes; série à 25 Psi correspond à une densité de 0,6 g/cm ³ ; série à 75 Psi correspond à une densité de 0,38 g/cm ³	81

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

AIBN Azobisisobutyronitrile

ANOVA Analyse of Variance

C Facteur cinétique

CO₂ Dioxyde de carbone

C_A Concentration de CO₂

C_{A0} Concentration initiale de CO₂

δ Épaisseur moyenne des murs de cellules

d Diamètre moyen des cellules

D coefficient de diffusion

DEHA Di(2-ethylhexyl)adipate

DMA Dynamic Mechanical Analysis

D_n Diamètre moyen en nombre

DSC Differential Scanning Calorimetry

D_v Diamètre moyen en volume

E Module de Young

f(r) Distribution mesurée des rayons de bulles

f_{CO₂} Fraction de CO₂

F(r) Distribution corrigée des rayons de bulles

GD-OTS General Dynamics Ordonnance and Tactical Systems

ΔG Barrière d'énergie libre nécessaire à la formation de bulles de taille critique

H_i Constante d'Henry

HFC Heat Flow Calorimetry

H_2O	Eau
HNO_3	Acide nitrique
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography
H_2SO_4	Acide sulfurique
ISO	International Standardization Organization
k_B	Constante de Boltzmann
L	Épaisseur de la membrane
LDPE	Low Density Polyethylene
MEB	Microscope Électronique à Balayage
N_2	Diazote
N_c	Densité de cellules
NC	Nitrocellulose
NG	Nitroglycérine
NO_2	Dioxyde d'azote
OB%	Oxygen Balance
OH	Groupe hydroxyle
$-\text{ONO}_2$	Groupe nitro
P^*	Pression à l'intérieur de la bulle
P_i	Pression partielle
$P_{\text{syst.}}$	Pression à l'intérieur du système gaz/polymère
PET	Polyéthylène téréphthalate
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
PU	Polyuréthane
ρ_m	Densité de la mousse

ρ_p	Densité du polymère
r	Rayon mesuré des bulles
R_n	Vitesse de nucléation
RDDC	Recherche et développement pour la défense Canada
RS/TV	Residual Solvent /Total Volatile matter
SEM	Scanning Electron Microscopy
STANAG	Standardization Agreement
σ	Tension de surface gaz/ polymère
t	Temps
T	Température
T_g	Température de transition vitreuse
T_d	Température de dégradation
TEGDN	Triéthylène glycol dinitrate
TMETN	Triméthyloéthane trinitrate
Θ	Angle de contact bulle/ corps étranger
x_i	Fraction molaire de gaz

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Mise en contexte

Le celluloïd est une matière plastique qui est réalisée à partir de nitrate de cellulose et de camphre dont la découverte est généralement attribuée aux frères Hyatt dans les années 1860-1870 [1, 2]. La nitrocellulose qui le compose est notamment utilisée dans l'industrie des peintures, des cosmétiques, des sports ainsi que dans l'industrie militaire. C'est un polymère semi-synthétique dont les propriétés sont étroitement liées au degré de substitution des groupements hydroxyles (OH) de la cellulose par les groupements nitro- (NO_2) (formation de groupes ONO_2), évalué par la mesure du contenu en azote. Pour la fabrication de celluloïd, le degré de substitution usuel est de 1.85 soit un taux d'azote de l'ordre de 11% p/p. La nitrocellulose est majoritairement issue du bois ou du coton, ses caractéristiques peuvent donc changer en fonction de la source et de la saison, ce qui impose des contrôles stricts lors de sa production [3-7].

La nitrocellulose est un polymère énergétique, ce qui implique que sa décomposition dégage une énergie importante. C'est une réaction spontanée et autocatalytique qui est provoquée par l'oxydation des liaisons carbone-hydrogène et carbone-carbone du matériau par les nitrates. Cela lui confère des propriétés de combustion importantes, qui l'ont rendu impopulaire auprès de certaines industries du fait des risques d'incendie élevés, mais qui le rendent idéal pour la fabrication de propulsifs. Ainsi, la nitrocellulose est utilisée dans le domaine militaire pour la fabrication de propulsifs à bases multiples et de contenants de mortier [3, 7].

La nitrocellulose non formulée est une matière rigide et cassante ce qui la rend difficile à mettre en œuvre. Son utilisation en tant que matière plastique nécessite l'addition d'un plastifiant, comme le camphre, qui est le plastifiant utilisé pour la formulation du celluloïd. Son rôle est d'augmenter la souplesse du polymère et de diminuer la température de mise en forme. Les formulations du celluloïd contiennent généralement entre 15 et 50% en masse de camphre, dépendamment des propriétés mécaniques recherchées [8-10]. La préparation du celluloïd requiert également l'ajout de solvant pour faciliter l'homogénéisation du mélange camphre/nitrocellulose.

Avec le développement de la technologie de mise en œuvre du celluloïd et la diversité de son utilisation, sa formulation a évolué. Dans le domaine des cosmétiques, la substitution du camphre par d'autres plastifiants a fait l'objet de nombreuses recherches, sa permanence et sa toxicité n'étant pas satisfaisante [11]. Le celluloïd a également vu sa formulation modifiée pour ses applications

militaires : le taux de plastifiant a été ajusté pour améliorer ses propriétés mécaniques et l'ajout d'un agent moussant à la composition s'est avéré nécessaire au développement de contenants combustibles moussés [8].

En continuité avec les efforts de recherche faits sur la formulation du celluloïd, et dans le contexte de son utilisation pour la fabrication de contenants combustibles pour les charges propulsives de mortier, ce travail propose le développement de nouvelles compositions à base de nitrocellulose à faible teneur en azote (11,5%), qui pourraient être avantageuses au niveau des propriétés mécaniques et des structures de mousses par rapport à la formulation actuelle.

Si l'intérêt commercial est clair, cette étude a également un intérêt pour le domaine scientifique : l'utilisation de formulations sans camphre pour fabriquer un plastique analogue au celluloïd et le thermoformer est originale et complètement nouvelle, et le lien entre les propriétés mécaniques et physiques des feuilles de celluloïds est très peu connu. Cette étude est l'occasion d'explorer différentes formulations et d'établir des orientations pour les futurs chercheurs.

1.2 Objectifs de la recherche

Ce projet a pour objectif la mise au point de nouvelles formulations à base de nitrocellulose (à faible taux d'azote, 11,5%), pour la fabrication de contenants combustibles, qui pourraient être avantageuses au niveau des propriétés mécaniques et des structures de mousses, par rapport à la composition actuelle (celluloïd). Pour cette application, les propriétés mécaniques sont étroitement liées aux propriétés de combustion. L'obtention d'un matériel ayant des propriétés mécaniques plus élevées pourrait permettre de diminuer l'épaisseur des pièces fabriquées et ainsi de favoriser leur combustion. L'amélioration des propriétés mécaniques vise principalement le module de Young; l'élongation à la rupture et la contrainte à la rupture pourront également être sujettes à amélioration.

Une augmentation d'au moins 30 % du module de Young est recherchée, le gain de propriétés mécaniques devant être assez important pour être acceptable, la production de nouvelle formulation engendrant un certain nombre de coûts. La contrainte et l'élongation à la rupture (relative) sont à améliorer autant que possible, une augmentation de 10% par rapport aux formulations contenant du camphre est visée. Généralement, l'augmentation du module de Young et des contraintes est accompagnée d'une diminution de l'élongation à la rupture, il sera donc important de varier les

concentrations des différents composés étudiés afin de trouver le meilleur compromis pour satisfaire ces objectifs.

Le type et la concentration des plastifiants, des agents de nucléation et des agents moussants chimiques sont les principales variables expérimentales qui seront manipulées. Cette étude se décompose en plusieurs objectifs secondaires :

- Détermination de l'impact de la substitution du camphre par d'autres plastifiants de la nitrocellulose sur les propriétés mécaniques du celluloïd non moussé et sur la morphologie des mousses;
- Détermination de l'influence de la nature et de la concentration des agents de nucléation sur les propriétés mécaniques et la morphologie des mousses;
- Détermination de l'effet de la nature et de la concentration de l'agent moussant chimique ajouté sur les propriétés mécaniques et sur la morphologie des mousses;

Les formulations permettant d'obtenir un matériel avec les propriétés recherchées seront mises en évidence.

1.3 Organisation du mémoire

Dans un premier temps, le domaine de recherche étant spécifique au celluloïd et sa formulation, une revue de la littérature est présentée pour mieux cerner ce matériel et les différentes recherches effectuées sur sa formulation, particulièrement au niveau des plastifiants. Cet état de l'art a également pour objectif de se familiariser avec les différents types de composés (plastifiants, agents de nucléation, agents moussants) ainsi qu'avec les phénomènes entourant le procédé de moussage. C'est l'objet du chapitre 2. Ensuite au chapitre 3, la méthodologie utilisée pour la réalisation des mélanges et leur caractérisation est détaillée. Le chapitre 4 est un article soumis à la revue : « Journal of Applied Polymer Science » comportant les résultats concernant les propriétés mécaniques et thermiques ainsi que les observations des mousses obtenues pour les différentes formulations. Des résultats complémentaires à l'étude qui ne sont pas inclus au chapitre 4 sont rapportés au chapitre 5. Une discussion générale sur le projet et des recommandations sont ensuite proposées dans le chapitre 6. Finalement, le chapitre 7 conclut ce travail en présentant les contributions de cette étude et un sommaire des recommandations.

CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE

2.1 Les celluloïds

Dans la littérature, le celluloïd est souvent considéré comme étant la première matière plastique [4, 12]. Il fait partie des polymères semi-synthétiques, c'est-à-dire qu'il est obtenu par modification chimique de polymères naturels. Il est fabriqué à partir d'un dérivé de la cellulose, le nitrate de cellulose, qui est mélangé au camphre. Jusqu'au début de la Première Guerre mondiale, le coton était la seule matière utilisée pour la fabrication des celluloïds, mais avec la fluctuation de ses prix et l'augmentation de la demande, des procédés à base de pâte à bois, moins coûteux, ont été développés [5, 6, 13]

2.1.1 Le nitrate de cellulose

Le nitrate de cellulose est obtenu par nitration de la cellulose avec un acide inorganique, tel que d'acide nitrique (HNO_3), en présence d'acide sulfurique (H_2SO_4). Le groupe NO_3^- formé par l'acide nitrique en solution va agir comme un déshydratant de la cellulose au niveau de ses fonctions hydroxyles et ainsi former la nitrocellulose, avec un degré de substitution maximal de 3 [3, 14].

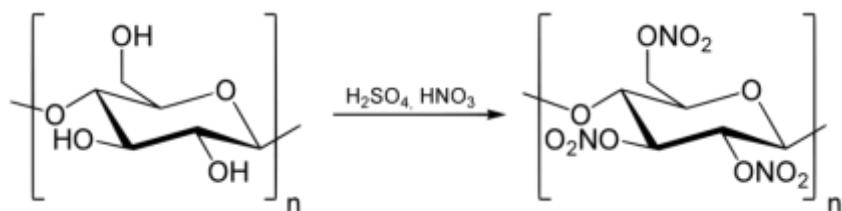


Figure 2.1 Nitration de la cellulose [15]

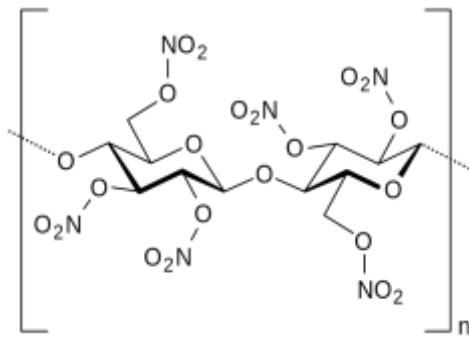


Figure 2.2 Structure moléculaire du nitrate de cellulose [16]

Les propriétés de ce matériau sont en grande partie liées au degré de substitution des groupes hydroxyles qui peut être évalué par le taux d'azote. La solubilité, qui est une caractéristique essentielle dans plusieurs applications, est déterminée par le taux de nitration et le degré de polymérisation. Par exemple, les nitrates de cellulose utilisés pour la fabrication de celluloïds ont un degré de substitution de 1,85 ce qui correspond à un taux d'azote d'environ 11%[3, 5, 12, 13]. En fonction du taux d'azote contenu par le nitrate de cellulose il est possible de définir différents grades utilisés dans le domaine militaire, les grades contenant le plus haut pourcentage d'azote étant utilisés pour la fabrication d'explosifs :

Tableau 2.1 Grades militaires de la nitrocellulose [17]

Grade	% d'azote
A – Type I	12,60 ± 0,10
A – Type II	12,60 ± 0,15
B	13,35 minimum
C – Type I	13,15 ± 0,05
C – Type II	13,25 ± 0,05
D	12,20 ± 0,10
E	12,00 ± 0,10
F	11,55 ± 0,25

La décomposition thermique de la nitrocellulose est provoquée par l’oxydation de la chaîne polymère, que l’on appelle le « carburant », par l’oxydant, les nitrates. Cette réaction est spontanée et autocatalytique. L’énergie de combustion libérée par cette réaction est due au passage de produits initiaux avec une énergie interne importante (nitrate de cellulose) à des produits finaux d’énergie interne plus faible (CO_2 , H_2O , N_2). Le nitrate de cellulose a donc des propriétés de combustion qui sont recherchées pour son utilisation dans la fabrication d’explosifs, mais qui expliquent également sa faible utilisation comme plastique de commodité en raison des risques d’incendie [3, 18].

2.1.2 Les applications de la nitrocellulose

Le nitrate de cellulose est utilisé dans divers domaines comme pour la photographie (1840), la fabrication d’explosifs (1845) ou la fabrication d’objets en plastique (1870). Sa formulation la plus connue (mélange de camphre et de nitrocellulose) a été mise sur le marché sous différentes marques de commerce comme Celluloïd, Collodion, ou encore Xylonite ou Pyroxylane. Parmi les objets fabriqués en celluloïd au début du siècle précédent on retrouvait des manches de coutellerie, où le nitrate de cellulose est utilisé pour imiter l’ivoire, des jouets et des poupées, des pellicules photographiques, des balles de ping-pong, mais aussi dans certains produits cosmétiques comme les vernis à ongles [6, 11, 19-21].

Cependant, certains auteurs comme Gélinas [4] et Michel [6] considèrent que la première utilisation commerciale significative du nitrate de cellulose fut comme explosif militaire. Ceux qui sont utilisés comme explosifs et propulsifs sont généralement des produits de plus haute viscosité (masse molaire) et de plus fortes teneurs en azote (12.6%-13.8% N) que ceux utilisés pour la formulation des peintures et des laques. Le nitrate de cellulose peut être combiné avec d’autres agents explosifs (par exemple nitroglycérine (plastifiant) et nitroguanidine) pour améliorer ses performances. On obtient alors des poudres propulsives double ou triples bases.

2.1.3 Fabrication du celluloïd

La fabrication des celluloïds comporte une succession d'étapes, dont l'élimination de l'eau et de la pulpe de cellulose par séchage, nécessitant l'utilisation d'une presse ou d'un solvant comme l'alcool, l'ajout du plastifiant (camphre), puis la fabrication de blocs et de produits finis comme des feuilles [6, 22].

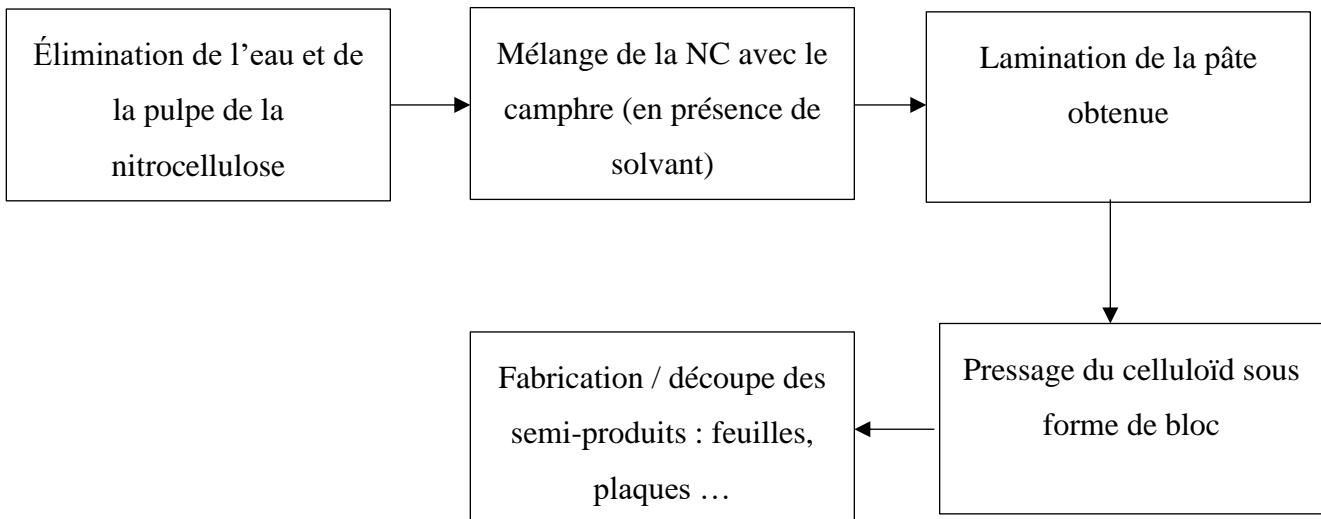


Figure 2.3 Schématisation du procédé de fabrication des feuilles de celluloïd

Le camphre est une cétone de la série terpéنية dont la forme brute est $C_{10}H_{16}O$ (Figure 2.5 et Tableau 2.2). Il se présente sous forme solide et se sublime à une température supérieure à $200^{\circ}C$, ce qui favorise sa présence dans le mélange (température de travail en dessous de $200^{\circ}C$). Le camphre s'insère entre les chaînes macromoléculaires de la nitrocellulose et facilite leur mobilité, ce qui confère au matériau de nouvelles propriétés (thermiques et mécaniques) qui le rendent apte à sa mise en œuvre [6, 23].

Le camphre a été ajouté à la nitrocellulose de différentes façons en fonction des époques : on note d'abord son intégration dite « à la galette » qui consiste à ajouter du camphre en poudre à la nitrocellulose et à faire passer le mélange entre deux meules horizontales excentrées. Un second procédé consiste à additionner le camphre par une opération de « mouillage » : le mélange alcool éthylique (60 à 120 parties), camphre (30 à 40 parties), nitrocellulose (70 à 80 parties) est déposé dans des caisses (généralement en bois doublé de zinc). Le mouillage dure de

douze à vingt-quatre heures. Enfin, le procédé le plus récent consiste à travailler le mélange précédent directement dans un malaxeur horizontal chauffé (Figure 2.4). Il est admis dans la littérature que pour obtenir une qualité moyenne de celluloïd il faut environ deux parties de nitrocellulose pour une de camphre. La plage de composition varie entre 15 et 50% en fonction des propriétés et de la qualité souhaitée, les hautes concentrations en camphre étant évitées pour des raisons monétaires. Le celluloïd transparent par exemple est composé de nitrocellulose et de camphre dans des proportions 2:1 [6, 24]

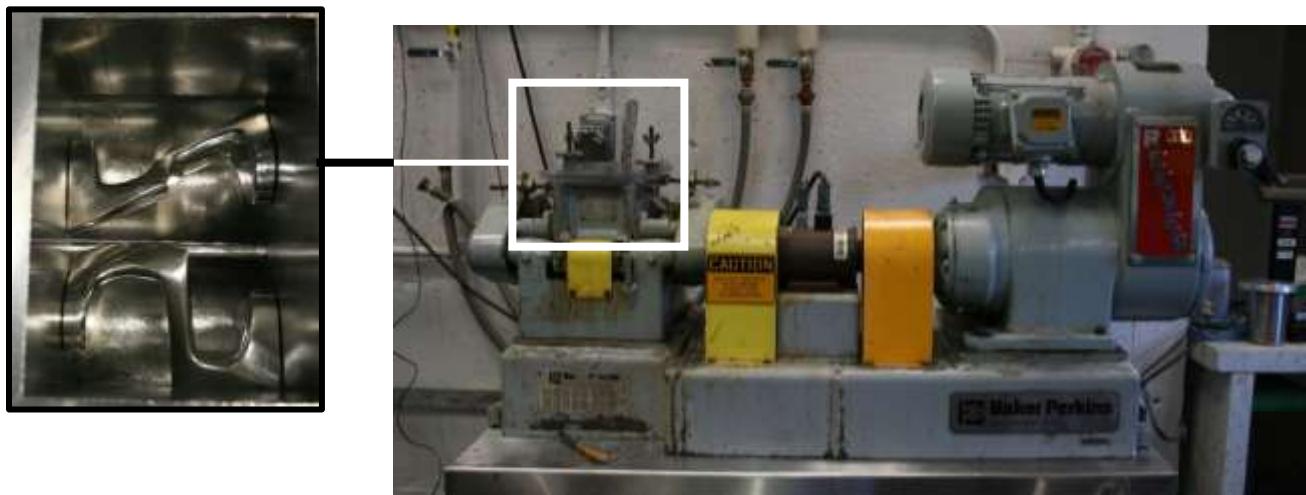


Figure 2.4 Mélangeur horizontal de type sigma blade

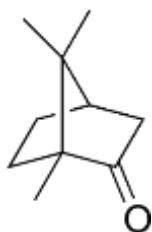


Figure 2.5 Molécule de camphre et principales propriétés [25]

Tableau 2.2 Principales propriétés physiques du camphre [23]

État physique	Solide
Masse moléculaire	152,23 g/mol
Densité	0,992 g/ml à 20°C
Solubilité dans l'eau	1,2 g/L à 20°C
Point de fusion	180 °C
Point d'ébullition	207,2 °C

2.1.4 Fabrication de contenants combustibles en celluloïd

Le celluloïd est particulièrement utilisé dans le domaine militaire pour la fabrication de contenants combustibles. Dans ce secteur, plusieurs technologies sont actuellement en compétition pour le développement de nouveaux produits, comme celle du « felted fiber » et du celluloïd moussé.

L'utilisation de fibres de nitrocellulose « feutrées » (felted fiber) est la plus ancienne. Le matériau obtenu est composé d'un mat de fibres de nitrocellulose auquel est ajouté une résine (acétate polyvinyle, le triazine formaldéhyde, le méthyle méthacrylate ou le polyvinyle butyral) pour le renforcer. Les contenants combustibles sont obtenus par réalisation d'une préforme, à l'aide d'un mandrin de feutrage creux, qui sera ensuite drapée dans un moule par action du vide et chauffé à une température proche de 75 °C [26]. Ce procédé nécessite une forte main d'œuvre, génère des coûts élevés, et produit des pièces qui sont assez sensibles à l'humidité. La résistance mécanique du matériel, surtout à basse température, provoque certains bris de pièces lors de leur utilisation. Pour pallier à ces difficultés, des incrémentés en celluloïd ont été réalisés; le procédé est moins couteux et les pièces obtenues ne sont plus sensibles à l'humidité. [8, 27].

Depuis une dizaine d'années, une technologie concurrente à celle des fibres de nitrocellulose feutrées et du celluloïd conventionnel est en développement. Cette méthode consiste à utiliser du celluloïd moussé pour la fabrication de contenants combustibles. L'utilisation d'une mousse, en augmentant la surface spécifique par unité de volume, va notamment permettre d'améliorer les propriétés de combustion. Elle se divise en deux procédés distincts en fonction de la géométrie considérée. Le premier utilise l'expansion de billes de celluloïd, qui s'apparente au procédé de

fabrication des mousses en polystyrène, pour la réalisation. La saturation des granulés de polymère avec un gaz comme le CO₂ ainsi que l'ajout d'un agent de nucléation dans la formulation permettent aux billes de gonfler sous l'effet de la chaleur (90 °C à 150°C) et de former une structure cohésive [8, 27]. Le second procédé impliquant l'utilisation de celluloïd moussé a été développé pour la fabrication de contenants combustibles par thermoformage [28]. La principale différence avec le procédé d'expansion de billes réside dans la technique de mise en œuvre, les formulations étant sensiblement les mêmes [8, 27]. Seul le moussage par thermoformage sera utilisé dans l'étude présentée, le procédé sera vu en détail dans la partie Méthodologie (section 3.3). Dans le cas des contenants de mortier, les technologies de moussage du celluloïd ont montré qu'elles permettaient une amélioration des propriétés de combustion, et notamment de la vitesse de brûlage, ce qui permet de diminuer le taux d'imbrûlé [8, 27]. La modification de la formulation et des procédés de fabrication est donc au cœur des recherches concernant les charges combustibles ces dernières années et elles sont accès sur l'amélioration des propriétés mécaniques et de combustion du produit final.

2.2 Procédés d'obtention des mousses polymères

La nitrocellulose et le celluloïd étant les principales matières premières utilisées pour ces recherches, la partie précédente a permis de se familiariser avec ces matériaux ainsi qu'avec leur composition chimique, leur procédé de fabrication et leurs applications. Il aurait été intéressant de poursuivre cette seconde partie avec les techniques de moussage utilisées pour le celluloïd, mais ce procédé étant encore jeune, il n'existe que peu de brevets ou d'articles le décrivant.

Ainsi, afin de comprendre au mieux la fabrication de mousses polymères, cette section n'est pas concentrée sur le celluloïd, mais sur la technique de moussage utilisées. Cette technique permet la réalisation d'objets moussés par thermoformage.

2.2.1 Généralités

Les mousses plastiques sont très utilisées dans l'industrie, car elles confèrent aux produits finis de nombreux avantages. Elles possèdent notamment un bon rapport rigidité / poids avec une meilleure résistance à l'impact et à la fatigue que leur homologue non moussé. Ces propriétés mécaniques

sont notamment utilisées pour l'absorption des chocs et dans la confection de structures de panneaux « sandwich » utilisés dans l'aviation ou l'aérospatial [29, 30].

Il existe plusieurs procédés permettant d'obtenir des plastiques moussés, mais ils ont en commun l'usage d'autres composés que le polymère, appelés agents gonflants (ou moussants). Ces agents gonflants peuvent être de différentes natures, on en distingue principalement deux catégories :

- les agents gonflants (ou moussant) chimiques : ils permettent de réaliser des bulles dans la matrice polymère par une réaction chimique engendrant leur dégradation et la génération de gaz. C'est le cas de l' Azobisisobutyronitrile (AIBN) et l'azodicarbonamide par exemple.
- les agents gonflants physiques : ce sont souvent des gaz comme le CO₂, le N₂, le pentane ou le butane qui sont introduits sous pression dans la matrice polymère et qui génèrent des bulles par décompression ou chauffage [28, 30, 31].

2.2.2 Principe de la nucléation

Le phénomène de nucléation apparaît notamment lors du moussage et consiste en l'apparition de sites de croissance de bulles, appelés nuclei, au sein de la matrice polymère, et ce, sous l'action du gaz présent dans la matrice. Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique de nucléation dont le principal objectif est d'essayer de prédire la vitesse de nucléation R_n dans un volume considéré et pendant un temps donné [30, 32, 33].

La vitesse de nucléation R_n peut être définie de façon générale, par :

$$R_n = C \exp\left(\frac{-\Delta G}{k_B * T}\right) \text{ - Équation 2.1}$$

Où ΔG correspond à la barrière d'énergie libre nécessaire pour former un nucléus de taille critique (J), k_B à la constante de Boltzmann (J/K), T la température, et C à un facteur cinétique mettant en jeu le nombre de sites de nucléation, la vitesse de fixation des molécules au noyau, et le facteur de Zeldovich, [32, 34].

Le terme ΔG est défini par l'équation 2.2 :

$$\Delta G = \frac{16\pi\sigma^3}{3(P^* - P_{syst.})^2} \text{ - Équation 2.2}$$

σ étant la tension de surface, gaz /polymère (N/m), P^* la pression à l'intérieur de la bulle (Pa) et $P_{\text{syst.}}$ la pression à l'intérieur du système gaz/polymère (Pa) [30, 32, 33].

L'équation 2.1 peut également être considérée comme étant le résultat de deux facteurs : le nombre de sites de nucléation N_s et la probabilité d'apparition de bulles de taille critique autour de ces sites $\exp\left(\frac{-\Delta G}{K_B*T}\right)$. D'après Sear [32], il existe un lien de proportionnalité entre ces deux facteurs. Ainsi, pour un ΔG positif, plus sa valeur est importante, plus la probabilité de former des bulles est faible (par définition), plus le nombre de sites de nucléation est faible et la nucléation lente.

Afin de pouvoir prédire correctement cette vitesse de nucléation, il est important de comprendre que ce phénomène se décompose en 2 modes de nucléation différents : la nucléation homogène et la nucléation hétérogène qui peuvent être décrites par la théorie classique de nucléation [30, 34, 35].

La nucléation homogène apparaît selon plusieurs auteurs comme étant la plus rare. Dans ce mode de nucléation, la probabilité d'apparition d'un nucleus est la même dans tout le volume du polymère, sans site préférentiel. Ce mode de nucléation est mis en jeu lorsqu'un changement thermodynamique apparaît dans le mélange polymère/gaz, comme lors d'une diminution de pression (en dessous de la pression de vapeur saturante) ou une augmentation de la température qui favorise la désolubilisation du gaz. L'instabilité ainsi créée va provoquer la condensation du gaz et la formation spontanée de bulles [30, 34, 36].

Le mode de nucléation hétérogène est basé sur l'existence de défauts, ou d'autres phases, pour amorcer le développement de bulles. Woelfle [37] précise que l'on peut considérer une nucléation comme étant hétérogène s'il y a un corps étranger dans la solution en plus de la phase polymère/gaz dissout considérée. Ce « corps étranger » peut correspondre à des particules (agents de nucléation par exemple), ou à des cavités présentes dans le mélange. Il a également été montré que l'angle de contact θ entre le corps étranger et la bulle ainsi que la géométrie de la surface (dans le cas d'une particule) sont des paramètres importants de la nucléation. Dans le cas hétérogène, les bulles vont alors se développer à l'interface entre deux phases ce qui nécessite un besoin énergétique moindre que pour la nucléation homogène (Figure 2.6) [30, 37].

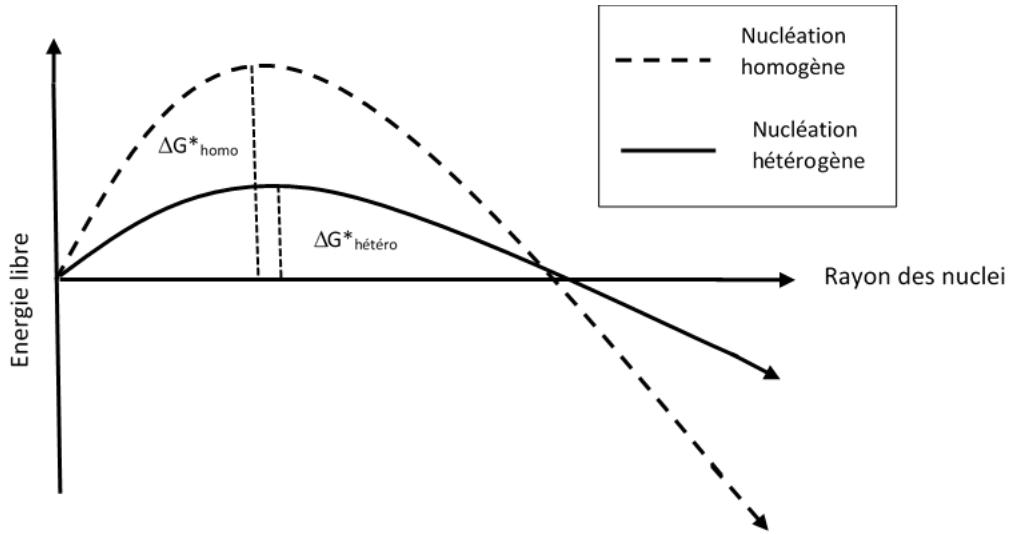


Figure 2.6 Énergie nécessaire pour la nucléation des bulles (Inspiré de [30])

Les énergies d'activation pour les deux modes de nucléation observés ΔG_{homo} et $\Delta G_{hétéro}$ peuvent être reliées l'une à l'autre via l'équation 2.3 par un facteur S prenant en compte l'angle de contact θ abordé précédemment [35].

$$\Delta G_{hétéro} = \Delta G_{homo} * S(\theta) \text{ - Équation 2.3}$$

Avec

$$S(\theta) = \frac{1}{4} * (2 + \cos(\theta))(1 - \cos(\theta))^2 \text{ - Équation 2.4}$$

En considérant le fait que $\Delta G_{homo} > \Delta G_{hétéro}$ et en reprenant l'équation 2.1, on constate que la vitesse de nucléation est plus grande dans le cas hétérogène. De plus, il a été vu que plus la valeur de ΔG est importante, plus le nombre de sites de nucléation est bas et la probabilité d'apparition de bulles faible ce qui tend à confirmer que la nucléation homogène est plus rare que la nucléation hétérogène.

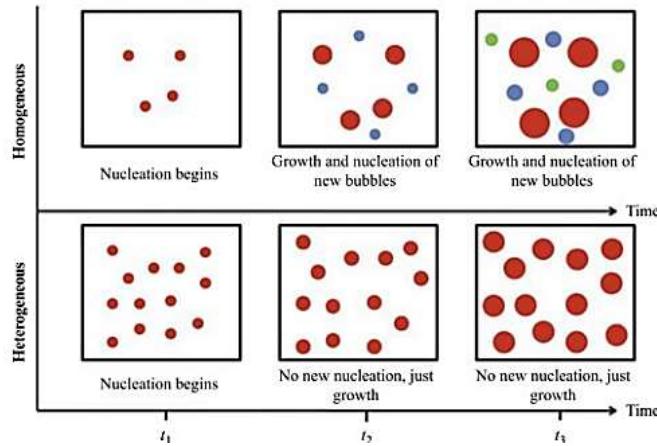


Figure 2.7 Différence entre la nucléation homogène et la nucléation hétérogène

[35]

La Figure 2.7 met en évidence une différence dans l'homogénéité de la mousse formée. La nucléation homogène se déclenchant de façon « aléatoire », des sites de nucléation continuant d'apparaître pendant la croissance des premières bulles. Dans les cas de la nucléation hétérogène, la plupart des bulles se forment au même moment au niveau des particules dispersées dans le mélange, la taille des bulles formées est donc plus homogène [35].

Les phénomènes de nucléation décrits dans cette section sont à l'origine de la formation des bulles dans le matériau qui formeront la mousse. La nucléation homogène étant toujours présente dans les conditions de fabrication des mousses, il est important de prendre en compte les facteurs influençant la nucléation hétérogène pour avoir un meilleur contrôle sur la densité de bulles dans le polymère. L'ajout de particules dans le matériau (agents de nucléation), semble donc favoriser la nucléation hétérogène, chaque particule jouant le rôle d'un site préférentiel pour la formation d'une bulle. La dispersion de ces particules dans le mélange devrait permettre de réguler l'homogénéité de la mousse tandis que la quantité de particules introduites devrait avoir une influence sur la densité de mousse et la taille des cellules.

2.2.3 Moussage par solubilisation du CO₂ dans les feuilles de polymère et thermoformage

2.2.3.1 Solubilisation du CO₂ dans les feuilles de polymère

Il existe plusieurs procédés de moussage qui utilise la solubilisation du CO₂ dans le polymère, comme l'extrusion mousse par exemple ou encore le moussage par thermoformage, qui nous intéresse plus particulièrement. L'imprégnation de la matrice polymère par un gaz est généralement utilisée avec du dioxyde de carbone (CO₂) ou du diazote (N₂). Cependant, nous nous intéressons davantage au cas du CO₂, car il est peu cher, non toxique et soluble dans une grande partie des polymères [28, 33]. Ce procédé, similaire à celui utilisé par Tang et al. [38], consiste à placer des feuilles de polymère dans un contenant hermétique et à les mettre en contact avec du gaz sous pression jusqu'à obtenir la concentration de ce gaz désirée dans les feuilles de polymère. Étant fortement dépendant de la solubilité du gaz dans la matrice, il apparaît intéressant de comprendre les effets du CO₂ dans le polymère et les différents facteurs régissant sa solubilité pour avoir une meilleure compréhension de ce procédé.

Le dioxyde de carbone est une petite molécule qui est considérée comme inerte chimiquement. Il se trouve à l'état gazeux dans des conditions de température et de pression normales (1 atm ; 25 °C) et n'est toxique qu'à des concentrations élevées. Mêlangé à une matrice polymère, le CO₂ agit comme un plastifiant, c'est-à-dire qu'il va permettre une diminution de la viscosité du matériel et abaisser sa température de transition vitreuse [33, 39]. Ce changement de propriétés, engendré par la solubilisation du CO₂ dans le polymère, peut avoir des avantages pour leur mise en œuvre, notamment en thermoformage, car cela va permettre aux matériaux d'avoir une meilleure formabilité. Ainsi, d'après Branch et Wardle [28], des essais de thermoformage réalisés avec du PET saturé en CO₂ à une concentration proche de 8% à 9% en poids ont permis une réduction de la température de transition vitreuse du polymère de 20°C. Cependant, s'agissant d'une interaction physique entre le gaz et le polymère, les molécules de CO₂ peuvent s'échapper de la matrice, la plastification est donc considérée comme réversible.

D'après plusieurs auteurs, il semble que l'interaction entre le CO₂ et la matrice polymère soit dépendante de la pression et de la température à laquelle est réalisée la sorption du gaz ainsi que des propriétés intrinsèques du matériau. En ce qui concerne ces propriétés intrinsèques, d'une part on constate que les groupements polaires semblent plus favorables aux interactions entre le

polymère et les molécules de gaz et, d'autre part, il apparaît que les zones amorphes facilitent l'insertion des molécules dans la matrice polymère. La solubilisation du CO₂ dans le polymère apparaît donc bien comme étant dépendante de la nature de celui-ci [30, 33, 40].

Pour ce qui est de la relation entre les interactions CO₂-Polymère et les conditions de pression et de température Common [40] a montré que pour la plupart des polymères, la solubilité du gaz dans la matrice augmente avec l'augmentation de pression. Sur une courbe de sorption du CO₂, on constate que la solubilité du gaz atteint un palier à partir duquel l'augmentation de la pression n'influence plus ou très peu la solubilité du gaz. Un exemple de courbes isothermes de la solubilité du CO₂ dans différents polymères en fonction de la pression est présenté en Figure 2.8.

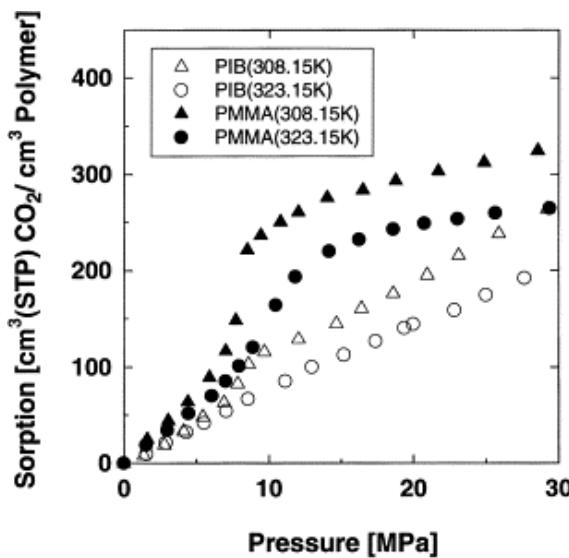


Figure 2.8 Courbes de solubilité du CO₂ en fonction de la pression dans du polyisobutylène (PIB) et du PMMA en mode isotherme [41]

L'étude proposée par Nawaby et ses collaborateurs [42] montre également que la sorption du CO₂ est plus importante à basse température et que la solubilité du gaz dans le polymère augmente (ainsi que la concentration en gaz à saturation), bien que le coefficient de diffusion soit plus faible. La diminution du coefficient de diffusion avec la température rend le temps de sorption pour atteindre la saturation du polymère en gaz plus longue, mais augmente le niveau de celle-ci. L'effet de la température sur la solubilité est illustré en Figure 2.9.

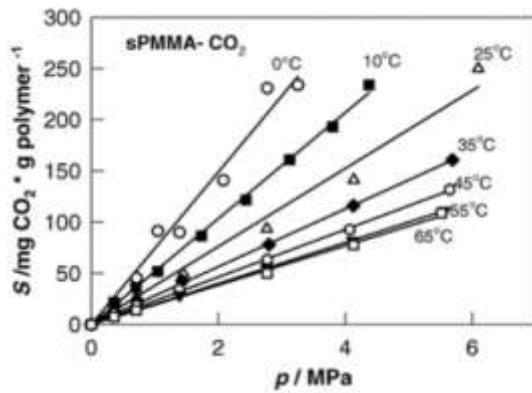


Figure 2.9 Courbes de solubilité du CO₂ dans le polyméthacrylate de méthyle en fonction de la pression pour différentes températures [42]

Il existe plusieurs modèles pour décrire la solubilité de CO₂ dans les polymères en fonction de la pression du CO₂ comme le décrivent les travaux de Van et Thanh [33] et Faure[43]. Ils citent notamment des modèles connus comme la loi d'Henry, la loi de Langmuir ou encore l'équation d'état de Sanchez-Lacombe.

Lorsque l'on travaille à de faibles pressions, la modélisation par la loi d'Henry est satisfaisante, car la solubilité du CO₂ a un comportement linéaire vis-à-vis de la pression du gaz. Définie par l'équation $x_i = P_i/H_i$ où x_i est la fraction molaire du gaz i , P_i la pression partielle et H_i la constante d'Henry, la loi d'Henry permet de visualiser les effets de températures et de pressions décrits précédemment. En effet, H_i est fonction de la nature du gaz et de la température. Ainsi, pour une pression de saturation donnée, si la température diminue, H_i diminue et x_i augmente. Cela illustre les effets de la température sur la concentration de gaz décrits par Nawaby [42]. Il est néanmoins important de tenir compte de « l'état physique » du polymère, en considérant la température de travail. En effet, lorsque l'on se situe en dessous de la température de transition vitreuse, la solubilité du gaz peut être modélisée par la loi d'Henry d'une part, qui permet de modéliser l'effet de la dissolution du gaz dans la matrice polymère, mais aussi par la loi de Langmuir, qui permet de modéliser l'adsorption du gaz [30, 43]. La prise en compte de ces deux phénomènes s'appelle le mode « dual ». Les différentes courbes obtenues en fonction de la loi utilisée pour la modélisation sont présentées en Figure 2.10.

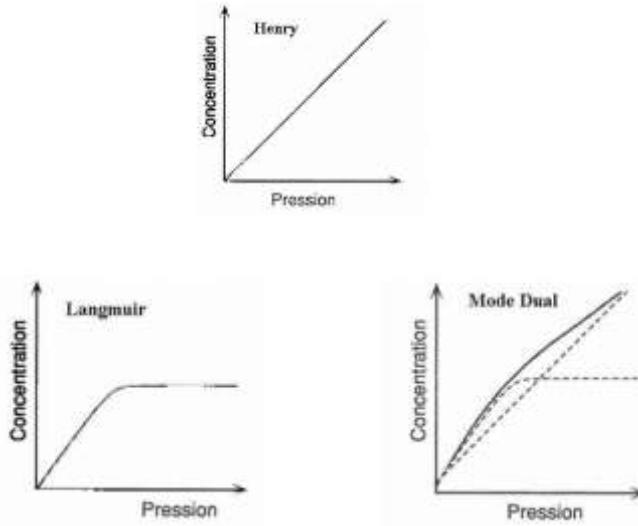


Figure 2.10 Représentation des courbes de la concentration de gaz en fonction de la pression suivant le modèle d'Henry, de Langmuir et suivant le mode « dual » [43]

2.2.3.2 Thermoformage des feuilles saturées

Le thermoformage est un procédé de mise en forme des polymères thermoplastiques permettant, à partir de produits semi-ouvrés comme des plaques ou des feuilles, de réaliser des objets concaves d'épaisseur proche de l'épaisseur du matériau de départ. Les plaques et les feuilles sont généralement extrudées ou calandrées [44-46].

Cette technique consiste à chauffer une feuille de polymère jusqu'à une température supérieure à la température de transition vitreuse du matériau, afin de permettre sa déformation, puis à la mettre en forme à l'aide d'un moule. S'en suit une étape de refroidissement avant le démoulage du produit fini [4, 44-46]. Le semi-produit sera déformé dans un moule (thermoformage négatif) ou sur un moule (thermoformage positif) dont il épousera la forme par action d'une différence de pression entre ses faces [28, 45]. Le cycle de thermoformage classique se compose de 5 étapes [45, 46]:

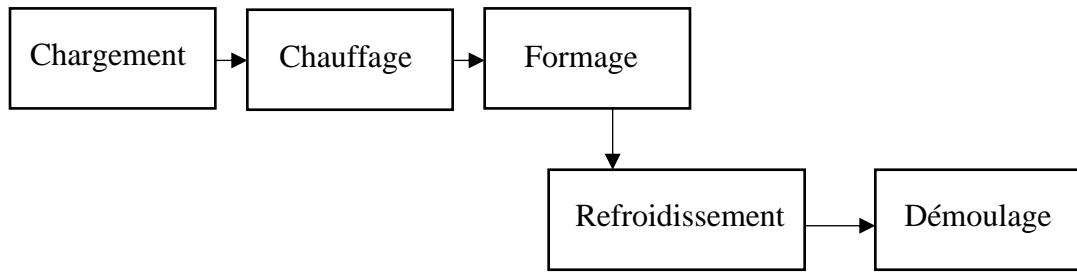


Figure 2.11 Étapes du cycle de thermoformage classique

- Le chargement, qui consiste à fixer une plaque ou une feuille de polymère rigide sur un cadre (serre-flanc).
- Le chauffage de la plaque (par rayonnement) : la feuille est chauffée à une température permettant sa déformation. Cette température doit permettre à la feuille d'être assez flexible pour se déformer, mais d'être encore assez rigide pour ne pas s'effondrer sous son propre poids [28, 44, 45]. Les modes de déformations imposés par ce procédé sont du type étirage, uni ou bi axial ainsi que du cisaillement. Le chauffage s'effectue à des températures un peu au-delà de la transition vitreuse pour les polymères amorphes et proches de la température de fusion pour les polymères semi-cristallins [44-46]
- Formage : déformation de la plaque et maintien de la forme jusqu'à la fin du refroidissement. Cette étape peut être faite de diverses façons, par exemple par aspiration (par le vide), par poinçon ou encore par gonflage [4, 45, 46]
- Refroidissement de l'objet (peut être fait par jet d'air).
- Démoulage de la pièce formée et sortie du cadre.

Des opérations de finition comme la découpe, la soudure, le collage, le scellage à chaud ou encore la métallisation peuvent intervenir par la suite [46].

Il est possible de former une mousse par thermoformage en utilisant des feuilles saturées en CO₂ [28]. La formation de la mousse intervient lors de l'étape de chauffage, l'augmentation de la température provoquant la dégradation de l'agent moussant et la formation de la mousse sous l'action du CO₂.

2.2.4 Caractérisation de la structure des mousses polymères

Le procédé de formation des mousses, ainsi que le type et la concentration d'agent moussant (physique ou chimique), et d'agents de nucléation peuvent avoir une influence sur la structure de la mousse obtenue, il est donc important de pouvoir la caractériser. Il apparaît dans la littérature que cette caractérisation peut être faite à l'aide des paramètres contrôlés par la phase gazeuse d'une part (comme la taille des cellules, cellules ouvertes ou fermées et le nombre de cellules) ainsi que par des paramètres régis par la phase polymérique d'autre part (comme l'épaisseur des murs des cellules par exemple) [47, 48]. Les structures de mousses sont composées de deux types de cellules, des cellules dites « fermées » et celles dites « ouvertes » (Figure 2.12), l'un étant souvent majoritaire dépendamment du procédé de formation utilisé, des conditions de mise en œuvre et de la nature du polymère. En effet, les polymères élastiques auront davantage tendance à former des cellules ouvertes alors que les polymères rigides formeront davantage des structures à cellules fermées [47, 48]. Ces auteurs précisent également que la plupart des mousses à faible densité avec des cellules fermées possèdent des cellules polygonales dont il est possible de définir la géométrie de façon plus précise.

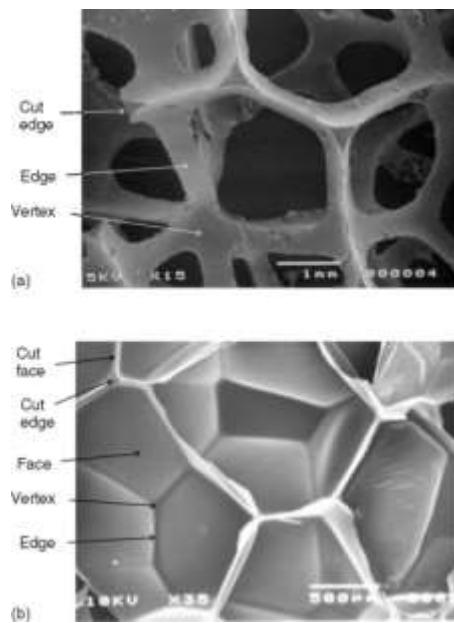


Figure 2.12 Photographies prises au MEB d'un PU à cellules ouvertes de densité 28 kgm^{-3} (a) et d'un Polyéthylène (LDPE) à cellules fermées d'une densité de 24 kgm^{-3} [48]

Lorsque l'on observe les structures de mousse, la répartition des diamètres de bulles peut également s'avérer très variable. On distingue généralement trois concepts (ou modes) : mono modal, qui ne contient qu'une seule taille de bulles, bi modal qui comporte généralement deux tailles cellules, et le poly modale qui contient une large gamme de tailles de cellules. Il apparaît que plus la mousse est homogène en termes de diamètre de cellules et plus les propriétés mécaniques sont élevées.

Le nombre de cellules contenues dans la mousse a également son importance, l'augmentation du nombre de cellules dans le polymère semble conduire à une augmentation de l'elongation relative, ainsi qu'à celle de la résistance en traction et en compression de la mousse. Le nombre de cellules contenues dans une mousse (N_c en nombre de cellule/cm³) peut être déterminé grâce à la densité de la matrice polymère ρ_p (g/cm³), la densité de la mousse ρ_m (g/cm³), ainsi qu'avec le diamètre moyen des cellules d (mm) (Eq-2.5)[47, 49] :

$$N_c = \frac{1 - \rho_m / \rho_p}{10^{-4} * d} \text{ - Équation 2.5}$$

L'épaisseur des murs composant les cellules est également importante à prendre en compte [47, 48], car elle semble être responsable des variations de propriétés observées pour des mousses de mêmes densités issues du même polymère. Ainsi, en plus de caractériser cette épaisseur expérimentalement à l'aide d'un microscope électronique à balayage par exemple, l'équation 2.7 peut être utilisée pour déterminer l'épaisseur moyenne des murs de cellules en utilisant la densité de la matrice polymère ρ_p (kg/m³), la densité de la mousse ρ_m (kg/m³), ainsi que le diamètre moyen des cellules d (mm) :

$$\delta = \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \rho_m / \rho_p}} - 1 \right) \text{ - Équation 2.6}$$

L'influence de la densité des mousses sur ses propriétés apparaît également comme étant un facteur important dans la littérature, les propriétés mécaniques des mousses polymériques étant souvent

proportionnelles à leur densité [50]. Il est ainsi possible de classer les mousses obtenues en fonction de leur densité, les mousses très légères ayant une densité comprise entre 3 et 50 kg/m³, les mousses moyennement denses une densité comprise entre 200 et 500 kg/m³ et les mousses très denses une densité supérieure à 700 kg/m³ [47].

Il semble néanmoins important de préciser que la caractérisation des mousses dépend de la méthode d'observation utilisée (MEB, microscope optique ...), mais aussi de la méthode d'estimation (directe par observation, ou indirecte par calcul). La simplification des structures de mousse observées utilisée pour faciliter la prise de mesure et le protocole expérimental de mesure des cellules peuvent également être à l'origine de certaines variations [47].

2.3 Les additifs favorisant le moussage et/ou l'augmentation des propriétés mécaniques

Cette troisième partie a pour objectif de se familiariser davantage avec certains additifs comme les plastifiants et les agents de nucléation. Le rôle et le mode d'action de ces différents composés sont étudiés, d'abord d'un point de vue général, puis plus particulièrement pour le celluloïd.

2.3.1 Les Plastifiants

2.3.1.1 Généralités

Un plastifiant est défini par la norme ISO 472 comme étant « une substance de faible volatilité qui est incorporée à une matière plastique, afin d'abaisser son intervalle de ramollissement, de faciliter sa mise en œuvre et d'augmenter sa flexibilité ou son extensibilité » [51]. Cela peut notamment se traduire par une réduction de la viscosité à l'état fondu, un abaissement de la température de transition vitreuse (T_g) ou une diminution du module d'élasticité de l'objet plastifié [52]. Les plastifiants peuvent également être caractérisés par leur poids moléculaire généralement faible et qui doit être inférieur à celui du polymère à plastifier. Les molécules de plastifiant vont se dissoudre dans la matrice et limiter les interactions chaîne-chaîne en les espaçant les unes des autres. La cohésion de la matière est diminuée et le mouvement moléculaire facilité. Les plastifiants sont dits

« idéaux » quand ils sont miscibles et compatibles avec un polymère donné dans toutes les proportions, cela pouvant aller jusqu'à 50% en poids dans certains cas. La nature et les quantités de plastifiants utilisées influencent les propriétés du polymère, notamment les propriétés mécaniques avec, par exemple, une augmentation de l'élongation à la rupture lorsque la concentration de plastifiant augmente. Les phénomènes de migration des molécules de plastifiant en dehors de la matrice polymère sont signalés dans la littérature comme étant à surveiller, car ils provoquent des pertes de souplesse et une diminution des propriétés mécaniques à long terme [52-55].

En fonction de la nature du plastifiant, ses interactions avec le polymère peuvent être le résultat de réactions chimiques (plastifiant interne) où celui d'un encombrement « physique » de l'espace (plastifiant externe). Ces derniers sont les plus couramment utilisés de par leur faible coût et leur plus grande efficacité pour diminuer la T_g du polymère. Il existe également une grande diversité dans la nature chimique des plastifiants. On retrouve par exemple des esters, des alcools, des phtalates, des glycols ou encore des époxydes, ce qui permet de trouver facilement un composé, sous forme solide ou liquide, adapté au polymère à mettre en œuvre [11, 53, 54, 56].

Les auteurs Immergut et Mark [57] précisent que le choix d'un plastifiant doit se faire selon trois critères : la compatibilité, l'efficacité et la permanence (Figure 2.13). La compatibilité entre le plastifiant et le polymère, notamment la compatibilité chimique, est un critère nécessaire à l'utilisation d'un plastifiant, pour éviter des phénomènes comme la migration ou la séparation de phases. Des facteurs comme la polarité, le poids moléculaire du plastifiant (qui doit être inférieur à celui du polymère), ainsi que la présence d'autres substances chimiques sont également à prendre en compte pour la satisfaction de ce critère. Idéalement, le plastifiant doit rester inerte vis-à-vis des éléments extérieurs tels que l'eau ou l'oxygène. Le critère de permanence représente la capacité du plastifiant à rester dans la matrice polymère. La volatilité du plastifiant ainsi que son point d'ébullition (ou de sublimation) peuvent être de bons indicateurs pour s'assurer de sa présence aux températures d'utilisation et de mise en œuvre. Enfin, le critère d'efficacité désigne la capacité du plastifiant à améliorer les propriétés (mécaniques, thermiques ...) visées par rapport à la quantité introduite dans le mélange. En plus de la géométrie des molécules, le critère de diffusion est également à prendre en compte, une augmentation de la diffusion engendrant une amélioration de l'efficacité du plastifiant. En général, l'efficacité augmente quand la taille des molécules de plastifiant diminue. L'entièvre satisfaction de ces trois critères est difficile puisque certaines

conditions entrent en contradiction, il s'agira donc de trouver un bon compromis entre ces différents critères.

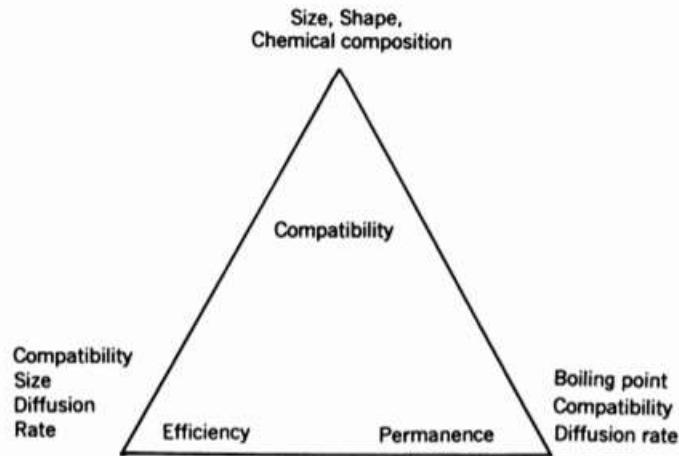


Figure 2.13 Interactions existantes entre 3 propriétés des plastifiants : la compatibilité, l'efficacité et la permanence [57]

2.3.1.2 Théorie de la plastification

Il existe plusieurs théories qui expliquent la « plastification » et qui ont pour but de décrire le mécanisme d'action des plastifiants sur les chaînes de polymères. Les trois approches qui sont souvent présentées dans la littérature sont la théorie de lubrification, la théorie des gels et la théorie du volume libre.

La théorie de la lubrification considère que le plastifiant agit sur les chaînes du polymère comme un lubrifiant. Son affinité avec le polymère lui permet de s'insérer entre les chaînes et de limiter les interactions entre elles. Celles-ci vont « glisser » les unes sur les autres, la résistance interne est alors diminuée et le mouvement moléculaire facilité. Cette théorie suppose donc qu'en l'absence de plastifiant, les chaînes n'ont pas un mouvement libre du fait des irrégularités qu'elles contiennent. Pour que l'effet de lubrification soit efficace, il y a certains critères à prendre en compte comme la géométrie des particules et leur affinité avec le polymère. Ces deux critères déterminent la facilité avec laquelle le plastifiant va pouvoir s'insérer entre les chaînes du polymère

et ainsi maximiser l'effet glissant. L'affinité peut être caractérisée par la présence de groupes attracteurs, par leur nature et leur nombre sur les chaînes polymères et sur le plastifiant, ainsi que par la géométrie des particules (taille et forme). [52, 57-59]

La théorie des gels considère que la cohésion et la rigidité du polymère viennent de sa structure tridimensionnelle et que les chaînes de polymères sont faiblement attachées entre elles. Ainsi, l'action du plastifiant est de briser aléatoirement des liaisons interchaînes tout le long de la chaîne polymère et de créer un gel. Le plastifiant va alors avoir le même effet qu'un solvant et agir sur les sites avec le moins de cohésion comme c'est le cas des phases amorphes pour un polymère semi-cristallin. Cette théorie suppose qu'il existe deux types de liaisons possibles entre le polymère et le plastifiant : des liaisons permanentes et des liaisons temporaires. Les liaisons se forment et disparaissent de façon dynamique au fur et à mesure que les chaînes sont solvatées et désolvatées par les molécules de plastifiants. Cette théorie apporte une explication à la plus grande efficacité constatée pour les plastifiants externes par rapport aux plastifiants internes. En effet, les plastifiants externes sont libres de créer ces liaisons temporaires à leur guise et se déplacent au sein du polymère en agissant sur différentes zones, ce qui n'est pas le cas avec les plastifiants internes [58-60].

La théorie du volume libre considère que l'introduction d'un plastifiant dans la matrice polymère va augmenter le « volume libre » et donc permettre les mouvements moléculaires jusqu'à une température plus faible que pour le polymère seul. Ceci semble expliquer la raison de la diminution de la T_g d'un polymère observée avec l'ajout d'un plastifiant. En effet, cette théorie prend en compte qu'il existe dans le polymère un volume créé par le mouvement des chaînes, mais aussi par celui des groupes terminaux, ou des ramifications, le long de la chaîne polymère. Ce volume est appelé « volume libre » et existe même à 0 K (Figure 2.14). Le mouvement moléculaire augmentant avec la température, le volume libre généré par ce mouvement augmente également. Cela prend en compte qu'avant le dépassement de la T_g , le mouvement moléculaire interne au polymère est limité. Ainsi, en s'insérant entre les chaînes de polymère le plastifiant diminue la cohésion et augmente les mouvements des chaînes. Il apparaît alors qu'à une même température, un polymère seul et un polymère plastifié n'ont pas le même volume libre, celui du polymère plastifié étant augmenté par la présence du plastifiant. La T_g , ici représentée par une réduction importante de mouvement moléculaire du volume libre (dans le cas d'un refroidissement), se situe donc à plus basse température pour le polymère plastifié que pour le polymère seul [58-60].

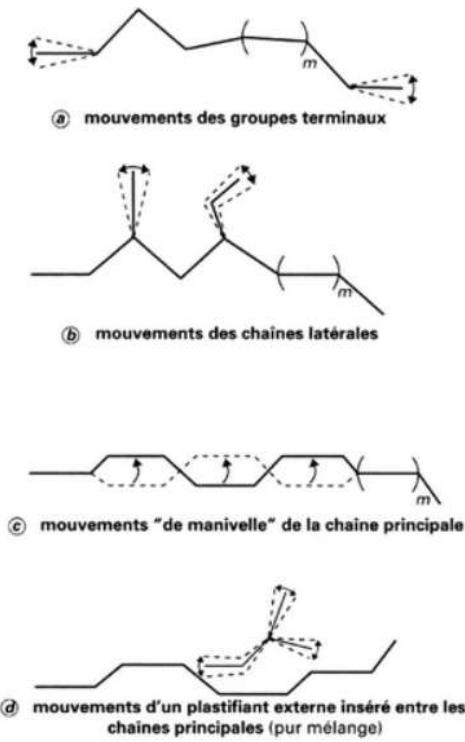


Figure 2.14 Source de volume libre utilisé pour la plastification [60]

Ces trois approches témoignent de l'évolution et du raffinement des théories décrivant le mode d'action des plastifiants sur les chaînes polymères et permettent d'expliquer la plupart des phénomènes observables. Certains auteurs comme Verrier [60] apportent un complément à ces 3 approches en ajoutant un aspect cinétique (théorie mécanistique) et font intervenir des notions thermodynamiques comme la solubilité, ou les pressions internes.

2.3.1.3 Les plastifiants de la nitrocellulose

Comme il a été vu dans la partie 2.1.3, le camphre est le plastifiant historiquement utilisé dans la formulation du celluloïd et est encore très répandu dans l'industrie. Certains domaines, comme celui des cosmétiques, ont cependant cherché à en limiter l'usage. Dans le cas de la formulation de vernis à ongles, la permanence et la toxicité du camphre (allergène) au sein du mélange n'étaient pas satisfaisantes, il a donc été nécessaire de le remplacer. Le plastifiant utilisé dans ces formulations doit permettre au film de vernis d'avoir certaines propriétés pour répondre à son utilisation, comme une certaine souplesse, de bonnes propriétés filmogènes et une résistance au choc importante. Il doit également être chimiquement compatible avec les produits du mélange dont fait partie la nitrocellulose. Les plastifiants tels que les phtalates, comme le dibutyl phtalate,

ont été très utilisés dans les années 1980, de même que les polymères considérés comme source de formol, telles que les résines polyuréthane. Cependant, ils ont fait l'objet de réglementation et ne sont plus, ou très peu, exploités. La formulation de poudre propulsive emploie également de la nitrocellulose plastifiée à l'aide de plastifiant nitré. Quatre types de composés sont souvent cités dans la littérature comme étant des plastifiants utilisés en formulation avec la nitrocellulose :

- les adipates, comme le bis(2-éthylhexyle)adipate (DEHA),
- les citrates, tels que l'acétylcitrate de tributyle,
- les glycols et leurs dérivés, comme le néopentylglycol, et le glycéryl tribenzoate [11, 61, 62],
- les esters nitrés comme le triméthyloléthane trinitrate (TEMTN), le triéthylène glycol dinitrate (TEGDN) ou la nitroglycérine (NG) [63-65].

Leurs structures chimiques sont représentées Figure 2.15 et leurs propriétés sont reportées dans le Tableau 2.3.

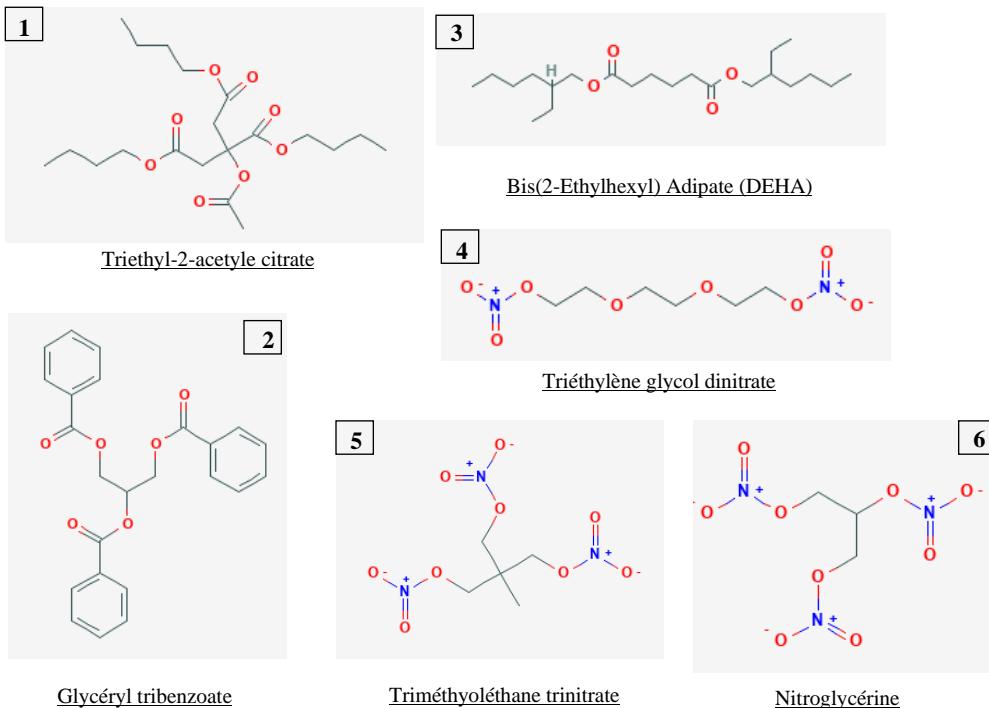


Figure 2.15 Plastifiants utilisés en formulation avec la nitrocellulose : plastifiants 1 à 3 dans le domaine des cosmétiques (NC : 10.2 - 12.2 % d'azote); plastifiants 4 à 6 pour la fabrication de poudres propulsives (NC : 12.6 % - 13.15%, d'azote) [63, 64, 66-73].

Tableau 2.3 Propriétés de certains plastifiants de la nitrocellulose [66-68, 70-84]

	DEHA	Triethyl-2-acétyle citrate	glycéryl tribenzoate	TMETN	TEGDN	NG
Formule brute	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	C ₁₄ H ₂₂ O ₈	C ₂₄ H ₂₀ O ₆	C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₈	C ₅ H ₉ N ₃ O ₉	C ₃ H ₅ N ₃ O ₉
Masse molaire (g/mol)	370	318	404	240	255	227
Densité 20-25 ° (g/cm ³)	0.92	1.05	1.22	1.30	1.51	1.7
Point de fusion (°C)	-90 à -67	-80 à -59	68-76	66	77	13.5
Point d'ébullition (°C)	417	327	486	327	344	250-280
Forme	Liquide	Liquide	Solide	Solide	Solide	Liquide
Pression de vapeur saturante à 25 °C	110 Pa	0.026 Pa	5.64E-10 Pa	0.12 Pa	0.06 Pa	0.04 Pa

Il est cependant important de préciser qu'aucune source dans la littérature traitant de l'usage de formulations autres que celle avec du camphre (pour la fabrication d'objet en celluloïd thermoformé) n'a été trouvée. Il est donc nécessaire de faire des essais préalables avant l'utilisation de nouvelles formulations.

2.3.2 Agents de nucléation

2.3.2.1 Généralités

Les agents de nucléation sont des composés introduits dans la formulation du polymère qui permettent d'augmenter la densité de bulles obtenues lors du moussage en favorisant la nucléation hétérogène. Comme cela a été présenté dans la partie 2.2.2, la nucléation hétérogène a lieu en présence d'un corps étranger, celui-ci servant de site préférentiel à l'adsorption de gaz et à la croissance de bulles [30, 37]. Les agents de nucléations utilisés peuvent être inorganiques, comme c'est le cas des charges telles que le talc ou le noir de carbone, ou bien organiques comme les élastomères. Les nano particules comme des nano argiles ou des nanotubes de carbone sont

également utilisées. Les agents de nucléation se présentent généralement sous forme de poudre dont la géométrie et la nature sont des paramètres influençant les caractéristiques finales de la mousse [30, 37, 85].

En ce qui concerne la géométrie des particules, B. Roquebert [30] précise qu'il est nécessaire de l'ajuster en fonction de la pression de saturation utilisée. Ainsi, pour de fortes pressions, de l'ordre de 2000 Psi, des particules de petite taille ($0.7\mu\text{m}$) sont à privilégier pour obtenir une densité de bulles importante. À l'inverse, une géométrie plus importante ($3.5\mu\text{m}$) doit être utilisée pour de plus faibles pressions, de l'ordre de 1000 Psi, afin d'obtenir le même résultat [30, 37].

En plus de la taille des particules, leur forme est également à prendre en compte, car elle influe sur le mouillage de la particule par le gaz. Plusieurs auteurs démontrent qu'un angle de contact entre la bulle et la surface de la particule (Θ) faible favorise la nucléation. La Figure 2.15 représente cet angle de contact pour des formes sphériques et coniques, pour une cavité et pour une particule (projection). La forme sphérique permet d'obtenir un meilleur mouillage avec un angle Θ plus faible que celui de la forme conique, qu'il s'agisse de la forme de la particule en tant que telle ou de celle des cavités qui la composent [37, 86].

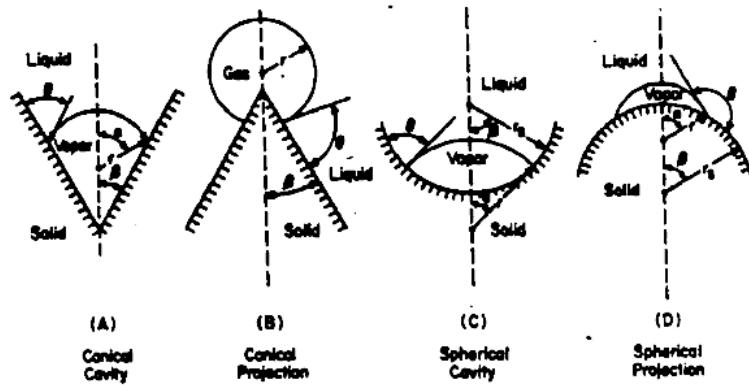


Figure 2.16 Angle de contact Θ en fonction de la forme de la surface du solide [37]

En ce qui concerne la nature de l'agent de nucléation, on en distingue plusieurs types : les agents dits « passifs » et ceux dits « actifs ». Les agents de nucléation passifs sont des composés comme les charges inorganiques qui servent uniquement de site préférentiel, qui n'interagissent pas avec le polymère et qui ne se décomposent pas aux températures de mise en œuvre.

Les agents de nucléation actifs eux sont des composés qui, en plus de servir de site de nucléation, vont se décomposer et générer du gaz. C'est le cas des agents moussants chimiques, comme l'azodicarbonamide, l'AIBN, ou le Safoam qui sont introduits dans le polymère sous forme de particules, et qui se décomposent lors de la mise en œuvre afin de générer le gaz nécessaire au moussage [37].

Enfin la dispersion des agents de nucléation dans le polymère constitue également un paramètre important pour les propriétés finales de la mousse. En effet, une mauvaise dispersion peut créer des agglomérats de particules ce qui n'augmentera pas la quantité de sites de nucléation. De plus, cela va engendrer une inhomogénéité dans la taille des bulles ; la structure de la mousse est moins homogène et cela se répercute au niveau de ses propriétés mécaniques. La quantité d'agents de nucléation doit donc être adaptée en fonction des propriétés recherchées, mais aussi en fonction des méthodes de dispersion à disposition [30].

2.3.2.2 Les agents de nucléation inorganiques

Parmi les agents de nucléation inorganiques couramment utilisés dans l'industrie, on peut citer le talc, le noir de carbone, le carbonate de calcium, le stéarate d'aluminium ou encore le silicate de magnésium et le stéarate de zinc. Ces composés peuvent également avec un impact sur la cristallisation des polymères semi cristallins, des phénomènes compétitifs pouvant avoir lieu. La nature du polymère (amorphe ou semi cristallin) est aussi importante à prendre en compte. De nombreuses études ont été réalisées afin de déterminer l'effet qu'ont ces agents sur les mousses polymères et notamment sur la taille et la densité de cellules. Les travaux de Yang et Han [87], par exemple, ont permis de comparer l'effet de neuf agents de nucléation, couramment utilisés, sur la densité des mousses. Leur étude porte sur des mousses de LDPE réalisées par extrusion à 100°C en présence d'un agent gonflant, avec des concentrations d'agents de nucléation comprises entre 0.1 et 0.3 % en masse (Figure 2.17).

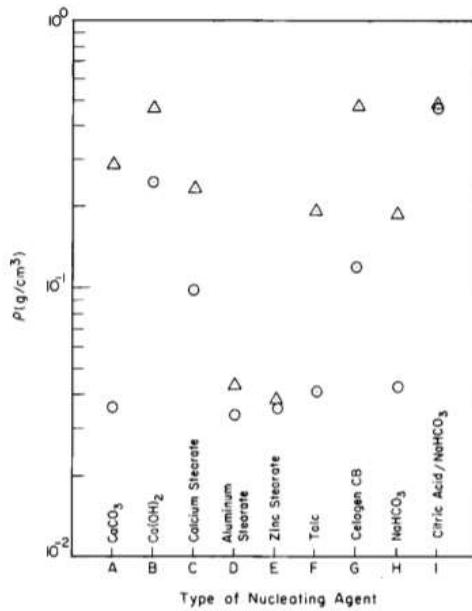


Figure 2.17 Densité de mousses en fonction du type d'agent de nucléation pour du LDPE utilisant un agent gonflant à 15% en masse : (A) carbonate de silicium ; (B) Hydroxyde de calcium ; (C) Séréate de calcium ; (D) stéréate de zinc ; (E) stéréate d'aluminium (F) Talc ; (G) Celogen ; (H) Bicarbonate de sodium ; (I) Acide citrique et bicarbonate de sodium (quantité 1/1.25). Concentration des agents de nucléation (% en masse) : (O) 0.1 : (Δ) 0.3 [87]

Il est possible de constater que, bien qu'il existe des différences d'efficacité entre les agents testés, l'augmentation de la concentration de l'agent de nucléation entraîne une augmentation de la densité de cellules. Cette différence entre les deux concentrations testées est cependant moins marquée pour les stéréates d'aluminium et de zinc ainsi que pour le mélange acide citrique / bicarbonate de sodium. Dans ces conditions d'opération, il est apparu que les agents de nucléation les plus efficaces sont l'hydroxyde de calcium, le Celogen et le stéréate de calcium, car ils permettent d'avoir les densités de cellules les plus élevées avec une plus faible concentration. Cette étude a également permis de montrer que l'augmentation de la densité de cellules était combinée à une diminution de leur taille. En effet, les sites de nucléation étant plus importants dans le polymère, les bulles ainsi créées ont moins d'espace pour croître ce qui engendre une taille de cellules plus petite. Ce phénomène a également été observé par Zhang et al [88] lors de leur étude portant sur l'influence du noir de carbone sur les caractéristiques des mousses de caoutchouc (Figure 2.17). Là encore, on constate une variation presque proportionnelle entre l'augmentation de la densité de cellules et la diminution de leur taille.

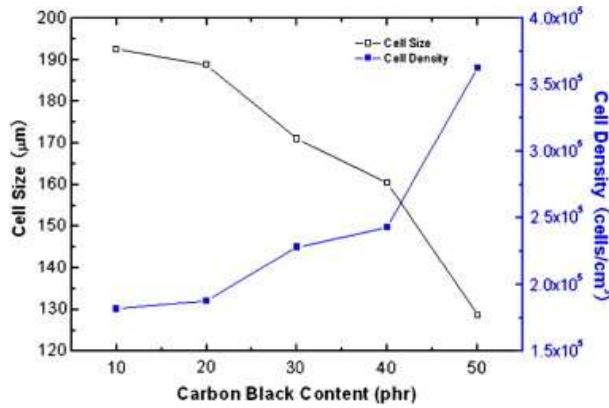


Figure 2.18 Effet de l'ajout de noir de carbone sur la densité et la taille des cellules [88]

Des études plus spécifiques sur des agents de nucléation précis comme le talc permettent également de mettre en évidence l'influence des agents de nucléation sur les mousses polymères. Le talc est l'un des agents de nucléation que l'on trouve le plus souvent dans la littérature et qui est souvent préféré pour son efficacité dans un grand nombre de polymères [89]. Les travaux de SG. Kim et ses collaborateurs [90] montrent que la nucléation croît avec l'augmentation de la quantité de talc jusqu'à atteindre un maximum, à partir duquel l'ajout de talc supplémentaire n'a plus d'influence. Celui-ci est de 10% en masse de talc pour le système de composés étudiés et s'explique par une dispersion plus difficile et la création d'agglomérats qui limitent l'apparition de nouveaux sites de nucléation. La Figure 2.19 illustre les morphologies des mousses qui ont été obtenues lors de cette étude en fonction du pourcentage en masse de talc incorporé. Tout comme dans les travaux de Yang et Han [87] et de Zhang [88] on observe une augmentation du nombre de cellules et une diminution de leur taille à mesure que la quantité de talc augmente.

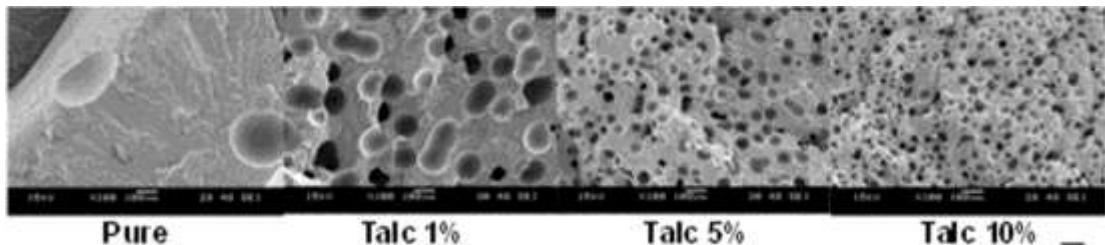


Figure 2.19 Morphologie des mousses de polyoléfine obtenues à l'aide du diazote en fonction du pourcentage de talc incorporé [90]

D'autres études concernant l'utilisation du talc comme agent de nucléation ont montré qu'il y avait un lien entre la quantité de gaz dissous et l'efficacité de l'agent de nucléation. Il a notamment été

étudié par Lee et Park [91], dans un système talc, polyéthylène et diazote, que pour de faible quantité de gaz (N_2) dissout (<0.1% en masse), la quantité de talc et la densité de cellules varient de façon linéaire. Pour des quantités de gaz dissous > 0.1% en masse, il a été constaté que la nucléation augmentait significativement dès l'ajout de 1% de talc (Figure 2.20). Ainsi, la quantité d'agents de nucléation à ajouter au polymère dépend de l'efficacité de celui-ci, mais aussi de la quantité de gaz dissous dans le polymère [90, 91].

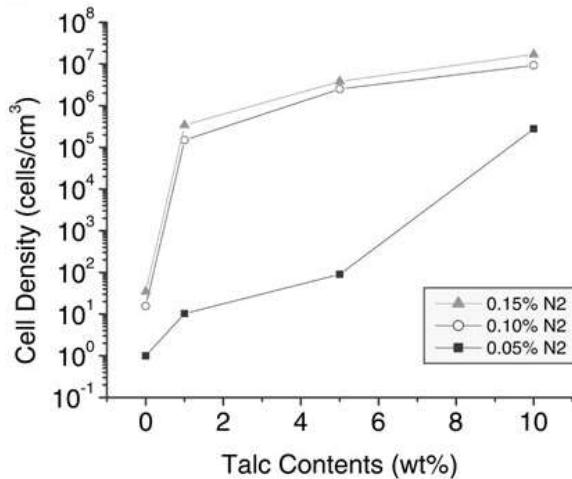


Figure 2.20 Effet du talc sur la densité de cellule du HDPE moussé avec différentes concentrations de N_2 [91]

Il est également possible d'utiliser des agents de nucléation actifs, comme le Safoam, qui sont à la fois des agents de nucléation et des agents de moussage chimique. Ce composé est constitué d'un mélange de carbonate de sodium et d'acide polycarboxylique, et possède une température de dégradation de 140°C en dessous de laquelle il remplit le rôle d'agent de nucléation. Certains auteurs comme Dey [92] ainsi que Shi [93] rapportent son utilisation comme agent nucléant dans des quantités comprises entre 0,5% et 1,5% pour la formation de mousses polymères.

CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE

3.1 Sélection des composés

L'objectif général de ce travail de développer de nouvelles formulations à base de nitrocellulose (à faible teneur en azote, 11,55%), pour la fabrication de contenants combustibles, qui pourraient être avantageuses au niveau des propriétés mécaniques et des structures de mousses, par rapport à la composition actuelle (celluloïd). Une augmentation d'au moins 30% du module de Young est recherchée. La contrainte et l'elongation à la rupture (relative) sont à améliorer autant que possible, une augmentation de 10% par rapport aux formulations contenant du camphre est visée. Pour cela, diverses formulations contenant des plastifiants, des agents de nucléation et des agents gonflants chimiques différents sont étudiées, afin de mettre en évidence l'influence de la nature et de la concentration de chaque composé sur les propriétés mécaniques et les morphologies de mousses, et de déterminer si l'une des compositions permet de satisfaire l'objectif général. La première étape à accomplir consiste à déterminer les composés qui sont utilisés pour cette étude. Les modifications de compositions faites portent essentiellement sur trois éléments : le plastifiant, l'agent de nucléation et l'agent de moussage chimique. Le choix des agents de nucléation et des agents gonflants chimiques à utiliser s'est porté sur deux composés :

- le noir de carbone qui est surtout utilisé en formulation avec des caoutchoucs [88],
- le Safoam (FPN3), qui est celui actuellement utilisé dans les formulations de celluloïd moussé, et qui est aussi un agent moussant chimique endothermique.
- L'azobisisobutyronitrile (AIBN), qui est un agent de moussage chimique exothermique et qui est notamment utilisé lors du moussage des PVC. Sa température de dégradation est comprise dans la plage de températures du procédé.

L'influence de leur nature, de leur concentration, mais aussi de leur mode d'action sur la morphologie des mousses et sur les propriétés mécaniques en traction du matériel a été étudiée.

En ce qui concerne le choix des plastifiants, la revue de la littérature présentée dans le chapitre précédent (Chapitre 2) a permis de mettre en évidence plusieurs familles de plastifiants utilisées pour la formulation de vernis à ongles [11]: les citrates, avec notamment le Triethyl-2-acétyle citrate, les adipates avec le Bis(2-ethylhexyle)adipate, et les benzoates avec le Glyceryl tribenzoate.

Leurs propriétés physiques sont présentées dans le Tableau 3.1 ainsi que celles du camphre (à titre de comparaison). L'utilisation de plastifiants nitrés n'a pas été envisagée dans ce travail, car l'ajout de composés énergétiques dans la formulation n'était pas souhaité pour cette application. En effet, le matériel actuel est classé auprès du transport des marchandises dangereuses comme étant un solide inflammable (classe 4.1). Les plastifiants nitrés cités sont tous les trois classés comme explosifs (classe 1.1) [94]. Un changement de classification des contenants combustibles engendrerait de nombreux coûts et des risques supplémentaires ce qui n'est pas souhaité.

Les recherches effectuées semblent également montrer qu'un plastifiant et son action sur le polymère peuvent être décrits par trois critères : la compatibilité, la permanence et l'efficacité [57]. Dans le cas des polymères énergétiques, la compatibilité chimique entre le plastifiant et le polymère peut être évaluée par des analyses en DSC ou en HFC [95, 96]. Elle peut également être mise en évidence par une immiscibilité (totale ou partielle) lors du mélange des deux composés, un plastifiant idéal pouvant être miscible et compatible avec un polymère donné dans toutes les proportions. La compatibilité plastifiant-polymère semble dépendre de la polarité du plastifiant, de la présence de groupes attracteurs sur la molécule, ainsi que de sa masse moléculaire, qui doit être plus faible que celle du polymère. Les trois plastifiants présentés plus haut possèdent tous des fonctions ester (groupes attracteurs et polaires) et sont miscibles dans la nitrocellulose dans les proportions évaluées (jusqu'à 25% en poids de plastifiants dans le mélange) sauf pour le Glyceryl tribenzoate pour lequel une séparation de phase apparaît entre la nitrocellulose et le plastifiant pour une concentration de 25% en poids (de plastifiant). La comparaison des masses moléculaires des trois plastifiants considérés (Tableau 3.1) et de la nitrocellulose (Tableau 3.2) montre que les plastifiants ont bien un poids moléculaire inférieur à celui de la NC, ce qui est en faveur du critère de compatibilité plastifiant-polymère.

La permanence du plastifiant dans la matrice polymère semble dépendre de sa volatilité, qui doit être faible pour éviter qu'il ne s'échappe de la matrice, et de sa température d'ébullition (ou de sublimation), qui doit être inférieure aux températures de mise en œuvre du polymère [55, 57]. Les températures d'ébullition/ sublimation des trois plastifiants sont supérieures à la température de dégradation de la nitrocellulose (entre 207 et 417 °C pour les plastifiants et proche de 200 °C pour la dégradation la nitrocellulose) et donc à la température de mise en œuvre. De plus, les pressions de vapeurs saturantes des plastifiants considérés sont assez faibles (entre 5,64E-10 Pa et 110 Pa

pour les plastifiants contre 24700 Pa pour l'acétone à 20°C et 5900 Pa pour l'éthanol à 20°C [97, 98]. Ainsi, l'évaporation des plastifiants est limitée ce qui est en faveur du critère de permanence.

Le critère d'efficacité dépend de la propriété que l'on veut modifier par l'ajout de plastifiant et de la quantité nécessaire pour le faire. Autrement dit, dans le cas de l'évaluation des propriétés mécaniques, pour deux plastifiants conférant au matériel les mêmes propriétés mécaniques, celui possédant la concentration la plus faible est dit le plus efficace. L'efficacité relative des plastifiants considérés a été déterminée par l'intermédiaire de tests de traction uniaxiale.

Tableau 3.1 Propriétés de certains plastifiants de la nitrocellulose

[66-68, 70, 74-80]

	Camphre	DEHA	Triethyl-2-acyle citrate	glycéryl tribenzoate
Formule brute	C ₁₀ H ₁₆ O	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	C ₁₄ H ₂₂ O ₈	C ₂₄ H ₂₀ O ₆
Masse molaire (g/mol)	152	370	318	404
Densité 20-25 °C (g/cm ³)	0,99	0,92	1,05	1,22
Point de fusion (°C)	180	-90 à -67	-80 à -59	68-76
Point d'ébullition/sublimation (°C)	207	417	327	486
Forme	Solide	Liquide	Liquide	Solide
Pression de vapeur saturante à 25 °C	27 Pa	110 Pa	0,026 Pa	5,64E-10

Tableau 3.2 Propriétés de la nitrocellulose

Nitrocellulose Radford Grade F (11,5%)		
Masse moléculaire moyenne en nombre (g/mol)	T° d'utilisation (°C)	T° de dégradation (°C) – maximum du pic de dégradation
203 000	>130 et < 190	193.7

La masse moléculaire moyenne en nombre a été déterminée par chromatographie d'exclusion stérique et la température de dégradation par calorimétrie différentielle à balayage et thermogravimétrie. Les conditions d'opération de ces tests sont présentées au Chapitre 4, dans la section « Experimental » (4.3).

3.2 Détermination des conditions de moussage

Une partie de l'évaluation des propriétés mécaniques du matériel porte sur les structures moussées. Ces mousses sont obtenues par un procédé en deux étapes : la saturation des feuilles de polymère en gaz, suivi d'un moussage *in situ* en thermoformage [28]. Les paramètres qui entrent en jeu, pour la partie thermoformage, sont la température de chauffe, le temps d'exposition de la feuille et la température du moule. Concernant la saturation des feuilles, les principaux paramètres sont la pression, la température et le temps de saturation des feuilles. En effet, comme il a été vu dans la revue de la littérature, les paramètres de saturation vont conditionner la concentration de gaz qui est dissout dans la matrice, et donc le moussage obtenu [30]. Dans cette étude, le gaz utilisé est le CO₂, et la température de saturation d'environ 20 °C. Des tests de sorptions ont été réalisés sur les différents mélanges pour s'assurer de la sorption du gaz dans la matrice et pour déterminer la concentration en CO₂ en fonction de la pression de saturation. Les concentrations obtenues sont reportées sur la Figure 3.1.

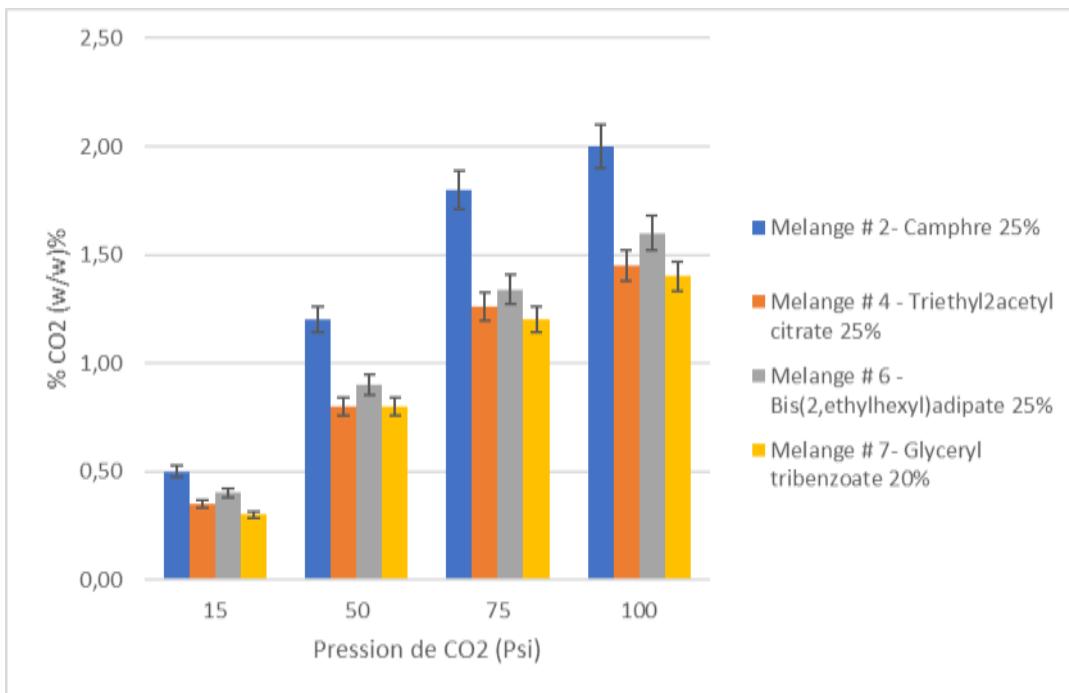


Figure 3.1 Histogramme des différentes concentrations à saturation en fonction de la pression de CO₂ appliquée pour les formulations de camphre à 25% en poids, de Triethyl2acetyl citrate à 25 % en poids, de Bis(2,ethylhexyl)adipate à 25% en poids et de Glyceryl tribenzoate à 20 % en poids

Les résultats montrent qu'il y a bien sorption de CO₂ pour tous les mélanges étudiés bien qu'une différence de concentration à saturation soit visible. Cela semble indiquer que les mélanges contenant du camphre sont ceux qui ont le plus d'affinité avec le CO₂, le mélange contenant le Glyceryl tribenzoate étant celui qui semble en avoir le moins. Des essais de moussage ont montré qu'une saturation des feuilles à 75 Psi (concentration de CO₂ supérieure à 1% en masse) permettait la formation d'une mousse avec une densité comprise entre 0,8 et 0,5 g/cm³, selon les paramètres de thermoformage utilisés. Cependant, du fait de l'épaisseur importante des feuilles, 0,0103 ml d'acétone/ gramme de polymère ont dû être ajoutés durant la phase de sorption, afin d'obtenir un étirement suffisant lors du thermoformage.

La détermination de coefficients de diffusion a également été entrepris afin de déterminer s'il existait des différences entre les plastifiants. La pression de saturation des échantillons était de 345 kPa (50 Psi). Aux pressions de saturation utilisées (<100Psi), la sorption du CO₂ dans la matrice polymère suit la loi d'Henry, le coefficient de diffusion est donc constant. Les coefficients de diffusion, calculés pour chacun des mélanges, sont présentés dans le Tableau 3.3. Dans le cas

d'essais sur des membranes d'épaisseur L faible par rapport à ses deux autres dimensions, on suppose que la diffusion est unidirectionnelle. La deuxième loi de Fick s'écrit alors :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C_A}{\partial x} \right) = 0 \text{ - Équation 3.1}$$

Où C_A est la fraction massique de CO_2 , et D le coefficient de diffusion du CO_2 dans le matériel. On considère que la diffusion de matière se fait dans une seule dimension à travers la membrane, et que le coefficient de diffusion D est constant.

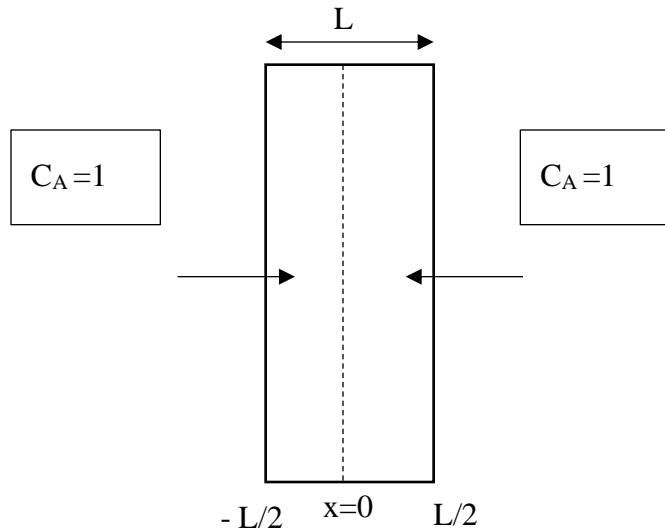


Figure 3.2 Schématisation de la diffusion du CO_2 dans une feuille de polymère d'épaisseur L – cas de la sorption

Si on considère le cas de la sorption du gaz, il est possible de résoudre cette équation avec les conditions suivantes :

Condition initiale : à $t = 0$, $C_A(x, 0) = C_{A0}$; pour $0 \leq x < \frac{L}{2}$, $C_{A0} = 0$, pour $x = L/2$, $C_{A0} = 1$; avec C_A est la fraction massique de CO_2 .

Conditions frontières mixtes (Dirichlet-Neumann) :

$$\text{en } x = 0, \frac{\partial C_A}{\partial x}_{x=0} = 0 \text{ et en } x = L/2, C_A(x, t)_{x=L/2} = 1$$

Des conditions frontières mixtes ont été utilisées de façon à pouvoir tirer avantage de la symétrie du problème. Les coefficients de diffusion présentés dans le Tableau 3.3 ont été obtenus par un

lissage des données expérimentales réalisé en effectuant la solution numérique de l'équation 3.1 selon une optimisation du coefficient de diffusion. Cette optimisation est réalisée avec un code de calcul programmé sur l'environnement Mathematica. Les données expérimentales de sorption ont été obtenue par pesées du matériel à différents intervalles de temps au cours de sa saturation. La différence de poids enregistré à $t = 0$ et à instant t quelconque permet de déduire la fraction massique de CO_2 présente dans le polymère.

Tableau 3.3 Coefficients de diffusion de 4 formulations pour une pression de saturation de 50 Psi

Numéro de mélange	Plastifiant	% de plastifiant	Coefficient de diffusion 50 Psi (m^2/s)
2	Camphre	25	1×10^{-12}
4	Triethyl-2-acetylcitrate	25	1×10^{-12}
6	Bis(2-ethylhexyl)adipate	25	8×10^{-12}
7	Glycéryl tribenzoate	20	8×10^{-13}

Les coefficients de diffusion obtenus sont de l'ordre de $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ bien que l'on distingue une légère disparité entre les mélanges. La formulation contenant du bis(2-ethylhexyl)adipate possède un coefficient plus élevé que les autres compositions ($8 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ pour l'adipate contre $1.10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ pour le camphre et le citrate). Durant le procédé de thermoformage, la durée typique qui sépare l'ouverture de la cuve sous pression et le moussage des feuilles est d'environ 120 secondes. Pour cette période de temps, la perte de CO_2 à température ambiante est d'environ 2,2% pour le camphre et de 5,0% pour l'adipate, soit 2,3 fois plus élevée. Cependant, cette perte sera en réalité plus importante que celle calculée, car les 30 à 40 dernières secondes correspondent au chauffage de la feuille, la désorption ne se fait donc plus à température ambiante et les coefficients de diffusion augmentent sous l'effet de la chaleur. La diffusion plus élevée du CO_2 au sein du matériel contenant du Bis(2-ethylhexyle)adipate pourrait ainsi être responsable de certaines difficultés observées lors du moussage. Les résultats obtenus permettent également de constater que le coefficient de

diffusion de la formulation contenant du glycéryl tribenzoate (20% en poids) est légèrement plus faible que celui des autres compositions ($8.10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$).

Concernant les conditions de thermoformage, les paramètres ont été ajustés par essais/erreurs, mais n'ont pas pu être optimisés du fait de la quantité limitée de matériel. Le moule utilisé est un moule carré de 3,16 pouces x 3,16 pouces, d'une profondeur de 0,98 pouce. Le procédé de thermoformage utilisé pour la réalisation de feuilles moussées est présenté en Figure 3.3.

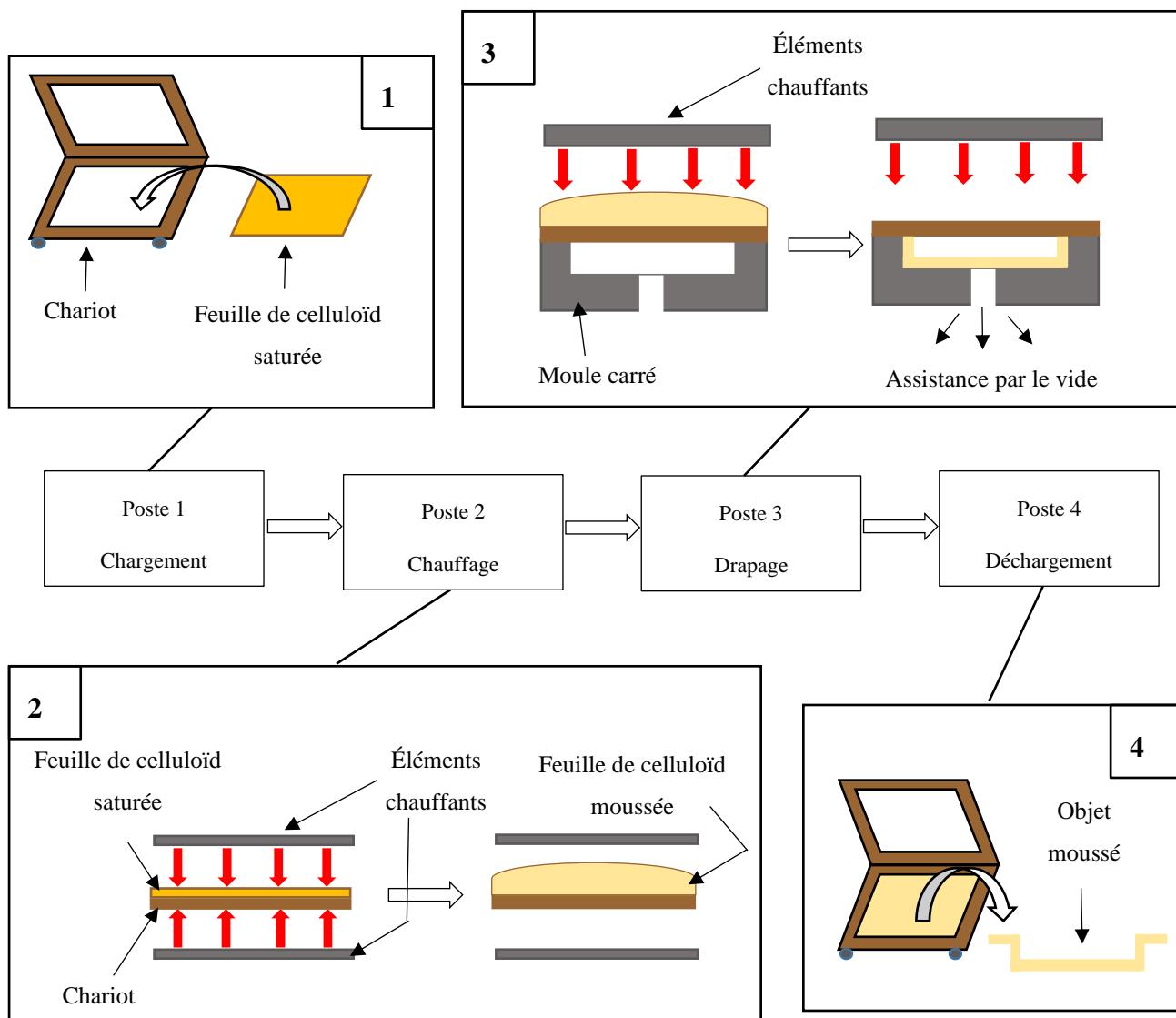


Figure 3.3 Procédé de réalisation d'objets moussés par thermoformage

Ce procédé se décompose en 4 postes :

- Poste 1 : chargement des feuilles de polymère saturées;
- Poste 2 : chauffage des feuilles et création de la mousse (température de chauffe 250 °C, temps d'exposition de la feuille : 30 à 65 secondes dépendamment de l'épaisseur de départ de la feuille);
- Poste 3 : drapage des feuilles chauffées et moussées dans le moule avec assistance par le vide (température du moule : 105 °C);
- Poste 4 : déchargement de l'objet moussé

Les paramètres utilisés (températures, temps de chauffe) ont permis d'obtenir des mousses de densités comprises entre 0,5 et 0,8 g/cm³.

Les formulations contenant des agents moussants chimiques comme l'AIBN ou le Safoam ont également été saturées avant d'être thermoformées. En effet, des essais ont montré que l'utilisation d'un agent moussant chimique seul ne suffit pas à l'obtention d'une mousse par thermoformage. Ainsi, les effets du CO₂ et de l'agent chimique ont été combinés pour la formation de la mousse, la température de décomposition du Safoam (130 - 140 °C) [99] et de l'AIBN (50-60°C) [100] se trouvant dans l'intervalle de températures utilisé pour la mise en forme.

3.3 Analyse de la structure de mousse

La revue de la littérature a montré qu'il existait des méthodes pour analyser la structure moussée des polymères, et que les paramètres définissant cette structure dépendaient soit de la phase gazeuse (la taille des cellules, cellules ouvertes/ fermées, nombre de cellules), soit de la phase polymérique (épaisseur des murs des cellules entre autres). Cependant, ces recherches ont aussi mis en évidence la forte dépendance qu'il existait entre la méthode d'observation (et de mesure) et les résultats obtenus. Ainsi un descriptif de la méthode utilisée pour la caractérisation des mousses de cette étude semble nécessaire. L'observation des structures de mousse a été réalisée à l'aide d'un microscope optique à balayage Hitachi TM 3030 Plus, avec le mode standard, 15Kv. Les mesures des diamètres de cellules et des épaisseurs de parois ont été réalisées à l'aide du logiciel ImageJ sur au moins deux clichés avec un grossissement de x1000, x500 ou x250 (dépendamment de la taille des cellules). Afin de corriger les erreurs de mesures du diamètre des cellules dues à

l'évaluation en 2D de structures en 3 dimensions, une correction est appliquée aux diamètres des bulles suivant la formule :

$$F(r) = \frac{f(r)}{r} * \left(\int_0^{\infty} \frac{f(r)}{r} dr \right)^{-1} \text{ - Équation 3.2}$$

Où $f(r)$ est la distribution mesurée des rayons de bulles r , et $F(r)$ la distribution corrigée [101, 102].

Une formule permettant de calculer la densité de cellules a été présentée dans la revue de la littérature [47]:

$$N_c = \frac{1 - \rho_m / \rho_p}{10^{-4} * d} \text{ - Équation 2.6}$$

où N_c représente la densité de cellule, ρ_p (g/cm^3), la densité de la matrice polymère, ρ_m (g/cm^3) la densité de la mousse et d le diamètre moyen des cellules (mm).

Les densités de cellules obtenues en utilisant l'équation 2.6 sont assez éloignées de ce qui est observé expérimentalement. Cela est probablement dû à l'utilisation du diamètre moyen des cellules pour le calcul, qui rend la formule moins adaptée aux variations importante de diamètres au sein de la mousse. Cela génère des écarts non négligeables qui rendent les résultats du calcul en désaccord avec les observations expérimentales. Ainsi, seules les mesures expérimentales sont prises en compte dans les résultats (Chapitre 4) où un nombre de cellules/ cm^2 est déterminé par un décompte manuel.

CHAPITRE 4 ARTICLE 1 : MECHANICAL PROPERTIES AND MORPHOLOGY OF MODIFIED CELLULOID FOAMS

Ce chapitre fait l'objet de l'article qui a été soumis à la revue « *Journal of Applied Polymer Science* ». Il comporte les résultats concernant les propriétés mécaniques et thermiques obtenues ainsi que les observations de mousse faites pour les différentes formulations.

Mechanical properties and morphology of modified celluloid foams.

Morgane Massart¹, Charles Dubois², Marc Boileau³

1, 2: CREPEC, Department of Chemical Engineering, Ecole Polytechnique of Montreal, P.O. Box 6079, Station Centre-Ville, Montreal, Quebec, Canada H3C 3A7

3: General Dynamics Ordnances and Tactical Systems Canada, 55 Rue Masson, Salaberry-de-Valleyfield, Québec, Canada J6S 4V9

4.1 Abstract

Celluloid is a fast burning plastic made of nitrocellulose and camphor as a plasticizer. It has recently received interest as a material for making combustible containers. For this particular application, the inherent combustion properties of celluloid are enhanced by foaming the material. This work evaluates novel celluloid-like formulations in which camphor is replaced by alternative plasticizers and alternative nucleating agents are also evaluated to further improve the properties of the foams. The effects of these new components on the tensile properties and on the morphology of the combustible plastic are investigated for three plasticizers and for two nucleating agents. Results show that some plasticizers bring mechanical properties exceeding those of regular celluloid. The effect of the nucleating agent on the foamed material's micro-structure is also clearly observed.

Keywords : Mechanical properties/ Nitrocellulose / Blends / Foams /Plasticizer

4.2 Introduction

Nitrocellulose (NC) is arguably one of the most used energetic polymers, 250 Kilotons were produced in 2016 [103]. It finds use in a breadth of applications such as cosmetic products, paints and solid propellants. Often, NC is not only being used as a pure product but also blended as an energetic ingredient of a formulations. It is a semi synthetic polymer obtained by nitration of cellulose, and most of its properties are closely influenced by the degree of substitution of the hydroxyl groups on the cellulose backbone, as characterized by the NC nitrogen content value. Being a plant-based polymer brings some variability in the properties of the NC, which makes it more difficult to predict the properties of the compounds where it is being incorporated [7, 104]. Since World War II, the military industry has been the main user of nitrocellulose, exploiting its energetic properties and low production cost to produce smokeless gun propellants. The

decomposition behavior of nitrocellulose is ideal for the preparation of solid propellants: its thermal decomposition is a spontaneous and auto-catalytic reaction with a high activation energy. This gives the cellulose nitrate combustion properties desirable for manufacturing modern propellants [105, 106]. Because of its high glass transition temperature, a temporary plasticization of nitrocellulose with solvents such as ketones, esters or alcohols is needed for manufacturing finished products such as sheets or strands [107]. Some military applications, like combustible containers for propelling charges, require semi-finished products of nitrocellulose as sheets. To obtain a processable mixture, solvated nitrocellulose is mixed with a plasticizer like camphor to become celluloid. The addition of a plasticizer makes nitrocellulose more flexible and it reduces its processing temperature, which is primordial for plastic transformation. An average quality of celluloid is obtain with a range of camphor weight fraction between 15 and 50% [8]. Celluloid composition is altered by the addition of blowing agents and other additives to produce celluloid foams. Foamed celluloid is currently used by the defence industry to produce thermoformed combustible casings for propellant charges. The high specific surface provided by the cellular structure of the material results in a higher burning rate and a cleaner combustion process than the non-foamed celluloid.

There is interest from the industry to improve mechanical properties of celluloid sheets and foamed celluloid parts to meet the increasingly stringent requirements of military applications, as well as in the development of new formulations to help address future needs. Desired improvements focus on the increased mechanical resistance of the finished products (over a temperature range from -60°C to 60°C) while maintaining the economic viability of the manufacturing process.

The purpose of this study is to find a new formulation of low nitrogen content NC based thermoplastic foam, which could provide a material with better mechanical and combustion properties than neat or foamed celluloid. This work describes the preparation and the characterisation of NC-blends incorporating non-traditional components. Those include plasticizers previously used in the production of nail polishes [11], as well as nucleating agents [108] commonly employed in the making of thermoplastic foams. The characterization of these new compounds sheds light on the link between both the nature of the plasticizer and the nature of the nucleating agent, and the mechanical properties. To our knowledge, it is the first study on celluloid-like thermoplastic foams where camphor is replaced by other plasticizers.

4.3 Experimental

4.3.1 Materials

Nitrocellulose Grade F (Radford, 11,55% nitrogen, water wet, Mn: 203 kDa¹) was used for all the formulations presented in this work. Based on their proven compatibility with NC, alternative plasticizers were selected from the literature [11]. The ones retained were camphor (reference), a benzoate ester, a citrate ester and an adipate ester. The full name of the esters are not disclosed to preserve the commercial interests of the organization sponsoring this work. Nucleating agents chosen were carbon black (Alfa AesarTM, carbon black acetylene, 100% compressed, >99.9%,) and Safoam FPN-3 (Ready Chemical, FPN-3, particle size 10-15 μm). Safoam is a chemical blowing agent but its degradation temperature (140 °C) allows it to act like a nucleating agent prior to its decomposition. Acetone (A18-4, Fisher Chemical, US) and anhydrous alcohol (anhydrous ethanol 93%, Fisher Chemical, US) were also employed for samples preparation.

Samples preparation

The present study took place in two steps. The first one aimed at determining which of the new plasticizers initially chosen would provide a good celluloid analog, based on tensile mechanical properties of non-foamed samples. To reach this objective, 8 formulas were tested, with the 4 plasticizers previously mentioned at two concentrations (samples 1 to 8 of Table 1). The second part consisted in evaluating foamed materials based on tensile mechanical properties and morphology, by combining to the most promising plasticizer of the first study with different nucleating agents (samples 9 to 20 of Table 2).

All 700g (solvent-free) mixtures were prepared in a 0.7 US Gal (3 litters) capacity Baker Perkins horizontal mixer model 606-332 at 70°C. The time allowed to homogenize the mixtures was 30 minutes under a rotation speed ranging from 36 rpm to 96 rpm. The latter was gradually increased as the nitrocellulose was wetted by the solvents (anhydrous ethanol and acetone). The solvent

¹ Determination of molecular weight by GPC : Malvern-Viscotek triple detector: RALS, LALS, RI ; Mobile Phase: DMF 0.01M LiBr, Calibration Std: PMMA 99k (Narrow) and 135k (Broad), Flow Rate: 1 mL/min, Injection volume: 100 uL, Concentration: 5 mg/mL.

fraction ratio (30%wt of solvent) and the nitrocellulose used were the same for all blends. Description and proportions of the other components are summarized in Tables 4.1 and 4.2. The solvent mixture used was a 3:1 ratio of anhydrous ethanol/acetone [107].

Table 4.1 Samples for plasticizers selection study

Blend	Plasticizer	%wt of plasticizer	Nucleating agent	%wt nucleating agent
1	Camphor	20	S	2
2	Camphor	25	S	2
3	Citrate	20	S	2
4	Citrate	25	S	2
5	Adipate	20	S	2
6	Adipate	25	S	2
7	Benzoate	20	S	2
8	Benzoate	25	S	2

Table 4.2 Samples for additives effect study

Blend	Plasticizer	%wt of plasticizer	Nucleating agent	%wt nucleating agent
9	Benzoate	15	Safoam	2
10	Benzoate	20	Safoam	2
11	Benzoate	15	Safoam	4
12	Benzoate	20	Safoam	4
13	Benzoate	15	Carbon black	2
14	Benzoate	20	Carbon black	2
15	Benzoate	15	Carbon black	4
16	Benzoate	20	Carbon black	4
17	Benzoate	15	Safoam	2
18	Benzoate	20	Safoam	2
19	Benzoate	15	Safoam	4
20	Benzoate	20	Safoam	4

The dough obtained from the mixing cycle was transformed into sheets using a twin rolls mill in order to perform tensile tests. The apparatus was operated from 5.5 rpm to 9.5 rpm, with a processing temperature gradually increased from 50 °C to 80°C over the mixing cycle and a take-up ratio of 0.6 to 1. The dough was flattened by successive laminations and its thickness decreased from approximately 25 mm to 0.65 mm. It should be noted that at this stage the modified celluloid samples are still solvent-rich. The sheets obtained were then dried for three months at room temperature (25°C) between two metal plates to prevent warping. Sheets were foamed and shaped by thermoforming after being saturated in a pressurized vessel with carbon dioxide (CO₂) as a physical blowing agent. The soaking method was inspired by the process presented by Tang [38]. A pressure of 517 kPa gave the best results in terms of the foam density and thermoformability. Saturated sheets were heated until foam apparition and thermoformed in a negative mould by vacuum assistance; the method employed is similar of the one used by G.L. Branch in his patent [28]. Thermoforming was conducted after an exposition time of 30 sec to 65 sec in a radiant oven set at 250 °C.

4.3.2 Sample Characterization

Tensile mechanical properties were obtained using an Instron 3365 apparatus (without extensometer), on 11 mm by 60 mm samples deformed at crosshead speed of 50 mm/min at room temperature. An average of 30 samples for non foamed materials and 10 samples for foamed materials were tested. A 500N load cell was used for sheets with a thickness below 0.6 mm. This was changed to a 5kN for samples with a thickness greater than 0.6 mm. Pneumatic clamps with a closing pressure of 275 kPa for non-foamed materials and 70 kPa for foamed materials were used for holding samples. Thermal properties were determined by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetry (TGA) for the degradation temperature (Td) and Dynamic Mechanical Analysis (DMA) for the glass transition temperature (Tg). DSC thermograms were obtained according to STANAG 4147 [95] to highlight any chemical incompatibility. Analyses were recorded using a Q2000 (TA Instruments) instrument with approximately 0.5 mg sample, weighed in standard aluminum pans with a hermetic lid. Dry nitrogen was used as a purge gas at a flow rate of 50 mL/min. Data were collected in modulated DSC mode with a ramp heating rate of

2 °C/min and ± 1 °C / 30 s temperature modulation over a temperature range of 40–400°C. DMA was performed in tensile mode on a DMA850 (TA instrument). Samples of 6mm by 60 mm (thickness between 0.5 mm to 0.7 mm) were heated with an oscillation temperature ramp of -90 to 130°C, at 1Hz oscillation frequency, at a constant rate of 3°C/min, for small strain amplitudes. T_g was taken as the temperature corresponding to the maximum of $\tan(\delta)$ trace. The foam morphology was studied by scanning electron microscopy (SEM) analysis with a Hitachi TM 3030 Plus, standard mode, 15Kv. For each composition, samples with the same density were examined to determine the type of structure (diameter distribution, close/open cells), the medium diameter, the wall thickness and the population of cells/cm². These characteristics were determined with the ImageJ software on two areas (around 100 cells) with 1000X, 500X or 250X zoom (depending on cell size). For non spherical cells, an equivalent diameter was determined from the smallest sphere circumscribing the cell; wall thickness was measured between edges of the cells. To take into account the errors in the cell size determination due to the analysis of SEM images, corrected diameters have been calculated according to the formula:

$$F(r) = \frac{f(r)}{r} * \left(\int_0^{\infty} \frac{f(r)}{r} dr \right)^{-1}$$

with $f(r)$ being the measured distribution of cell radius r , and $F(r)$ the corrected distribution function [101, 102]. Number of cells/cm² was determined by manual counting on SEM images on fracture plan (zoom 1000X, 500X or 250X, two images per formulation).

4.4 Results and Discussion

4.4.1 Plasticizers Effects

4.4.1.1 Non-Foamed Celluloid analogs

Tensile mechanical properties of new formulations tested were compared with those of non-modified celluloid. One mixture prepared with 25%wt of benzoate showed a lack of miscibility between the plasticizer and the polymer, and hence, no test was conducted on those samples.

Table 4.3 Results obtained by tensile tests for non-foamed material

Blend	Tensile strain at break (%)	Young Modulus (MPa)	Tensile stress at break (MPa)	Max. Tensile stress (MPa)	Energy at break (J/m ³)
1 Camphor 20%	4.4 ± 0.95	1389 ± 89	51.7 ± 7.4	51.9 ± 7.7	0.24 ± 0.12
2 Camphor 25%	6.8 ± 2.1	1115 ± 52	45.4 ± 6.9	50.2 ± 5.3	0.54 ± 0.27
3 Citrate 20%	10.8 ± 3.2	992 ± 108	51.7 ± 5.9	53.1 ± 4.21	0.95 ± 0.45
4 Citrate 25%	17.8 ± 5.8	845 ± 40	43.7 ± 5.5	45.3 ± 3.9	1.74 ± 0.69
5 Adipate 20%	4.0 ± 2.2	853 ± 25	23.7 ± 5.6	25.2 ± 5.9	0.14 ± 0.08
6 Adipate 25%	10.3 ± 4.3	617 ± 23	20.5 ± 2.9	22.3 ± 2.9	0.35 ± 0.25
7 Benzoate 20%	11.9 ± 2.7	1533 ± 99	60.2 ± 9.6	64.4 ± 6.9	1.00 ± 0.22

The collected data are reported in Table 4.3. Higher concentration of plasticizer leads to an increase of tensile strain and energy at break and to a decrease of Young modulus. As shown in Table 3, results suggest that dependency between the type of plasticizers and the mechanical properties obtained exists. For the same concentration (20%wt), benzoate and citrate formulations have tensile strain at break, tensile stresses and energy at break higher than camphor at 20 % w/w and 25%

w/w. Except for 20% w/w adipate, all formulations tested show increased tensile strain and energy at break when compared to the camphor-based celluloid formulations.

4.4.1.2 Foamed Materials

Mechanical behaviour of the celluloid analog foams was also studied by tensile testing. The typical foam density is 700 kg/m³, while the density of non-foamed celluloid-like materials is typically around 1300 kg/m³. Adipate blends (samples 5 and 6) were not presented in Table 4 as the material obtained was unable to foam under any conditions tested and no apparent reason was found for this significant phenomenon. A first explanation would be a too quick desorption of CO₂ which does not allow for the formation of a foam. Calculation of desorption coefficients would allow verification of this hypothesis.

Table 4.4 Results obtained by tensile tests for foamed sheets

Blend	Density of sample (kg/m ³)	Tensile strain at break (%)	Young Modulus (MPa)	Tensile stress at break (MPa)	Max. Tensile stress (MPa)	Energy at break (J/m ³)
1 Camphor	610 ± 3	2.78 ± 0.83	374 ± 37	8.48 ± 3.12	8.59 ± 3.01	0.03 ± 0.01
2 Camphor	640 ± 2	3.69 ± 0.32	361 ± 15	14.13 ± 1.38	14.13 ± 1.39	0.07 ± 0.01
3 Citrate	620 ± 3	3.97 ± 1.32	489 ± 50	17.06 ± 5.26	18.12 ± 5.26	0.09 ± 0.06
4 Citrate	730 ± 7	6.73 ± 1.62	475 ± 33	26.41 ± 5.81	27.19 ± 6.01	0.25 ± 0.13
7 Benzoate	690 ± 2	2.15 ± 0.86	973 ± 33	18.43 ± 2.44	18.43 ± 2.45	0.02 ± 0.01

As shown in Table 4.4, for the same concentrations of plasticizer (20% w/w) and similar densities (0.64 g/cm³ on average), benzoate formulation exhibits a higher tensile stress at break and Young modulus than camphor blends and a close tensile strain at break. If benzoate and citrate formulas are compared, benzoate has a higher Young Modulus and a lower tensile strain (relative) and energy at break. The high value observed for the standard deviation of energy at break likely comes from defects or weakness in the sheet's samples caused by the roll mill process.

Those findings need to be correlated with the morphology of foams to properly understand the behaviour of formulations. Morphology of each foam is presented on Figure 4.1; results obtained for geometrical characteristics of foams are reported in Table 4.5 and corrected distribution of cell diameters on Figure 4.2. All the foams observed exhibited a closed cells morphology and polymodal structure.

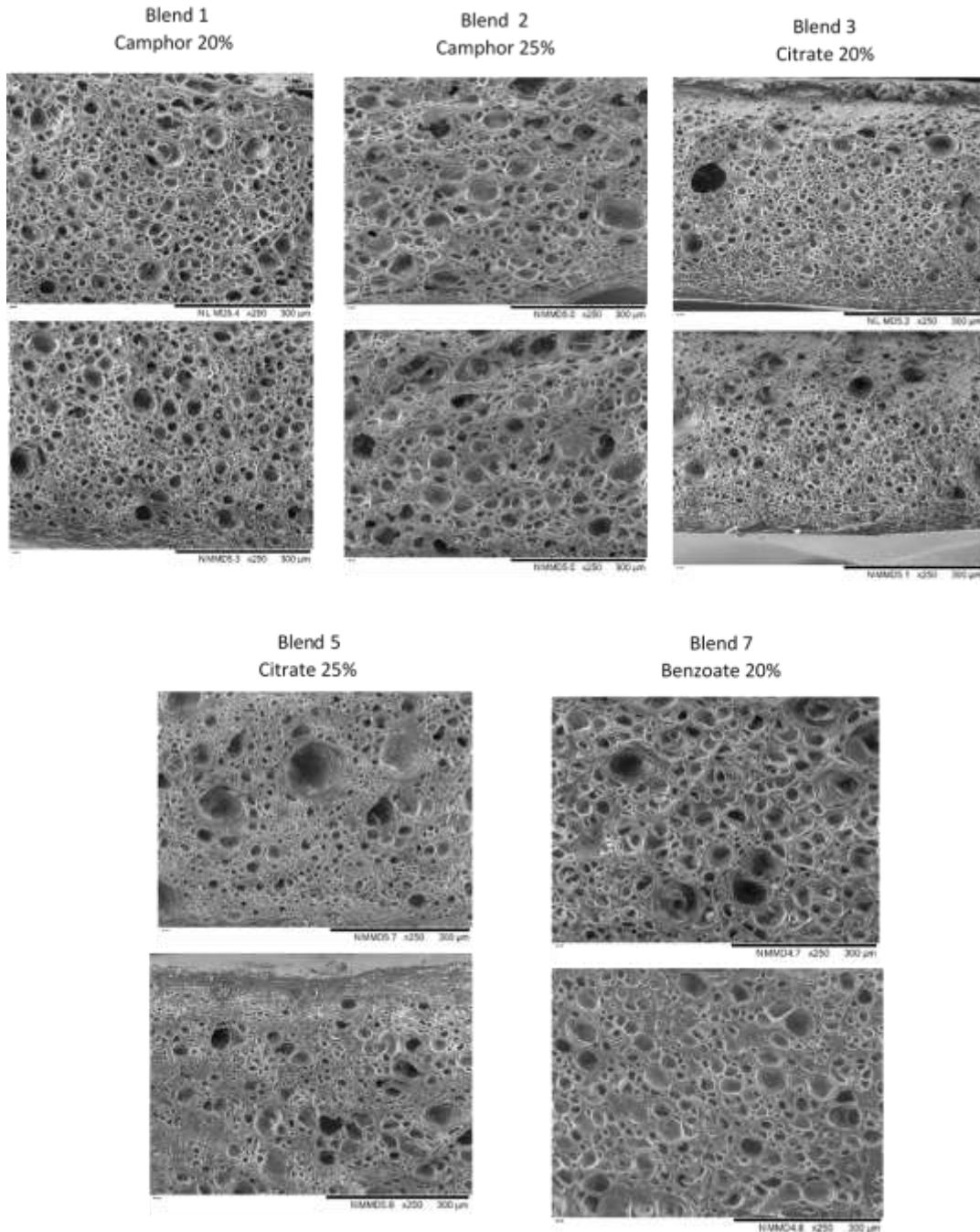


Figure 4.1 Scanning electron microscopy images of celluloid-analog foams with different plasticizers, x250, standard mode, 15kv, same average void fraction.

Table 4.5 Results of geometric characteristics of foams with different plasticizers

Blend	Foam density (kg/m ³)	Number of cells/cm ² (exp)	Average Diameter (D _n)(μm)	Standard deviation (μm)	Average wall thickness (μm)	D _v /D _n
1 Camphor	690	229 779	18.96	8.38	2.44	1.43
2 Camphor	690	244 129	20.84	14.45	3.57	1.80
3 Citrate	680	560 662	8.10	5.20	3.11	1.38
4 Citrate	610	689 338	12.84	7.00	5.21	1.72
7 Benzoate	720	227 280	18.80	8.93	4.10	1.23

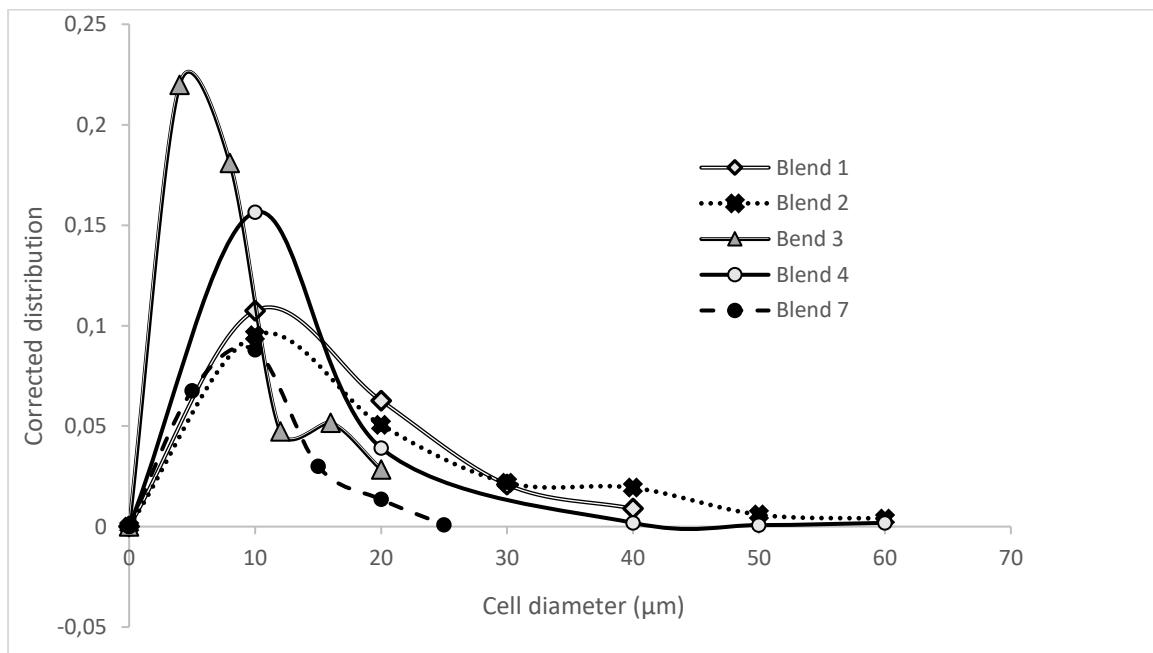


Figure 4.2 Corrected distribution of cell diameters for celluloid-analog foams with different plasticizers

As it can be seen in Figure 4.1, Figure 4.2 and Table 4.5, the type of plasticizer used has an impact on the foam structure. For all blends tested, t-test (with a confidence interval of 95%) was realized to compare the cell's diameter. For similar density and the same plasticizer concentration (20%

w/w), the blend with citrate seems to have cell diameters smaller than what is observed in camphor and benzoate ($p_{value}=0,0000$) formulations, cell diameters of camphor et benzoate (20% w/w) formulas are not significantly different ($p_{value}=0,9252$).

Foams' mechanical properties are influenced by the cell's morphology. A. Blaire [49] demonstrated that tensile strength and tensile strain are both increasing with the number of cells. Results obtained are in line with these findings, materials with the highest number of cells have the higher tensile strain and higher tensile strength values.

Results also suggest that plasticizer concentration has an influence on foam structure. Yin and all [109] demonstrated that increasing plasticizer concentration lead to an increase of cell size. Same findings were obtained with citrate blend. This tendency being less visible with camphor, possibly due to a lower plasticization effect of this plasticizer, compare to citrate, or others competitive mechanisms involved during foaming. An increase in plasticizer concentration induces a decrease of cells homogeneity, some very large cells randomly dispersed appear in 25 w/w% formulation structure and contribute to weaken the structure. The highest values of the D_v/D_n ratio, a good indicator of how wide the distribution of cells' diameter is, were obtained with 25 w/w% plasticizer blends. For many authors, this can be explained by coalescence, which was promoted by a lower viscosity at the foaming temperature [110, 111]. When the viscosity decreases, cells deformations are reduced and they are not able to slip over each other, thus facilitating fusion between cells [110, 112]. Because the viscosity opposes the bubble growth, reducing it also allows faster cells development, contact between bubbles are easier and coalescence can occur faster [110, 113].

4.4.1.3 Thermal Properties

For thermoformed combustible casings, thermal properties like glass-transition temperature and degradation temperature must be known to determine safe processing conditions. In the case of energetic nitrate esters, determination of degradation temperatures is especially important due to their low thermal stability and because of possible incompatibility issues. The thermal properties of blends 1 to 7 and neat Grade F NC, as measured by DMA and DSC, are reported in Table 6. DSC and DMA curves obtained for blend 7 are shown in Figure 4.3.

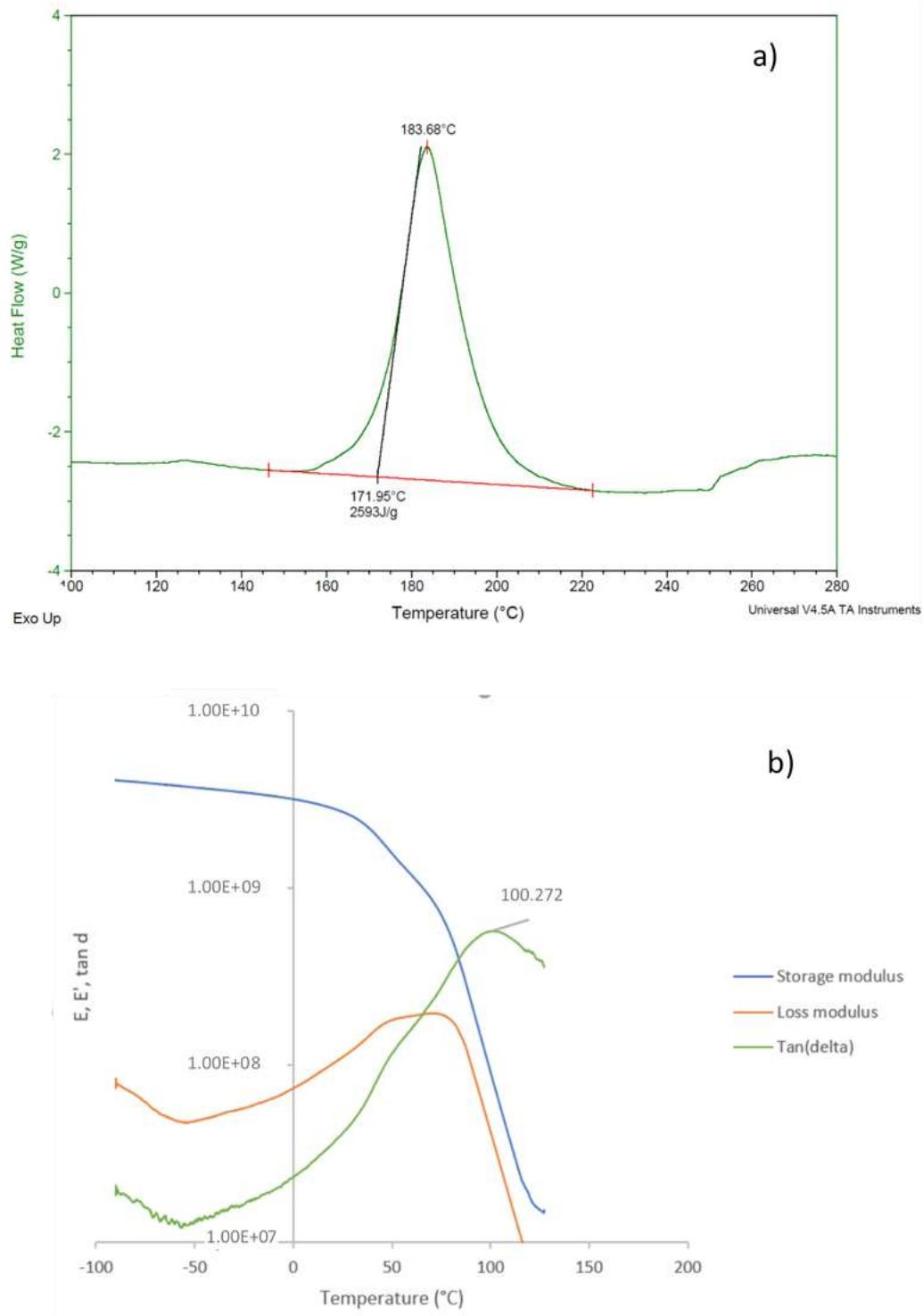


Figure 4.3 Thermal properties of blend 7; a) degradation peak on DSC curve; b) DMA curves

Table 4.6 Thermal properties of nitrocellulose blends obtained by DMA and DSC analysis

Blend	Plasticizer	%wt of plasticizer	Tg(°C) by DMA	Td (°C) Onset by DSC	Max. degradation peak (°C)
1	Camphor	20	127.7	170.5	186.8
2	Camphor	25	/	173.3	180.0
3	Citrate	20	129.4	167.7	180.3
4	Citrate	25	85.6	165.0	180.3
5	Adipate	20	129.4	175.0	187.3
6	Adipate	25	127.5	174.0	186.9
7	Benzoate	20	100.3	171.9	183.7
NC. Grade F	/	/	/	183.3	193.7

Results reported in Table 4.6 indicate that an increase in plasticizer concentration leads to a decrease of glass transition temperatures, the expected behavior for plasticized polymer mixtures [114, 115]. The addition of 25%wt citrate and 20%wt benzoate appears to have a stronger plasticization effect than the other plasticizers, Tg obtained are respectively 42 °C and 27°C lower than camphor-blends.

Results also suggest that the type of plasticizer added has an influence on degradation temperature (Onset), citrate blends being 5 to 7 °C lower than standard celluloid. However, it seems that plasticizer concentration has a very little impact on this temperature, difference between 20%w/w and 25%w/w formulations is less than 1.5% for all blends.

Analyses of degradation peak shows a difference of maximum temperature reached between plasticizers used and nitrocellulose between 6.5°C and 13.5°C for all blends tested. According to STANAG 4147 [95], it is not possible to conclude on chemical stability of blends. Other tests like HFC (Heat Flow Calorimetry STANAG 4582, [96]) or TGA (Thermogravimetric analysis STANAG 4147, [116]) should be done before drawing final conclusions on the stability of the plasticized mixtures.

4.4.2 Effect of Nucleating Agent

4.4.2.1 Non-Foamed Sheets

As any distributed solid particles, nucleating agents are susceptible to modify the mechanical properties of the polymer matrix holding them. Celluloid analog blends were prepared using benzoate plasticizer, one of the efficient plasticizers identified in the initial scoping study. The results of tensile mechanical properties measurements on these samples are reported in Table 4.7. Blends 17,18,19 and 20 were the repetitions of blends 9,10 11 and 12, thereby the results reported in Table 7 are an average of two blends of same composition.

Table 4.7 Tensile mechanical properties of non-foamed sheets with different nucleating agents

Blend	Tensile strain at break (%)	Young Modulus (MPa)	Tensile stress at break (MPa)	Max. Tensile stress (MPa)	Energy at break (J/m ³)
9 – 17 Safoam	4.85 ± 1.76	1644 ± 250	65.2 ± 18.0	66.7 ± 15.0	0.3 ± 0.2
10 -18 Safoam	7.26 ± 1.6	1740 ± 182	83.2 ± 14.3	85.5 ± 11.2	0.5 ± 0.2
11 -19 Safoam	6.03 ± 1.83	1922 ± 420	67.4 ± 15.4	72.2 ± 14.7	0.5 ± 0.2
12 -20 Safoam	8.51 ± 1.90	1506 ± 193	69.3 ± 17.0	72.9 ± 14.6	0.6 ± 0.2
13 Carbon black	6.40 ± 2.86	1894 ± 317	77.6 ± 17.5	83.0 ± 19.3	0.6 ± 0.5
14 Carbon black	6.17 ± 1.31	1782 ± 137	86.6 ± 7.8	86.8 ± 7.9	0.5 ± 0.2
15 Carbon black	8.47 ± 2.05	1821 ± 290	84.1 ± 9.4	89.4 ± 3.0	0.8 ± 0.3
16 Carbon black	6.94 ± 1.43	1794 ± 79	97.3 ± 9.7	99.2 ± 6.6	0.6 ± 0.2

Statistical analysis (ANOVA, confidence interval 95%) of those results indicates that neither the type of nucleating agent nor their concentrations have a significant impact on mechanical properties. According to literature [87, 117], the effects of the incorporation of fillers in

thermoplastic matrices depends on their nature, particle size and concentration. They can increase some mechanical properties, like Young modulus and tensile stresses but negatively affect others such as tensile strain. The low concentrations used in the formulations tested could explain this lack of effect. For example, Ammar et al. [118] used about 30% w/w of talc to improve Young modulus of polypropylene. The same improvement of Young modulus was observed by Unal, and Mimaroglu [119] in their work on PA-6, where the optimal concentration of fillers was between 10% w/w to 15 %w/w.

4.4.2.2 Foamed sheets

Nucleating agents are used in foam processing to promote heterogeneous nucleation and to enhance microstructure organization [35]. Tensile mechanical properties of foamed sheets are reported in Table 8.

Table 4.8 Tensile mechanical properties of foamed sheets with different nucleating agents

Blend	Density (kg/m ³)	Tensile strain at break (%)	Young Modulus (MPa)	Tensile stress at break (MPa)	Max. Tensile stress (MPa)	Energy at break (J/m ³)
9_17 Safoam	550 ± 3	1.24 ± 0.28	679 ± 217	8.7 ± 0.4	8.7 ± 0.4	0.011 ± 0.003
10_18 Safoam	600 ± 4	2.24 ± 0.82	519 ± 112	11.9 ± 3.8	11.9 ± 3.8	0.030 ± 0.020
11_19 Safoam	650 ± 4	1.94 ± 0.38	798 ± 134	13.3 ± 1.8	13.3 ± 1.8	0.020 ± 0.020
12_10 Safoam	620 ± 3	1.91 ± 0.93	800 ± 111	13.7 ± 5.9	14.6 ± 5.9	0.030 ± 0.020
13 Carbon black	690 ± 5	2.81 ± 1.60	960 ± 93	21.4 ± 7.9	22.5 ± 8.1	0.060 ± 0.050
14 Carbon black	690 ± 02	2.46 ± 0.54	916 ± 61	17.5 ± 4.5	19.4 ± 3.8	0.030 ± 0.020
15 Carbon black	710 ± 3	2.95 ± 0.84	1051 ± 228	27.1 ± 7.9	28.9 ± 4.9	0.060 ± 0.030
16 Carbon black	690 ± 1	2.30 ± 0.93	822 ± 16	15.7 ± 2.9	17.3 ± 5.1	0.040 ± 0.030

A statistical analysis (ANOVA with two level factors) with a confidence interval of 95% was conducted and validates the hypothesis that the type of nucleating agent has a significant impact on tensile strain and tensile stress at break, with carbon black filled samples having higher values than their Safoam counterparts. The filler concentration was found to have no significant effect on the mechanical properties, probably owing to small concentrations used.

SEM images shown in Figure 4.4 reveal an almost non-foamed structure for the carbon black blends (except for blend 13), with some very large cells (124 μ m on average). Those observations are in contradiction with the common practice of using carbon black as a nucleating agent. B.S.Zhang and his coworkers [88] employed carbon black in rubber foaming process and showed that increasing the carbon black content lead to a decrease of bubble size and an increase of number of cells. In the case of celluloid analogs foams, other parameters like gas solubility into polymer matrix and filler, and the lack of proper filler dispersion could be responsible for the detrimental contribution of CB to foam morphology.

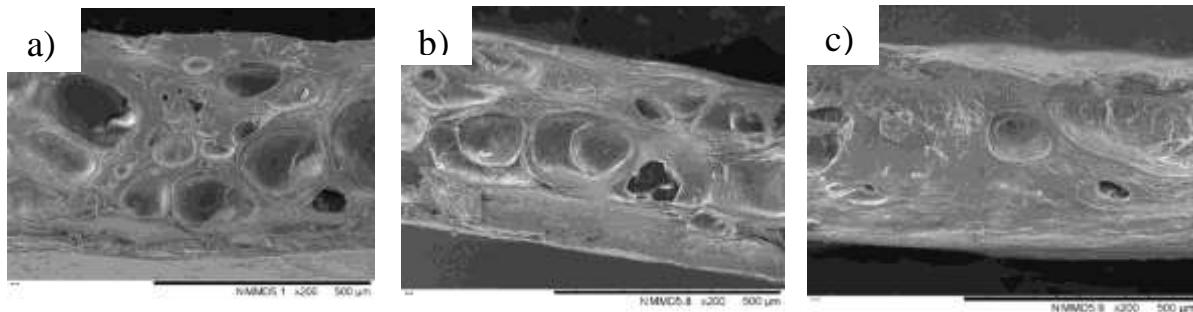


Figure 4.4 SEM images of foam with different concentrations of carbon black, x200, standard mode, 15kv; a): 20% wt plasticizer and 2% wt CB; b): 15% wt plasticizer and 4% wt CB; c): 20% wt plasticizer and 4% wt CB

Table 4.9 Results of geometric characteristics of foams with different nucleating agents

Blend	Foam density (kg/m ³)	Number of cells/ cm ²	Average Diameter (D _n) (μm)	Standard deviation (μm)	Average wall thickness (μm)	D _v /D _n
9_17 Safoam	710	174 632	21.82	11.31	6.35	1.30
10_18 Safoam	720	164 842	22.30	12.28	9.23	1.35
11_19 Safoam	730	471 048	16.70	6.69	4.63	1.21
12_20 Safoam	660	528 493	17.54	8.29	3.32	1.32
13 Carbon black	690	170 037	25.10	13.59	9.28	1.41

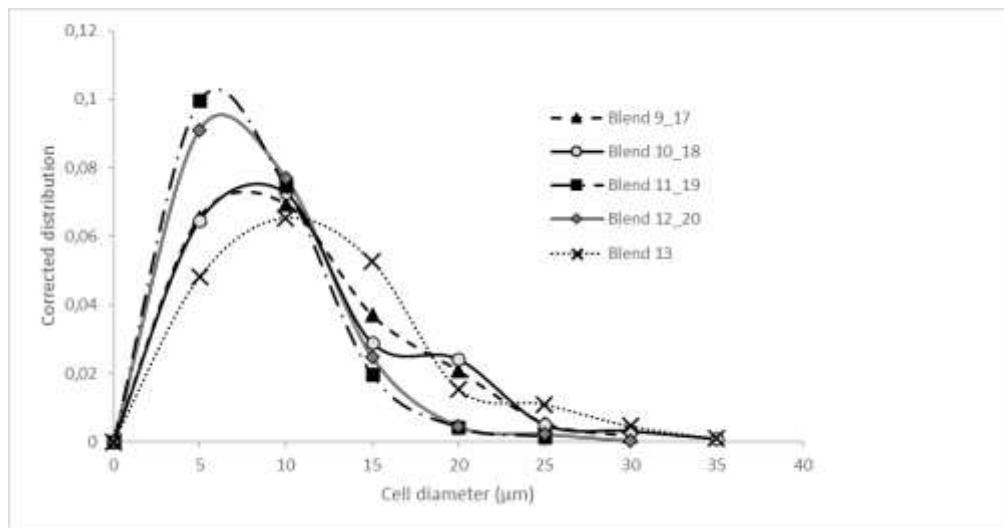


Figure 4.5 Corrected distribution of cell diameters for celluloid-analog foams with different nucleating agents and concentration

SEM analysis (Table 4.9 and Figure 4.5) shows an enhancement of microstructure organization with the increase of Safoam concentration, which was expected according to literature [120]. The increase of 2%wt of Safoam induces a higher cells/ cm² count and a decrease of mean cell diameter D_n (according to t-test realized with a confidence interval of 95%). Higher fillers concentration

(2%), by multiplying the number of nucleation sites [37], allowed to a larger number of bubble to grow at the same time. It resulted in an increase of the number of cells and a decrease of cell diameters. Similar observations were done by Yang and Han [87], in their work on LDPE matrix, the increase of the concentration of different type of nucleating agent leads to a decrease of cells size. The D_v/D_n ratio also indicated that the homogeneity of foams obtained is better than camphor formula (Table 4.5). However, this enhancement of cells microstructure appears to be not sufficient enough to improve significantly mechanical properties.

4.5 Conclusion

The evaluation of new formulations to enhance both mechanical properties and foam structure of celluloid analog materials was studied. The replacement of camphor by other plasticizers has been successful: a formulation containing 20% benzoate exhibited a significantly enhanced tensile mechanical properties as compared to non-modified foam celluloid, a 160 % increase in Young modulus was observed for foamed materials. High plasticizer concentrations have to be avoided since the inhomogeneity of the foam induced by the coalescence phenomenon causes a weakening of the material structure. The addition of nucleating agent mixed with benzoate plasticizer lead to a better homogeneity of foam and a decrease of cells' diameter with the highest concentration (4%). Among them, Safoam FPN-3 was the most efficient one under the processing conditions used in this work. Accordingly, the most suitable formulation would be composed of 20% of benzoate and contain between 2% and 4% of Safoam, Additional studies remain to be done for optimizing the effect of the concentration of nucleating agent on mechanical properties.

CHAPITRE 5 RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES

5.1 Utilisation d'un autre agent de moussage chimique

Afin d'évaluer les effets de l'utilisation d'un agent moussant chimique autre que le Safoam (FPN3) sur les propriétés mécaniques et sur la structure de la mousse, deux mélanges contenant de l'azobisisobutyronitrile (AIBN) ont été réalisés avec des concentrations de 1% et 3% en masse, auxquels ont été ajoutés 1% en masse de talc et 20% en masse de glycéryl tribenzoate. L'influence de la nature et de la concentration des agents de nucléation n'ayant qu'un faible impact sur les propriétés mécaniques du matériel non moussé (aux concentrations utilisées), seules les données en traction obtenues pour les matériaux moussés ont été analysées. Les résultats sont présentés dans le Tableau 5.1.

Tableau 5.1 Résultats des tests de traction réalisés sur des matériaux moussés contenant de l'AIBN

Numéro de mélange	Composition	Densité (g/cm ³)	Élongation à la rupture (%)	Module de Young (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Contrainte max (MPa)	Énergie à la rupture (J/m ³)
21	3% AIBN, 1% Talc	0,57 ± 0,03	3,88 ± 0,64	490 ± 36	15,95 ± 1,72	16,98 ± 2,77	0,04 ± 0,01
22	1% AIBN, 1% Talc	0,56 ± 0,02	2,14 ± 0,43	737 ± 96	13,74 ± 3,35	14,09 ± 3,05	0,03 ± 0,01
10_18	2% Safoam	0,60 ± 0,04	2,24 ± 0,82	519 ± 112	11,9 ± 3,8	11,9 ± 3,8	0,03 ± 0,02
12_20	4% Safoam	0,62 ± 0,03	1,91 ± 0,93	800 ± 111	13,7 ± 5,9	14,6 ± 5,9	0,03 ± 0,02

Les mousses contenant de l'AIBN présentent une élongation à la rupture (relative) et des contraintes plus élevées que les formulations contenant du Safoam. L'utilisation de 3% d'AIBN notamment permet d'obtenir les meilleurs résultats avec une augmentation de l'élongation à la rupture (relative) (+80%), des contraintes et de l'énergie à la rupture (+30%) par rapport aux formulations contenant 2% et 4% de Safoam. Cependant, une diminution du module de Young de 20% est également constatée. Parmi les deux concentrations testées, la composition contenant 3% d'AIBN possède une élongation à la rupture, des contraintes (maximale et à la rupture) et une énergie à la rupture supérieures à celles en contenant 1%. L'étude des structures de mousse à l'aide

d'un microscope électronique à balayage a permis de mettre en évidence l'effet de l'AIBN sur la morphologie des cellules, comme le montrent la Figure 5.1 et le Tableau 5.2.

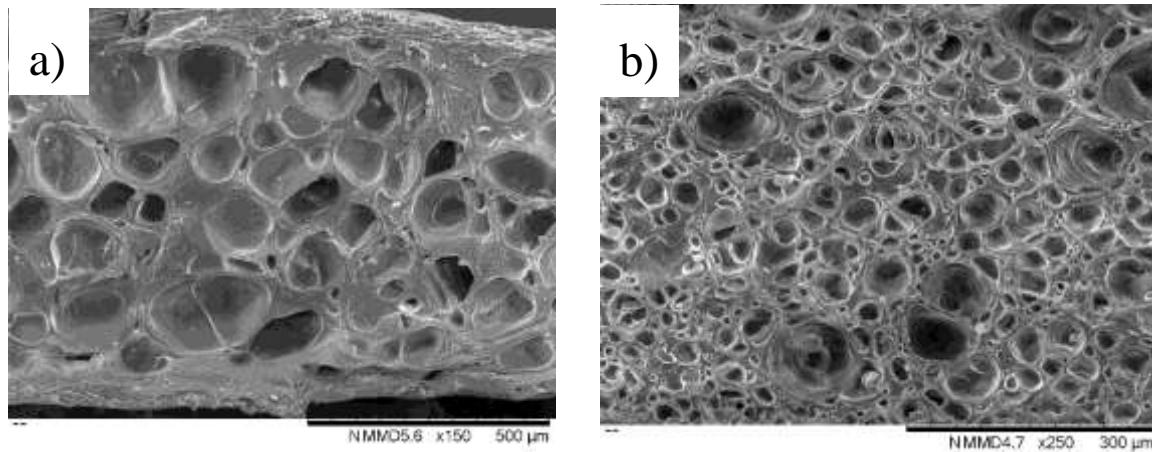


Figure 5.1 Photographies prises au MEB, a) 3% AIBN, 1% talc et 20% Glycéryl tribenoate, x150 ; b) 2% Safoam et 20% Glycéryl tribenoate, x250

Tableau 5.2 Caractéristiques géométriques des cellules de mousse pour les formulations avec et sans AIBN

Numéro de mélange	Composition	Densité mousse (g/cm ³)	Nombre de cellules /cm ²	Diamètre moyen (μm)	Ecart type (μm)	Épaisseur des parois moy. (μm)	D _n /D _v
21	3% AIBN, 1% Talc	0,64	10 432	85,51	34,62	22,8	1,20
22	1% AIBN, 1% Talc	0,68	5 216	131,30	30,83	34,90	1,01
10_18	2% Safoam	0,72	164 842	22,30	12,28	4,63	1,35
12_20	4% Safoam	0,66	528 493	17,54	13,59	3,32	1,32

Les mousses obtenues par l'action combinée du CO₂ et de la dégradation de l'AIBN présentent des cellules majoritairement fermées. Ce type de cellules confère une certaine rigidité au matériel, en comparaison aux structures contenant des cellules fermées qui permettent d'améliorer la souplesse. Les cellules obtenues avec l'AIBN ont un diamètre moyen environ 5,4 fois supérieurs

aux mélanges contenant du Safoam. La distribution des diamètres de cellules, représentée par le rapport D_n/D_v , est plus faible pour les mousses contenant de l'AIBN ce qui témoigne d'une structure plus homogène. Les résultats montrent également que le nombre de cellules/cm² obtenu avec l'AIBN est bien inférieur à celui des mousses comportant du Safoam (en moyenne 33 fois plus petit pour la formulation à 3% d'AIBN et 66 fois plus petit pour la formulation à 1%).

Ainsi il a été possible de constater une différence au niveau des propriétés mécaniques et de la morphologie des mousses en fonction du type d'agent moussant utilisé. Cependant, les propriétés mécaniques et la structure de mousse conférées par l'utilisation de l'AIBN ne semble pas représenter un avantage majeur par rapport à celle du Safoam et ne justifie pas les risques associés à son utilisation (dégradation exothermique générant des radicaux libres). De plus, la structure de l'AIBN est composée d'un moins grand nombre de cellules avec un diamètre plus important ce qui pourrait s'avérer désavantageux au niveau des propriétés de combustion, celles-ci étant améliorées par l'augmentation de la surface de polymère par unité de volume. Les formulations contenant du Safoam, qui permettent l'obtention de mousses avec des cellules plus petites et plus nombreuses, semblent donc à privilégiées.

5.2 Caractérisation du Glycéryl tribenzoate

Les plastifiants peuvent être définis par trois caractéristiques : la compatibilité, la permanence et l'efficacité [57]. Les résultats présentés dans le chapitre 4 ont montré que le glycérol tribenzoate était le plastifiant qui semblait le plus efficace tant au niveau des propriétés mécaniques, qu'au niveau des propriétés thermiques. L'étude des propriétés physico-chimiques des plastifiants utilisés a permis de mettre en évidence des propriétés en faveur du critère de permanence, comme de faibles taux de volatilité et des températures d'ébullition/sublimation plus faibles que celles de mise en œuvre. La compatibilité chimique quant à elle n'a pas pu être déterminée. Des essais complémentaires ont donc été réalisés afin d'obtenir une caractérisation plus complète des mélanges contenant du glycéryl tribenzoate.

Une étude de la surface et de la tranche d'échantillons un an après sa fabrication, composés de 20% de glycéryl tribenzoate et de 2% de Safoam, a été réalisée à l'aide d'un MEB pour déterminer si des bulles ou une séparation de phases étaient visibles, ce qui pourrait témoigner d'une éventuelle

migration des plastifiants. Les observations effectuées n'ont permis de mettre en évidence aucun de ces phénomènes, la migration du glycéryl tribenoate en dehors du polymère semble donc limitée.

Les études faites en DSC effectuées selon le standard STANAG 4147 [95] (Chapitre 4) n'ont pas permis de statuer sur la compatibilité chimique entre le glycéryl tribenoate et la nitrocellulose. Un test de calorimétrie à flux de chaleur (HFC) suivant le protocole décrit dans la norme STANAG 4582 [96] a été effectué afin de pouvoir conclure sur la compatibilité chimique de ce plastifiant et de la nitrocellulose. L'essai a été réalisé à 90°C sur plusieurs échantillons non moussé de 2,7g de matériel (20% en poids de glycéryl tribenoate et 2% de Safoam) pendant 3,65 jours. L'évolution du flux de chaleur dégagé par chacun des échantillons en fonction du temps est présentée en Figure 5.2.

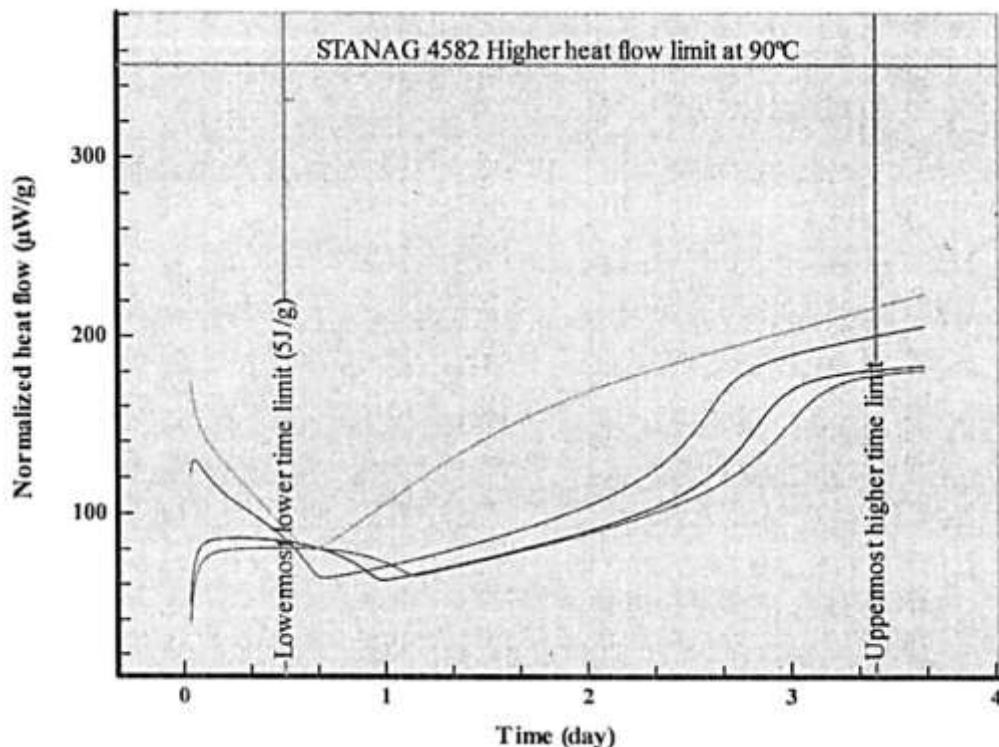


Figure 5.2 Résultats du test HFC : évolution du flux de chaleur ($\mu\text{W/g}$) en fonction du temps pour des échantillons composés de 20% de glycéryl tribenoate et de 2% de Safoam.

Les valeurs de flux de chaleur mesurées pour les échantillons sont inférieures à la limite fixée par la norme, la formulation est donc considérée comme chimiquement stable pour un stockage à 25°C pendant 10 ans. Ce résultat est néanmoins à nuancer, des tests sur les matériaux moussés seraient

également à faire pour s'assurer que le procédé de mise en œuvre n'a pas altérer cette durée de vie. De plus, si une durée de vie plus importante est souhaitée, l'utilisation de stabilisant comme le diphenilamine (DPA) ou le 1-methyl-3,3-diphenylurée (Akardite II) pourrait être envisagée.

5.3 Influence du taux d'acétone sur les propriétés mécaniques en traction

Les matériaux utilisés lors de cette étude sont mis en œuvre avec un mélange de solvants composé d'éthanol et d'acétone (en proportion 3 :1). Ces solvants sont très volatils, mais leur forte compatibilité avec la nitrocellulose fait qu'il peut en rester des quantités résiduelles dans les échantillons. Ces solvants agissent sur la matrice polymère comme le ferait un plastifiant, et peuvent donc affecter ses propriétés mécaniques. Il paraît alors important de déterminer le taux d'acétone présent dans les échantillons pour s'assurer que les propriétés mécaniques en résultant ne sont pas influencées par la concentration en solvant. Des essais de traction ont été réalisés sur la formulation contenant 25% de camphre à deux taux de concentration d'acétone (0% et 7,5% en poids) afin de mettre en évidence ce phénomène. Les échantillons considérés à un taux de 0% d'acétone ont été séchés dans un four à vide jusqu'à ce que plus aucune perte de poids significative ne soit constatée. Les échantillons contenant 7,5% d'acétone ont été mis en présence de 3,5g d'acétone dans un contenant hermétique jusqu'à absorption complète. Les résultats obtenus par essais de traction sont reportés dans le Tableau 5.3 et les courbes de traction pour chacune des conditions en Figure 5.3.

Tableau 5.3 Résultats en traction en fonction du taux d'acétone contenu dans les échantillons pour la formulation contenant 25% de camphre

Numéro de mélange	% d'acétone (en poids)	Élongation à la rupture (%)	Module de Young (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Contrainte max (MPa)	Énergie à la rupture (J/m ³)
2	7,5	32,7 ± 5,6	555 ± 98	7,2 ± 5,3	25,3 ± 3,5	1,5 ± 0,4
2	0,4	6,8 ± 2,1	1115 ± 52	45,4 ± 6,9	50,2 ± 5,3	0,5 ± 0,3
2	0	6,2 ± 4,4	920 ± 173	38,0 ± 10,8	40,4 ± 10,3	0,3 ± 0,2

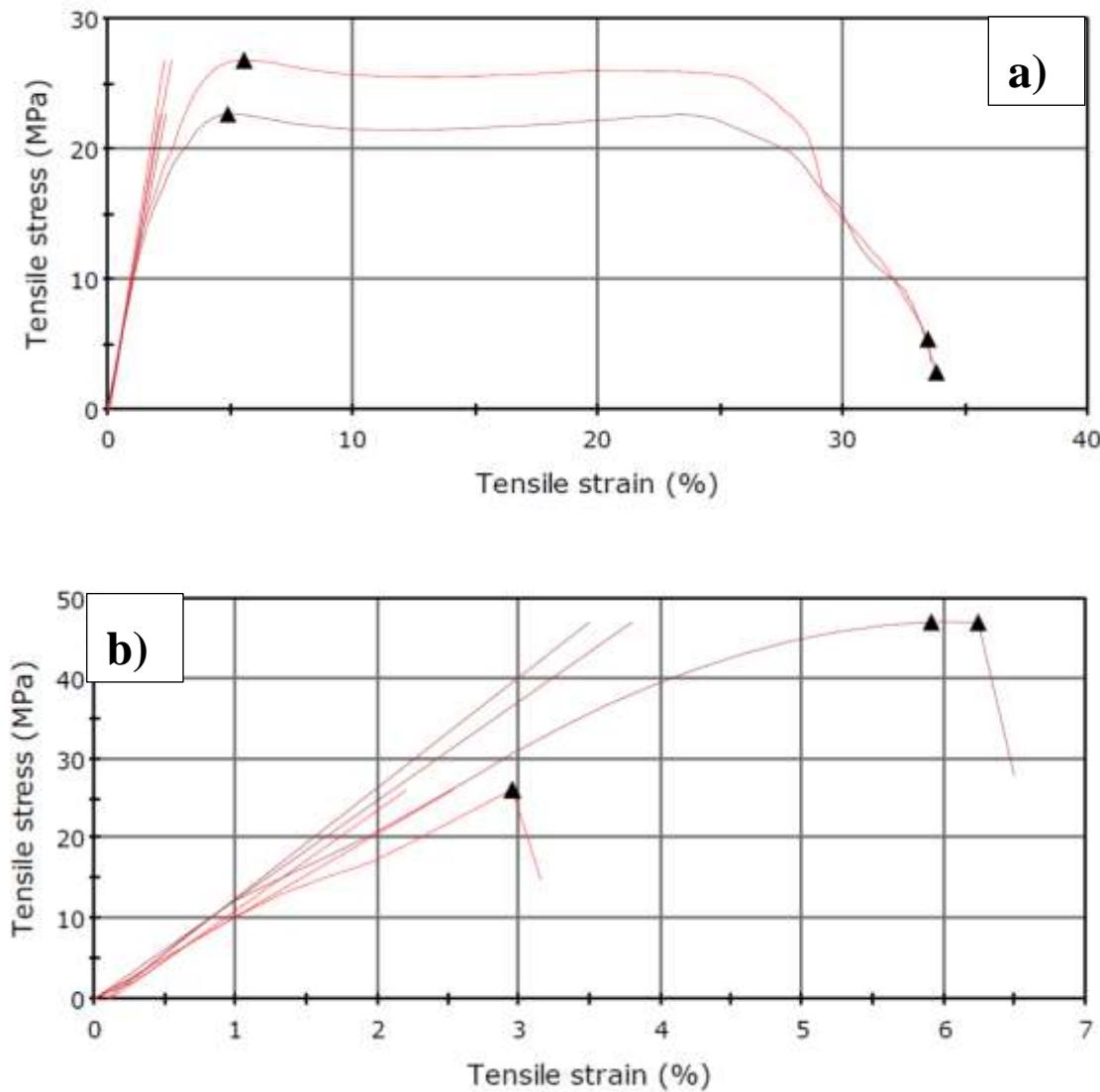


Figure 5.3 Courbe de traction pour des matériaux contenant 25% de camphre avec un taux d'acétone de a) 7,5% et b) 0%

Les résultats présentés dans le Tableau 5.3 semblent montrer que l'augmentation de la concentration d'acétone présente dans la matrice affecte particulièrement d'elongation à la rupture et l'énergie à la rupture qui sont respectivement 5 fois et 4 fois plus grandes pour une concentration de 7,5% d'acétone comparés aux échantillons en contenant 0,4% et 0%. La Figure 5.3 illustre cet effet plastifiant apporté par l'acétone, les échantillons comportant 7,5% d'acétone ayant un comportement beaucoup moins fragile que ceux n'en contenant pas. La comparaison des résultats

des essais de traction pour 0% et 0,4% d'acétone, présentée dans le Tableau 5.3, montre qu'une faible variation de concentration a une faible influence sur les propriétés mécaniques du matériel.

Afin de déterminer le taux de solvants résiduels présent dans les échantillons de traction étudiés dans cette étude, plusieurs analyses HPLC ont été réalisées. La concentration en eau, en acétone et en éthanol des échantillons a ainsi pu être évaluée. Les résultats sont reportés dans le Tableau 5.4. Pour le stockage des feuilles de polymère, la condition « fermée » correspond à l'entreposage des feuilles sous deux plaques de métal, le tout étant emballé dans du papier aluminium de sorte à limiter la perte de solvants.

Tableau 5.4 Résultats des analyses HPLC réalisées sur des échantillons ayant subi différentes méthodes de séchage avec des temps de stockage différents; formulation initiale contenant 30% de solvant (éthanol anhydre/acétone en proportion 3 :1; GTB : Glycéryl tribenzoate; SF : Safoam

Numéro de mélange	Composition	Conditions de stockage	Temps de stockage	% d'eau	% d'éthanol	% d'acétone	TV
17	15% GTB, 2% SF	Fermé	6 mois	0,40	1,51	0,80	2,71
13	15% GTB, 2% NdC	Séché a l'air	6 mois	0,38	0,90	0,42	1,75
7	20% GTB, 2% SF	Séché a l'air	1 an	0,34	1,15	0,37	1,87

Les résultats montrent qu'il y a bien des traces de solvants résiduels au sein du polymère et celles-ci semblent plus affectées par le type de stockage que par sa durée. En effet, pour un entreposage du type « séché à l'air », les taux d'acétone et d'éthanol sont similaires pour 6 mois et 1 an de stockage, mais sont pratiquement doublés pour un stockage de type « fermé ». La méthode d'entreposage choisie est donc à prendre en compte et doit être répétable pour que les taux de solvants soient comparables. L'ensemble des échantillons de traction réalisés dans cette étude ont été faits à partir de feuilles « séchées à l'air ». Les résultats des analyses HPLC semblent montrer que les taux de solvants résiduels présents dans la matrice sont restés similaires entre les deux séries de mélanges. La quantité de solvant devrait donc avoir peu d'influence sur les propriétés mécaniques observées.

CHAPITRE 6 DISCUSSION GÉNÉRALE

6.1 Plastifiants

La substitution du camphre par d'autres plastifiants a été envisagée dans le but d'obtenir un matériau avec des propriétés mécaniques supérieures à celles obtenues avec le celluloïd et une structure de mousse plus homogène. L'objectif était d'augmenter le module de Young en traction du matériel d'au moins 30%. La contrainte et l'élongation à la rupture sont également à améliorer autant que possible, une augmentation de 10% par rapport aux formulations contenant du camphre était visée. La fabrication et l'étude de tel matériau n'avaient encore jamais été publiées. Pour ce faire, trois plastifiants issus du domaine des cosmétiques ont été sélectionnés : le triethyl-2-acétyle citrate, le bis(2-ethylhexyle)adipate et le glycéryl tribenzoate [11]. Ces composés possèdent une faible masse molaire (entre 100g/mol et 400 g/mol), une volatilité faible ou négligeable (pression de vapeur saturante entre 5,64E-10 Pa et 110 Pa) ainsi qu'une température d'ébullition/sublimation supérieure aux conditions de mise en œuvre (entre 207°C et 417 °C) ce qui favorise leur permanence dans le mélange.

Les résultats des tests de traction ont montré que l'augmentation de la concentration de plastifiant cause généralement une augmentation de l'élongation et de l'énergie à la rupture et une diminution du module de Young. Ce résultat était attendu selon la littérature [114], cependant l'effet de la nature des plastifiants sur les propriétés mécaniques a également pu être documenté. Pour les matériaux non moussés, les résultats suggèrent que ce sont l'élongation à la rupture et l'énergie à la rupture qui sont les plus impactées par le changement de plastifiants ; elles sont plus importantes que celles du celluloïd pour toutes les formulations, à l'exception de celles contenant le bis(2-ethylhexyle)adipate. L'utilisation de 20% de glycéryl tribenzoate permet l'augmentation du module de Young la plus importante (+37% par rapport au camphre 25%p/p et +11% par rapport au camphre 20%p/p), les contraintes (à la rupture et maximale) étant augmentées de 25% et l'élongation à la rupture (relative) de 112%. L'objectif fixé sur les propriétés mécaniques est donc partiellement atteint pour cette composition dans le cas non moussé.

Pour les matériaux moussés, les tests de traction ont montré que l'utilisation de 20% p/p de glycéryl tribenzoate permet l'amélioration la plus importante du module de Young, avec une augmentation

de 160 % par rapport aux mélanges formulés avec du camphre (20% en masse). Les contraintes (à la rupture et maximale) sont également 110% à 125% plus élevées, dépendamment de la concentration en camphre considérée. Cependant, l'élongation à la rupture (relative) du matériel moussé contenant 20% de glycéryl tribenoate est en moyenne 23% inférieure à celui contenant 20% de camphre. Les mélanges contenant du triéthyle-2-acétylcitrate ont également montré une augmentation des propriétés mécaniques, avec un module de Young 31% plus élevé que les mélanges contenant du camphre, ainsi que des contraintes et une élongation à la rupture (relative) respectivement 100% et 43 % plus élevée.

Les observations faites au MEB des deux formulations ont démontré l'obtention de structure plus homogène que celle du camphre, les mousses contenant du glycéryl tribenoate étant les plus homogènes. La détermination des propriétés thermiques des différentes compositions a été réalisée afin de pouvoir déterminer le plastifiant le plus adapté pour remplacer le camphre. Des tests en DMA ont démontré que le glycéryl tribenoate permettait l'obtention de la plus faible Tg (27°C plus bas que le camphre à 20%); la Tg de la formulation contenant du triéthyle-2-acétylcitrate n'étant que 3 °C inférieure à celle du camphre (20%).

Ainsi, au vu de ces différents résultats, le plastifiant choisi pour poursuivre le reste de l'étude fut le glycéryl tribenoate. En effet, son utilisation permet une importante augmentation du module de Young et de la contrainte à la rupture, l'obtention d'une structure de mousse plus homogène, ainsi qu'une diminution de la température de transition vitreuse par rapport au camphre, ce qui fait de lui un très bon candidat pour le remplacer. Cependant, des tests sur les produits finis dans les conditions de leur utilisation seront nécessaires pour s'assurer que la mousse obtenue possède une élongation suffisante pour son application. Si ces tests s'avéraient non satisfaisants, l'utilisation du triéthyle-2-acétylcitrate ou d'un mélange triéthyle-2-acétylcitrate/ glycéryl tribenoate pourrait être envisagé.

Les observations faites sur les matériaux moussés ont montré qu'il existait une différence de comportement vis-à-vis du moussage entre les différents plastifiants, l'obtention d'une mousse avec les formulations contenant du Bis(2-ethylhexyle)adipate s'étant avérée impossible.

Il est également important de souligner que la reproductibilité des matériaux obtenus n'est pas idéale, les propriétés mécaniques des mélanges 7 et 10 (glycéryl tribenoate 20% en poids, Safoam 2%) n'étant pas tout à fait équivalentes. Cela peut être en grande partie attribué à la méthode de

fabrication par « batch » qui a été utilisée ainsi qu'à l'utilisation du laminoir qui, bien que très utile pour travailler avec de petites quantités de matériel, provoque l'apparition de défauts de surface pouvant conduire à des amorces de ruptures durant les tests de traction. L'impact du choix des plastifiants sur les propriétés de combustion aurait également été intéressant pour compléter cette analyse puisque ces propriétés sont en lien direct avec l'utilisation finale du matériel.

Recommandation :

Un moyen d'améliorer la reproductibilité des matériaux serait d'utiliser l'extrusion de feuilles de celluloïd [107]. Cette méthode comprend l'utilisation de pompe à solvants (cétone et alcool) ainsi que l'utilisation d'une filière adaptée. Cela permettrait d'obtenir de plus grandes quantités de matière avec un meilleur fini de surface et serait une occasion d'évaluer l'influence du procédé de mis en œuvre sur les propriétés mécaniques obtenues.

Concernant les difficultés de moussage rencontrées avec le bis(2-ethylhexyle)adipate, la détermination des coefficients de diffusion semble indiquer qu'elles seraient dues à une diffusion plus rapide du CO₂ hors de la matrice. Cependant, des efforts supplémentaires pourraient être mis en œuvre pour comprendre davantage ce phénomène en travaillant notamment sur les conditions pression-température utilisées pour la saturation. Saturer les feuilles de polymère à plus basse température (4°C) et à plus haute pression (690 kPa, 100 Psi) permettrait d'augmenter la concentration de CO₂ dans la matrice. Le moussage serait alors facilité malgré la perte rapide de gaz. Cela montre également qu'une optimisation des procédés de thermoformage et de saturation en fonction du plastifiant utilisé pourrait être intéressante, et pourrait permettre d'améliorer les propriétés mécaniques, ainsi que l'efficacité et la viabilité économique du procédé.

D'autre part, si la réduction du diamètre des cellules des mousses et l'augmentation de leur nombre semblent favoriser les propriétés de combustion du matériel, aucun test permettant de les caractériser n'a été effectué. Des essais comme celui du taux de brûlage linéaire en vase clos ou par brûlage de brin (strand burner) [121] permettraient de déterminer les propriétés de combustion des nouvelles formulations et de les comparer à celles du celluloïd. Les tests de combustion par brûlage de brin sont effectués pour de basses pressions (inférieures à 10 000 Psi). Ils consistent à acquérir la vitesse de combustion réelle d'un brin de matériel par mesure du temps de brûlage d'une distance connue. Ce test est surtout utilisé pour la caractérisation des systèmes de roquette et donne

des informations sur le début de la courbe pression/temps. Les tests de combustion effectués en vase clos permettent de déterminer la vitesse de brûlage pour de plus hautes pressions (60 000 - 70 000 Psi) par la mesure de l'évolution de la différence de pression en fonction du temps (en assumant la géométrie et la composition des échantillons identiques) [122]. Cependant, certaines méthodes comme le calcul du bilan oxygène du mélange peuvent être appliquées et donner un aperçu de la capacité de brûlage des mélanges. Ce bilan permet de calculer le degré d'oxydation d'une molécule ou d'une formulation ($C_xH_yO_zN_w$) et est défini par la formule :

$$OB\% = \frac{1600}{poids.\ mol.\ compo} (z - 2x - \frac{y}{2})$$

Où 1600 est le poids moléculaire de l'oxygène (16,00 u) multiplié par 100. Une valeur positive de OB% (Oxygen Balance) signifie qu'il y a plus d'oxygène que nécessaire pour oxyder complètement le carbone en CO_2 et l'hydrogène en H_2O . Une valeur négative indique que la quantité d'oxygène est insuffisante [18]. Les valeurs du bilan oxygène obtenues pour les différentes formulations sont présentées dans le Tableau 6.1.

Tableau 6.1 Bilan oxygène pour les différentes formulations envisagées

N° de mélange	Plastifiant	% de plastifiant (en masse)	OB%
1	Camphre	20	-89
2	Camphre	25	-102
3	Triethyl-2-acyle citrate	20	-64
4	Triethyl-2-acyle citrate	25	-70
5	Bis(2-ethylhexyle)adipate	20	-85
6	Bis(2-ethylhexyle)adipate	25	-97
7	Glycéryl tribenoate	20	-74

Ces résultats montrent que l'ensemble des plastifiants testés ont un OB% négatif, ce qui indique que la combustion sera incomplète. Cependant, les nouveaux plastifiants ont un degré d'oxydation plus important que celui obtenu avec le camphre (en comparant les mêmes concentrations). Cela suggère que la formulation choisie à 20% en poids de glycéryl tribenzoate devrait avoir une combustion plus complète, générant moins de résidus que les formulations à 20 et 25 % en camphre.

Les propriétés thermochimiques de chaque formulation ont été obtenues à partir de simulation sur ordinateur d'un tir en arme avec une densité de charge de 2g/cc. Les résultats de cette analyse pour les formulations contenant du camphre, du glycéryl tribenzoate et du triéthyl-2-acétylcitrate sont présentés dans le Tableau 6.2.

Tableau 6.2 Propriétés thermochimiques des formulations contenant du camphre, du glycéryl tribenzoate et du triéthyle-2-acétylcitrate, à 20% en poids

Plastifiant (20% en poids)	Température de flamme (K)	Pression (MPa)	Force (J/g)	Carbone solide (mol/kg)	Gas produit (mol/kg)
Glycéryl tribenzoate	1795	169,9	659,12	2,75E+00	4,42E+01
Triéthyl-2-acétylcitrate	1697	162,6	634,34	1,15E-26	4,50E+01
Camphre	1718	164,8	641,74	5,85E+00	4,49E+01

Ces résultats montrent de faibles différences entre les 3 plastifiants utilisés excepté pour la quantité de carbone solide résultant de la combustion. En effet, le camphre est celui qui possède le plus de résidus, suivi de du glycéryl tribenzoate et du triéthyl-2-acétylcitrate. Ces résultats sont cohérents avec ce qui a été prévu par le bilan oxygène, le triéthyl-2-acétylcitrate, qui avait obtenu une oxydation plus importante, présente beaucoup moins de résidus. Lors de l'utilisation des contenants de mortier, de faibles quantités de résidus sont à privilégier, pour éviter son encrassement. Au

regard de ces résultats, la formulation contenant du triéthyl-2-acétylcitrate pourrait être un substitut intéressant si les propriétés en combustion du glycéryl tribenzoate s'avéraient insuffisantes. Cependant, ces résultats restent empiriques, des tests de combustion sont nécessaires pour déterminer les propriétés de combustion de ces formulations.

Des essais complémentaires avec le triethyl-2-acétyle citrate (20% en masse) pourraient être réalisés, d'une part du fait de ses propriétés de combustion et d'autre part d'un point de vue de ses propriétés mécaniques et de la morphologie des mousses qui semblent prometteuses. En effet, bien que le module Youg obtenu avec ce plastifiant soit inférieur à celui du glycéryl tribenzoate, et qu'il soit juste au niveau de valeur visée dans les objectifs (augmentation du module de Young d'au moins 30%), une augmentation de l'elongation à la rupture (augmentation relative de 43% pour les mousses) et des contraintes (90% pour les mousses), par rapport aux formulations contenant du camphre, ont également été observées. Les mousses obtenues contiennent des cellules plus petites et en plus grand nombre que le glycéryl tribenzoate et le camphre, bien que l'homogénéité de la structure puisse être améliorée. Un mélange le triethyl-2-acétyle citrate/ glycéryl tribenzoate pourrait également être évalué.

Les structures mousses obtenues dans cette étude étant majoritairement fermées, des modifications de procédés pourraient être envisagées afin d'obtenir des mousses avec des cellules ouvertes. Il serait alors intéressant de comparer les propriétés mécaniques et de brûlage des mousses en fonctions du type de cellules qu'elle possède.

En résumé, l'utilisation d'un procédé d'extrusion permettrait d'une part d'améliorer la reproductibilité des matériaux et d'en améliorer le fini de surface, ce qui limiterait l'apparition de défauts préjudiciables pour les tests en traction. D'autre part, la production de feuille par extrusion permettrait d'évaluer l'influence du procédé de mis en œuvre sur les propriétés obtenues. Le calcul de la balance en oxygène des mélanges et la simulation de leurs propriétés thermochimiques tend à montrer que la formulation contenant du glycéryl tribenzoate a une combustion plus complète, générant moins de résidus, que celles contenant du camphre. Cependant des tests de combustion doivent être réalisés pour s'en assurer. Dans le cas contraire, le triethyl-2-acétyle citrate ou un mélange triethyl-2-acétyle citrate/ glycéryl tribenzoate pourraient s'avérer être une alternative à étudier. Enfin, l'influence du type de cellules (ouvertes ou fermées) sur les propriétés mécaniques et de combustion pourraient également venir compléter cette étude.

6.2 Agents de nucléation et agents moussants chimiques

La formulation actuelle du celluloïd utilisée pour la fabrication de contenants de mortier contient 4% de Safoam FPN3. L'utilisation d'autres composés comme le noir de carbone (agent de nucléation) ou de l'AIBN (agent moussant chimique) a été étudiée dans le but d'améliorer l'homogénéité des structures des mousse et leurs propriétés mécaniques.

Pour les matériaux non moussés, l'étude statistique des données de traction, concernant le noir de carbone et le Safoam, a permis de montrer que ni la nature et ni la concentration des composés utilisés n'avaient d'influence significative sur les propriétés mécaniques. Ce résultat semble être lié à la faible concentration des agents de nucléation en formulation (entre 2% et 4%). En effet, dans la littérature, l'utilisation de « charges » (qui peuvent être de même nature que les agents de nucléation, comme le talc par exemple), pour améliorer les propriétés mécaniques, se fait à des concentrations qui peuvent être beaucoup plus importantes (pouvant atteindre plus de 50%) [123].

Pour les matériaux moussés, l'étude statistique des données de traction combinée aux observations faites au MEB a mis en évidence l'influence significative de la nature des composés sur les propriétés mécaniques et la structure de la mousse. Les formulations contenant du noir de carbone possèdent une structure très peu moussée, avec la présence de bulles de très grands diamètres (environ 124 μm pour les mélanges contenant du noir de carbone contre 19,9 μm pour ceux au camphre), mais très peu nombreuses. Plusieurs phénomènes pourraient expliquer cette difficulté de moussage comme la solubilité du CO_2 dans la matrice et dans les particules de noir de carbone, ainsi que leur dispersion.

Comparativement au noir de carbone, le Safoam semble être un agent de nucléation plus efficace dans ces conditions de mise en œuvre, la formulation à 4% en masse présente une structure plus homogène avec des cellules plus petites et en plus grand nombre que les formulations à 2%, ce qui favorise la combustion du matériel.

Les observations faites au MEB ont montré que les morphologies des mousse contenant de l'AIBN sont composées de cellules de plus grand diamètre que celles comprenant du Safoam (environ 7 fois plus grand) et en plus petit nombre (nombre de cellules/ cm^2 de 35 à 70 fois inférieur). Cette différence pourrait être en partie liée aux températures de dégradation des deux agents moussants chimiques. Le Safoam a une température de décomposition plus élevée (130-140°C) que celle de

l’AIBN (50-60 °C), les mécanismes intervenant dans la formation de la mousse semblent donc légèrement différents. Dans le cas du Safoam, la nucléation du matériel par l’action du CO₂ a probablement déjà commencé au moment de sa dégradation, il joue donc le rôle d’agent de nucléation jusqu’à ce que cette température soit atteinte. Son rôle d’agent moussant chimique est couplé à celui d’un agent de nucléation. Dans le cas de l’AIBN, sa décomposition intervient tôt dans le processus, il est donc probable que la majorité des bulles formées résulte de la dégradation de cet agent chimique. Son rôle d’agent de nucléation est minimisé et il agit majoritairement comme un agent moussant chimique. Cela a également pour effet de favoriser le phénomène de coalescence au sein des mousse. Cela consiste en la fusion des bulles par effondrement de leurs parois sous la force d’extension, et est en partie responsable de la réduction de densité des bulles des échantillons moussés [124]. L’ampleur de ce phénomène est reliée au temps de moussage : un temps important favorisant la coalescence des cellules et l’augmentation de leur diamètre. La coalescence serait donc favorisée dans le cas de l’AIBN et expliquerait l’importance des diamètres observés par rapport à celui du Safoam.

Cette étude semble donc indiquer que lors de l’utilisation de l’action combinée d’agents moussants chimiques et physiques, la température de dégradation de l’agent chimique influence son action au sein de la mousse et la morphologie obtenue.

Les mousse issues des formulations contenant de l’AIBN et du noir de carbone ne sont pas satisfaisantes au regard de leur structure, et ne présentent pas d’avantage majeur par rapport à l’utilisation du Safoam. Ainsi la formulation qui a été retenue contient 20% de glycérol tribenzoate et une concentration comprise entre 2% et 4% de Safoam. Des essais en application et en combustion devront être fait pour choisir le pourcentage le plus adéquat. Ces formulations respectent la majorité des objectifs fixés, l’augmentation du module de Young étant comprise entre 113% et 160% par rapport à la formulation contenant 20% p/p de camphre, et celle des contraintes (maximale et à la rupture) entre 110% et 115%. Seule l’elongation à la rupture (relative) a diminué (entre 23 et 31%) ce qui nécessitera une vérification sur les produits finis.

Recommandation :

Plusieurs paramètres peuvent influencer la dispersion des particules et la solubilité du CO₂ dans le noir de carbone, comme la surface de contact particules-polymère, la structure des particules et la

chimie de surface [125-127]. Le noir de carbone étant compacté, il se trouve généralement sous la forme d'agrégats (Figure 6.1.a) qui peuvent être caractérisés par leur forme et par le nombre de branchements. Le regroupement de ces agrégats forme des structures plus importantes appelées agglomérats (Figure 6.1.b).

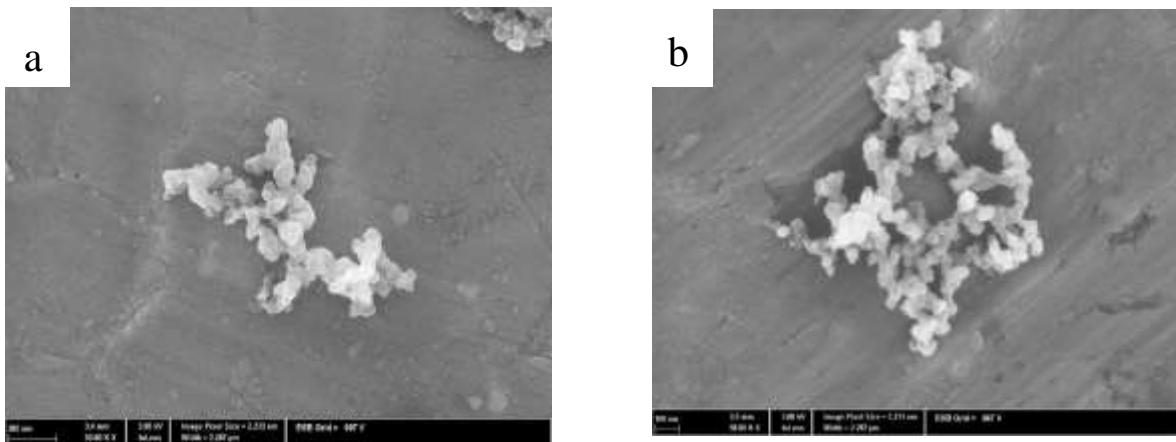


Figure 6.1 Structure des agrégats (a) et des agglomérats (b) de noir de carbone, photographies prises au MEB (x 50 K) [128, 129]

En ce qui concerne la solubilité du CO₂ dans les particules de noir de carbone, l'étude de Gargiuloa et ses collaborateurs [127] a montré que le CO₂ était en partie dissous dans les particules de noir de carbone et que ce taux de dissolution pouvait varier en fonction des traitements de surface effectués sur les particules. Ainsi, si certains traitements de surface ont pour effet d'améliorer la dispersion en favorisant les interactions particule-polymère, ils peuvent également augmenter la quantité de CO₂ dissous dans les grains et donc diminuer la quantité de gaz disponible au sein du mélange. La sorption du gaz variant en fonction de la nature du noir de carbone et des traitements de surface appliqués, des tests de diffusion pourraient être réalisés pour mieux comprendre ce phénomène et son impact sur la formation des mousses.

Une autre hypothèse pour expliquer la structure faiblement moussée observée avec le noir de carbone concerne la solubilité du CO₂ dans la matrice polymère qui pourrait varier en fonction de l'agent de nucléation utilisé et de la concentration de plastifiant. En effet, si l'utilisation du Safoam favorisait la solubilité du CO₂ dans le polymère, la quantité de gaz dissous à une même pression dans les formulations en contenant pourrait être supérieure à celles contenant du noir de carbone.

L'utilisation de pressions de saturation plus élevées pourrait alors s'avérer nécessaire pour le moussage de formulations contenant du noir de carbone. Des essais supplémentaires sont à prévoir pour valider ou invalider ces hypothèses.

Plusieurs auteurs [123, 125, 130, 131] précisent que l'utilisation de noir de carbone avec des structures importantes (beaucoup de ramifications) permettrait de faciliter la dispersion. En effet, le compactage est moins important pour ce type de structure, ce qui tend à diminuer la cohésion entre les particules qui peuvent être plus facilement entraînées par le polymère. En plus des traitements de surface, il est possible d'améliorer « physiquement » l'efficacité de la dispersion en augmentant la vitesse de mélange (utilisation de mélangeur à haute vitesse par exemple). Cependant, cela est à effectuer avec précaution afin de ne pas trop augmenter le cisaillement appliqué sur le matériel, compte tenu du caractère énergétique de la nitrocellulose. Des efforts supplémentaires sont donc à prévoir pour mieux comprendre les phénomènes en jeu lors de l'utilisation du noir de carbone et pour déterminer des conditions de procédé favorable à la formation de mousse.

En ce qui concerne la détermination des propriétés mécaniques (essai de traction), il a été démontré que le taux de solvants pouvait avoir une influence sur les résultats. La méthode d'entreposage doit être aussi répétable que possible, car il a été montré qu'elle avait une influence sur le taux de solvant résiduel et donc potentiellement sur les propriétés mécaniques.

De plus, les propriétés mécaniques ayant été déterminées exclusivement par des tests de traction uniaxiale à 25°C, la réalisation d'autres essais mécaniques pourrait apporter un enrichissement conséquent à cette étude. Ainsi, des essais tels que des tests d'impact, de flexion ou de compression pourraient être réalisés afin d'obtenir une définition plus globale du comportement des matériaux étudiés, notamment en ce qui concerne les mousses.

Il est également important de prendre en compte que, dans le cadre de l'utilisation des formulations pour la fabrication de contenant combustible, les températures d'utilisation peuvent être amenées à varier. Des tests en températures (entre -60°C et 60°C) devraient donc être réalisés afin de s'assurer de la résistance mécanique des formulations développées. Des recherches antérieures faites sur la résistance à l'impact des feuilles de celluloïd (moussé ou non) ont montré que la température des essais avait une forte influence sur les propriétés mécaniques obtenues [132]. Les tests d'impact ont été réalisés à température ambiante (21°C) sur des échantillons conditionnés à

-15°C et -51°C pendant 24 heures. Le test est opéré quelques secondes après la sortie des échantillons de leur conditionnement. Les résultats de ces tests montrent que la résistance à l'impact du matériel est en moyenne deux fois plus faible à -15°C qu'à 21°C, mais que cette décroissance n'est plus visible à plus basse température, les résistances à l'impact à -15°C et à -51°C étant similaires (Figure 6.2).

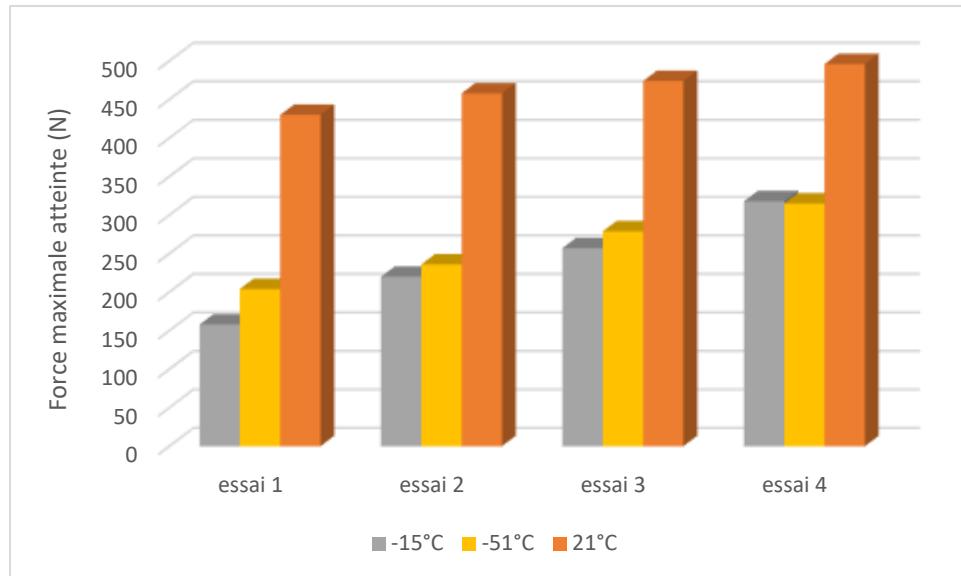


Figure 6.2 Force maximale atteinte lors de tests d'impact réalisés à différentes températures (-51 °C, -15 °C et 21 °C) sur des feuilles de celluloid non moussé de densité 1,35 g/cm³

Ces recherches ont également montré que la densité des échantillons moussés avait une influence sur les propriétés mécaniques du matériel, la résistance à l'impact des échantillons étant plus faible pour les échantillons à basse densité (Figure 6.3).

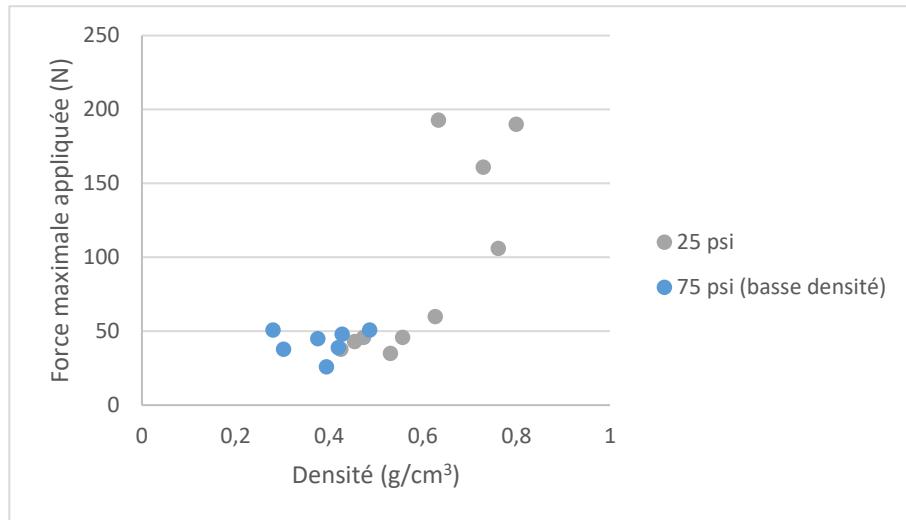


Figure 6.3 Force maximale atteinte lors de tests d'impact performés sur des échantillons de celluloïd de densités différentes; série à 25 Psi correspond à une densité de $0,6 \text{ g/cm}^3$; série à 75 Psi correspond à une densité de $0,38 \text{ g/cm}^3$

Compte tenu de la variation des propriétés mécaniques en fonction de la température de conditionnement et de la densité, la réalisation d'essais mécaniques en température (traction, impact, compression) avec différents intervalles de densité sur la formulation retenue (20% en poids de glyceryl tribenzoate, 2% ou 4% en poids de Safoam) s'avère judicieuse et en continuité avec l'étude réalisée dans ce travail.

CHAPITRE 7 CONCLUSION

Dans le cadre de la fabrication de contenants combustibles en celluloïd moussé, de nouvelles formulations à base de nitrocellulose ont été réalisées, l'objectif étant d'obtenir un module de Young au moins 30% supérieur à celui du camphre. La contrainte et de l'élongation à la rupture (relative) sont à améliorer autant que possible, une augmentation de 10% par rapport aux formulations contenant du camphre était visée. La nature ainsi que la concentration des plastifiants des agents de nucléation et des agents gonflants chimiques ont été modifiées en s'inspirant des recherches faites dans la littérature. Trois plastifiants ont été sélectionnés dans l'industrie des vernis à ongles, le triethyl-2-acetylcitrate, le bis(2-ethylhexyle)adipate et le glyceryl tribenzoate, ainsi que deux agents de nucléation, le Safoam et le noir de carbone, et un agent gonflant, l'AIBN (le Safoam étant un agent de nucléation et un agent moussant). Il a été démontré que la formulation contenant 20% de glyceryl tribenzoate obtenait un module de Young et une contrainte à la rupture plus élevés que celles à 20% et 25% de camphre, pour les matériaux moussés et non moussés. Cependant, l'élongation à la rupture des matériaux moussés est plus faible que pour le camphre, ce qui nécessitera une vérification lors de l'application pour vérifier qu'elle est suffisante. Aucune influence significative de la nature et de la concentration des agents de nucléation testés sur les propriétés mécaniques n'a pu être mise en évidence pour les matériaux non moussés. En revanche, la structure de mousse est améliorée en présence de Safoam, et a pu être homogénéisée par l'ajout de 2% en masse d'agents de nucléation. Des efforts supplémentaires concernant la concentration des agents de nucléation pourraient cependant être entrepris pour optimiser leur effet sur les propriétés mécaniques.

Des études complémentaires ont permis de démontrer que la formulation contenant 20% de Glyceryl tribenzoate et 4% de Safoam était chimiquement stable pendant 10 ans à 25°C et qu'il n'y avait pas de signes de migration du plastifiant en dehors de la matrice polymère. L'effet plastifiant de l'acétone et l'influence de sa concentration sur les propriétés mécaniques du matériel ont été mis en avant. Des analyses HPLC ont permis de montrer que cette concentration était similaire (0,40% environ) dans tous les échantillons testés. Il a également été démontré que l'utilisation d'AIBN (agent chimique) à hauteur de 3% en poids en formulation avec 1% de talc permettait d'obtenir des mousses avec une élongation à la rupture et des contraintes supérieures à celles

contenant du Safoam. Cependant, le nombre de cellules/cm² obtenues avec l'AIBN est 46 fois plus faible qu'avec le Safoam et les diamètres de cellules sont en moyenne 7 fois plus grand. Les formulations comportant du Safoam semblent donc plus adaptées du point de vue de la combustion. Au niveau des propriétés mécaniques, la formulation contenant 20% de glycéryl tribenoate et 2% de camphre obtient les meilleurs résultats avec une augmentation de 160% du module de Young et d'environ 115% des contraintes. La diminution de l'elongation à la rupture (relative) est de 23% par rapport à la formulation contenant 20% de camphre. L'incorporation de 2% de Safoam supplémentaire permet d'obtenir une meilleure structure de mousse, mais cela diminue légèrement les propriétés mécaniques. L'augmentation du module de Young (+113%) et des contraintes (+110%) resterait acceptable compte tenu des objectifs, mais l'elongation à la rupture (relative) est diminuée de 31% par rapport à la formulation contenant du 20% de camphre. Des tests sur les produits finis sont donc à prévoir pour pouvoir déterminer si la diminution de l'elongation à la rupture est acceptable pour l'application et choisir quelle concentration de Safoam utilisée.

Les objectifs concernant les propriétés mécaniques ont été en majorité atteints : les formulations retenues permettent une augmentation du module de Young supérieure aux 30 % visés ainsi que celle des contraintes maximales et à la rupture qui est supérieure à 10%. Cependant, l'elongation à la rupture n'a pu être améliorée, celle-ci ayant diminué par rapport aux formulations contenant du camphre. Concernant la morphologie des mousses, il est possible de l'homogénéiser, cependant, l'optimisation des concentrations d'agent de nucléation (par rapport aux propriétés mécaniques) et des conditions de mise en œuvre est à prévoir.

L'ensemble de cette étude a permis de mieux définir les propriétés mécaniques du celluloïd jusqu'alors très peu documentées, et d'évaluer l'influence de différents composés (plastifiants, agents de nucléation, agents moussants) sur ses propriétés, mais aussi sur la morphologie des mousses. Si des études complémentaires sont à prévoir, ces recherches permettent d'enrichir les connaissances actuelles sur les matériaux énergétiques et pourront servir à d'autres applications, comme pour la formation de pièces par moussage de billes. En effet, ce procédé fait intervenir des billes de celluloïd de formulations similaires à celles utilisées dans cette étude, les résultats présentés sont donc en lien direct avec cette technologie et pourraient contribuer à son développement.

7.1 Principales contributions

Les principales contributions de cette étude sont :

- La détermination des propriétés mécaniques du celluloïd (nitrocellulose et camphre) moussé et non moussé jusqu'à lors très peu documentées,
- L'élaboration de formulations permettant d'obtenir un meilleur module de Young et de meilleures contraintes en traction que celles obtenues avec l'utilisation du camphre,
- L'élaboration de formulations permettant d'obtenir une structure moussée plus homogène que celle obtenue avec le camphre, avec des tailles de cellules plus petites ou équivalentes

7.2 Sommaire des recommandations

Plastifiants (Section 6.1) :

- Optimisation de la répétabilité des matériaux en utilisant un procédé d'extrusion feuille, et évaluation de l'influence de la méthode de mise en œuvre sur les propriétés mécaniques.
- Détermination des causes rendant le moussage avec le Bis(2-ethylhexyle)adipate difficile,
- Optimisation des procédés de thermoformage et de saturation en fonction des formulations,
- Détermination des propriétés de combustion de la formulation choisie (Glyceryl tribenoate 20%, Safoam 2% ou 4%) par des tests de Stand Burner ou en vase clos,
- Réalisation d'essais complémentaire avec le Triethyl-2-acétyle citrate et avec un mélange le Triethyl-2-acétyle citrate/ Glycéryl tribenoate.

Agents de nucléation et agents moussants (Section 6.2) :

- Détermination des causes rendant le moussage avec le noir de carbone difficile et optimisation des paramètres du procédé en fonction des résultats.
- Optimisation de l'influence de la concentration de Safoam sur les propriétés mécaniques
- Réalisation d'autres essais mécaniques (impact, flexion, compression), à plusieurs températures sur différents intervalles de densité (matériel moussé)

RÉFÉRENCES

- [1] P. De Menten, " Une approche étymologique et historique," dans *Dictionnaire de chimie*, B. Supérieur, Édit., éd, 2013, p. 81.
- [2] JL. Charlvolin, "6. Chronologie de l'invention des matières plastiques," dans *Conception des pieces plastiques injectees*, Lavoisier, Édit., 2013, p. 7.
- [3] M. Fontanille et Y. Gnanou, *Chimie et physico-chimie des polymères, Les polysaccharides et leurs dérivés*. Paris: DUNOD, 2013.
- [4] L. Gélinas, "Plastiques biosourcés : Étude de leur performance environnementale comparativement aux plastiques pétrochimiques," Centre universitaire de formation en environnement Université de Sherbrooke, 2013.
- [5] J. Reguant et al., "Etude bibliographique sur les matériaux issus de la biomasse végétale," CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE, 1999. [En ligne]. Disponible: <https://docplayer.fr/8273811-Etude-bibliographique-sur-les-materiaux-issus-de-la-biomasse-vegetale.html>
- [6] J. Michel. (2012) Contribution à l'histoire industrielle des polymères en France. [En ligne]. Disponible: <http://www.societechimiquefrance.fr/Contribution-a-l-histoire-industrielle-des-polymeres-en-France-par-Jean-Marie.html>
- [7] G. Ang et S. Pisharath, *Energetic Polymers, Binders and Plasticizers for Enhancing Performance*: Wiley-vch, 2012.
- [8] MW. Young et al, "Foamed celluloid mortar propellant increment containers," US n°. 8,617,328 B1 2009.
- [9] R. Mülhaupt, "Hermann Staudinger and the Origin of Macromolecular Chemistry," vol. 43, n°. 9, p. 1054-1063, 2004. [En ligne]. Disponible: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.200330070>
- [10] Julie Reilly, "Celluloid objects: Their chemistry and preservation," vol. 30, p. 145 - 162, 1991.
- [11] M. Bandres et al, "Plasticizer of natural origin for nail polish," US n°. 8,187,576 B2 2007. [En ligne]. Disponible: <https://patents.google.com/patent/US8187576B2/en>
- [12] M. Mazza, "Modification chimique de la cellulose en milieu liquide ionique et CO 2 supercritique ", Science des agroressources, Institut Nationale de Polytechnique Toulouse, Toulouse, 2009.
- [13] J. Le Roux, "Modification Des Fibres Cellulosiques Amélioration Des Propriétés Hydrophiles Des Pâtes Bisulfites," Chimie organique, Université de Bordeaux, Bordeaux, 2003.
- [14] E. Alinat, "Développement de nouvelles stratégies utilisant l'électrophorèse capillaire pour la caractérisation physico chimique des nitrocelluloses en vue de leur identification dans des prélèvements pré-ou post-attentat," Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. [En ligne]. Disponible: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01223004>
- [15] Yikrazuul, "Synthesis Nitrocellulose," éd. Wikipedia: Wikimedia Common, 2008.

- [16] BKchem, "Chemical structure of cellulose nitrate," éd. Wikipédia, 2017.
- [17] US Department of Defense, "MIL-DTL-244C (w/ As-1), Detail specification: Nitrocellulose," 2014.
- [18] P. W. Cooper, *Explosives engineering*: Wiley-VCH, 1996.
- [19] P. C. e. I. Ernoult, *Physique des polymères* vol. Tome 1 : Structure, fabrication, emploi: H, 2005.
- [20] N. Charbonneau, "Le tri photographique," 1998-1999.
- [21] R. S. Williams, ", Exposition et mise en réserve des objets de musée contenant du nitrate de cellulose - Notes de l'Institut canadien de conservation (ICC) 15/3," I. c. d. conservation, Édit., éd: Gouvernement du Canad, 1994.
- [22] M. O. Schur, "Production of nitrocellulose," 1930.
- [23] *Repertoire toxycologique : Camphre synthétique, CAS : 76-22-2.* [En ligne]. Disponible: https://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/Pages/fiche-complete.aspx?no_produit=4424
- [24] Nobel, "Celluloïd," S. N. F. Archives privée, Édit., éd, 1953.
- [25] Edgar181, "Chemical structure of camphor," F. C. structure.png, Édit., éd. Wikipedia: Wikipédia, 2007.
- [26] KF Beal et ER Nielsen, "Felting process for making combustible cartridge cases," 1963. [En ligne]. Disponible: <https://patentimages.storage.googleapis.com/e2/42/89/6388b52d6cd11b/US3218907.pdf>
- [27] N. Faridi *et al.*, "Foamed celluloid process using expandable beads," US 8,696, 838, B1, 2014. [En ligne]. Disponible: <https://patentimages.storage.googleapis.com/6d/12/09/1da5f51c014060/US8696838.pdf>
- [28] G. Branch et W. Trevor, "Method of producing thermoformed articles from gas impregnated polymer," United States n°. US 2005/0203198A, 2005.
- [29] G. Pampolini, "Les propriétés mécaniques des mousses polymériques à cellules ouvertes : expériences, modèle théorique et simulations numériques," Mécanique des Solides, Université de Provence : ED353 Sciences Pour l'Ingénieur, 2010.
- [30] B. Roquebert, " Extrusion-gonflage de films de polyéthylène en mousse pour application à une géomembrane : Détermination des paramètres optimaux du procédé ", Génie Chimique, Université de Montréal, PolyPublie, 2014. [En ligne]. Disponible: https://publications.polymtl.ca/1573/1/2014_BeatriceRoquebert.pdf
- [31] J. R. Wagner, E. M. Mount et H. F. Giles, "53 - Foam Extrusion," dans *Extrusion (Second Edition)*, J. R. Wagner, E. M. Mount et H. F. Giles, Édit. Oxford: William Andrew Publishing, 2014, p. 603-607.
- [32] R. Sear, "Nucleation: theory and applications to protein solutions and colloidal suspensions," vol. 19, p. 28, 2007.
- [33] T. T. NGO Van, "Elaboration de mousses nanocomposites Polystyrène/silicates lamellaires en milieu supercritique," Matériaux Polymères et composites, Institut nationale des

- sciences appliquées de Lyon, 2007. [En ligne]. Disponible: <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2007ISAL0018/these.pdf>
- [34] C. B. Egea, "Formation, stabilité et cassage des mousses nonaquéuses : Contribution à l'étude des mousses pétrolières," Chimie et Physico-chimie appliquées Université Pierre et Marie Curie - Paris IV, Paris, 2014.
- [35] K. Sudhakar, N. Naryana Reddy et T. Jayaramudu, "Chapter 5 - Aerogels and Foamed Nanostructured Polymer Blends," dans *Design and Applications of Nanostructured Polymer Blends and Nanocomposite Systems*: William Andrew Publishing, 2016, p. 75-99.
- [36] P. Krawcza, "Mousses polymères électroactives," vol. 934, p. 3, 2016, 66.
- [37] C. Woelfle, "Effet de la taille de particule et de la surface spécifique des agents de nucléation sur la morphologie et la densité des mousses de poly(méthyl-méthacrylate)," Génie Chimique, Université Laval, 2001.
- [38] M. Tang et al, "Sorption and diffusion of supercritical carbon dioxide into polysulfone," vol. 94, n°. 2, p. 474-482, 2004. [En ligne]. Disponible: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.20895>
- [39] P. Le Cloirec, "CO2 (dioxyde de carbone)," vol. Base documentaire : TIB600. [En ligne]. Disponible: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/environnement-securite-th5/traitements-de-l-air-42600210/co2-dioxyde-de-carbone-g1815/>
- [40] A. Common, "Développement d'un procédé propre assisté par CO2 supercritique pour la production de particules de polyamide: caractérisation et faisabilité ", Génie des procédés et de l'Environnement, Institut National Polytechnique Toulouse, 2011.
- [41] SH. Chang & al, "Phase equilibria of supercritical fluid–polymer systems," vol. Volume 13, n°. Issues 1–3, p. Pages 113-119, 1998. [En ligne]. Disponible: [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(98\)00042-4](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(98)00042-4)
- [42] V. Nawaby & al, "Polymer–CO2 systems exhibiting retrograde behavior and formation of nanofoams," vol. 56, n°. 1, p. 67-73, 2007. [En ligne]. Disponible: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pi.2112>
- [43] F. Faure, "Etude par simulation moléculaire de la solubilité et de la diffusion de gaz dans des matrices polymères," Université Paris Sud, 2007.
- [44] A. Ener, "expérimentale du thermoformage assistée par poinçon d'un mélange de polystyrènes," Science et génie des matériaux, Ecole des Mines de Paris, 2005. [En ligne]. Disponible: <https://tel.archives-ouvertes.fr/pastel-00001313/document>
- [45] D. Ahmad, "Analyse et simulation de la déformation de films polymères de décoration au cours de leur mise en forme ", Génie mécanique, génie civil, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2013. [En ligne]. Disponible: <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0122/these.pdf>
- [46] M. Melinas, "Etat de l'art concernant les grands procédées de mise en oeuvre des matières plastiques issues de processus de régénéregeneration de déchets, efficacité éeconomique des filières de recyclage des plastiques," CEREMAP, 2003. [En ligne]. Disponible: http://www.record-net.org/storage/etudes/00-0905-1A/rapport/Rapport_record00-0905_1A.pdf

- [47] D. Klempner et K.C Frisch, "Chapitre 3 : Cellular Structure and Properties of Foamed Polymers " dans *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*, 2nd ^e éd.: Hanser, 2004, p. 17.
- [48] N. J. Mills, "Chapter 1 - Introduction to polymer foam microstructure," dans *Polymer Foams Handbook*, N. J. Mills, Édit. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2007, p. 1-18.
- [49] A. Blaire, "Cell structure : Physical Properties Relationships in Elastomeric Foams," dans *Cellular Plastics: Proceedings of a Conference*, N. a. o. Science, Édit., 1966, p. 143.
- [50] J. G. Drobny, "4 - Processing Methods Applicable to Thermoplastic Elastomers," dans *Handbook of Thermoplastic Elastomers (Second Edition)*, J. G. Drobny, Édit. Oxford: William Andrew Publishing, 2014, p. 33-173.
- [51] M. Guillemot & C. Patrascu, "Plastiques, risques et analyse thermiques : Les additifs [1-3]," vol. Version 2, éd: INRS, 2009, p. 22.
- [52] O. Y. Suarez Palacios "Production et modélisation de glycerol-esters comme plastifiants pour le PVC," Génie de Procédés et des Produits, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 2011. [En ligne]. Disponible: http://docnum.univ-lorraine.fr/public/INPL_2011_SUAREZ_PALACIOS_O.pdf
- [53] M. Prudent, "Additifs utilisés pour améliorer le comportement plastique de compositions argileuses pour l'extrusion," École nationale supérieure de création industrielle, Paris, 2017. [En ligne]. Disponible: http://repositori.uji.es/xmlui/bitstream/handle/10234/168020/TFM_2017_Prudent_Mathilde.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- [54] A. Royaux, " Compréhension des mécanismes de perte de plastifiant et d'xsudation des PVC plastifiés," Chimie des polymères, Université de Cergy Pontoise, Cergy-Pontoise, 2017.
- [55] S. Benseghir, "La plastification du Poly (acide lactique) PLA par des bio-plastifiants," Genie des procédés, Université Abderrahmane MIRA-Bejaïa, 2011. [En ligne]. Disponible: <http://www.univ-bejaia.dz/dspace/bitstream/handle/123456789/9627/La%20Plastification%20du%20poly%20%28acide%20lactique%29%20PLA%20par%20des%20bio-plastifiants..pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [56] HH. Kaush & al, *Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques*. Lausane: Presse polytechnique et universitaire romande, 2001.
- [57] EH. Immergut et HF. Mark, "Principles of Plasticization," vol. January 1, p. 1-26, 1965.
- [58] P. H. Daniels, "A brief overview of theories of PVC plasticization and methods used to evaluate PVC-plasticizer interaction," vol. 15, n^o. 4, p. 219-223, 2009. [En ligne]. Disponible: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/vnl.20211>
- [59] G. Wypych, *Handbook of Plasticizers* vol. Third Edition: Elsevier, 2017.
- [60] P. Verrier, "Théorie de la plastification : Plastifiants," vol. base documentaire : TIB138DUO, p. 3, 1992. [En ligne]. Disponible: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/adjuvants-des-plastiques-42138210/plastifiants-a3231/>

- [61] P. Bernard *et al.*, "Composition cosmétique, notamment de vernis à ongles, comprenant une nitrocellulose modifiée," 2003. [En ligne]. Disponible: <https://patentimages.storage.googleapis.com/d8/49/94/2dfe25d224759d/EP1342731A1.pdf>
- [62] A. Malnou, "Composition aqueuse pour vernis à ongle," 2006. [En ligne]. Disponible: <https://patentimages.storage.googleapis.com/ca/58/1c/bcf8e1cc9686d1/WO2006117449A1.pdf>
- [63] VE. Haury, S. Susana et MB. Frankel, "Gun propellant containing nitroplasticized nitrocellulose and triaminoguanidine nitrate," US 3,732,131, 1973. [En ligne]. Disponible: <https://patents.google.com/patent/US3732131A/en>
- [64] E. M. Pierce, "Nitrocellulose base compositions and method for making same," US 3,689,331A, 1972. [En ligne]. Disponible: <https://patents.google.com/patent/US3689331A/en?q=US3689331A>
- [65] P. B. WE. Baumgartner, "Propellant composition containing beryllium hydride, nitrocellulose and nitrate co-plasticizers," US 3,861,970, 1975. [En ligne]. Disponible: <https://patents.google.com/patent/US3861970A/en?q=US3861970A>
- [66] National Center for Biotechnology Information. PubChem DataBase. Glyceryl tribenzoate [En ligne]. Disponible: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/61156>
- [67] National Center for Biotechnology Information. PubChem DataBase. Acetyl tributyl citrate [En ligne]. Disponible: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6505>
- [68] National Center for Biotechnology Information. PubChem DataBase. Bis(2-Ethylhexyl) Adipate [En ligne]. Disponible: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7641#section=Depositor-Supplied-Synonyms>
- [69] Nobel NC. (2009) Product Introduction. Nitrogen content. [En ligne]. Disponible: <http://www.nobelnc.com/productInfo.asp>
- [70] National Center for Biotechnology Information. PubChem DataBase. Pyroxylin [En ligne]. Disponible: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Pyroxylin#section=Isomeric-SMILES>
- [71] National Center for Biotechnology Information. PubChem DataBase. Trimethylolethane trinitrate [En ligne]. Disponible: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Trimethylolethane-trinitrate>
- [72] National Center for Biotechnology Information. PubChem DataBase. Triéthylène glycol dinitrate [En ligne]. Disponible: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Triethylene-glycol-dinitrate>
- [73] National Center for Biotechnology Information. PubChem DataBase. Nitroglycérine [En ligne]. Disponible: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4510#section=Structures>
- [74] Chemical Book. (2017) Glyceryl Tribenzoate. [En ligne]. Disponible: https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB5783715_EN.htm
- [75] Chemical Book. (2017) Acetyl tributyl citrate. [En ligne]. Disponible: https://www.chemicalbook.com/ProductList_Eng.aspx?kw=Acetyl%20tributyl%20citrate

- [76] Chemical Book. (2017) Bis(2-ethylhexyl) adipate. [En ligne]. Disponible: https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB7852626_EN.htm
- [77] M. Braekman, "Conservation-restauration des polymères utilisés dans l'horlogerie depuis la fin du 19e siècle," Haute Ecole des Arts Appliqués, Jura, 2007. [En ligne]. Disponible: https://www.he-arc.ch/sites/www.he-arc.ch/files/COR/ProjetsRAD/crohp_rapport_vt3.pdf
- [78] S. Gangolli, *The Dictionary of Substances and Their Effects : C* vol. 2: Royal Society of Chemistry, 1999.
- [79] J. W. Johnson, "Final Report on the Safety Assessment of Acetyl TriethylCitrate, Acetyl Tributyl Citrate, Acetyl Trihexyl Citrate, and Acetyl Trioctyl Citrate," vol. 1, p. 1-17, 2002.
- [80] E. Langer et al, "2.2.3 Dibasic acid ester," dans *Plasticizers Derived from Post-consumer PET: Research Trends and Potential Applications*, Elsevier, Édit., 2019, p. 250.
- [81] Royal Society of Chemistry. ChemSpider. Trimethylolethane trinitrate [En ligne]. Disponible: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.68895.html>
- [82] Royal Society of Chemistry. ChemSpider. Triethylene glycol dinitrate [En ligne]. Disponible: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.7808.html>
- [83] Royal Society of Chemistry. ChemSpider. Nitroglycerin [En ligne]. Disponible: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.4354.html>
- [84] C. Huskins, C. Howard et O. Ayers, "Solid propellant compositions containing plasticized nitrocellulose and aluminum hydride," US 3,755,019A, 1973. [En ligne]. Disponible: <https://patents.google.com/patent/US3755019A/en?q=US+3%2c755%2c019A>
- [85] S. N. S. Leung, "Mechanisms of cell nucleation, growth, and coarsening in plastic foaming: Theory, simulation, and experiment ", Department of Mechanical and Industrial Engineering, University of Toronto, Toronto, 2009. [En ligne]. Disponible: https://tspace.library.utoronto.ca/bitstream/1807/19285/6/Leung_Siu_NS_200911_PhD_thesis.pdf
- [86] L. Cormier, "La théorie classique de la nucléation " Institut de Minéralogie et Physique des Milieux Condensés, Université Pierre et Marie Curie – CNRS, Curse, 2013. [En ligne]. Disponible: <https://ustverre.fr/site/ustv/Oleron2013/Cormier.pdf>
- [87] H.-H. Yang et C. D. Han, "The effect of nucleating agents on the foam extrusion characteristics," vol. 29, n°. 12, p. 4465-4470, 1984. [En ligne]. Disponible: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.1984.070291281>
- [88] B. S. Zhang et al, "Effect of carbon black content on microcellular structure and physical properties of chlorinated polyethylene rubber foams," vol. 31, n°. 6, p. 3106-3110, 2010. [En ligne]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306910000038>
- [89] N. Mills, "Chapter 3 - Foamed thermoplastics: microstructure and processing," dans *Polymer Foams Handbook*, N. Mills, Édit.: Butterworth-Heinemann, 2007, p. 39-67.
- [90] S. G. Kim et al., "Enhancing cell nucleation of thermoplastic polyolefin foam blown with nitrogen," vol. 118, n°. 3, p. 1691-1703, 2010. [En ligne]. Disponible: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.32294>

- [91] J. W. S. Lee et C. B. Park, "Use of Nitrogen as a Blowing Agent for the Production of Fine-Celled High-Density Polyethylene Foams," vol. 291, n°. 10, p. 1233-1244, 2006. [En ligne]. Disponible: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/mame.200600203>
- [92] S. K. Dey *et al.*, "Use of inert gases in extruded medium density polypropylene foams," vol. 2, n°. 4, p. 339-344, 1996. [En ligne]. Disponible: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/vnl.10151>
- [93] B. Shi, J. Y. Cha et P. A. Seib, "Humidity- and Age-Tolerant Starch-Based Sponge for Loose-Fill Packaging," vol. 6, p. 133-141, 1998. [En ligne]. Disponible: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1023/A:1021865329344.pdf>
- [94] Gouvernement du Canada. (2019) Indications de danger. [En ligne]. Disponible: <https://www.tc.gc.ca/fra/tmd/indications-danger-1225.html>
- [95] *NATO, Chemical Compatibility of Ammunition Components with Explosives (Non-Nuclear Applications)*, 2001.
- [96] *NATO, Explosives, Nitrocellulose Based Propellants, Stability Test Procedure And Requirements Using Heat Flow Calorimetry*, 2004.
- [97] INRS, "Acetone , fiche toxicologique n°3," INRS, 2018.
- [98] INRS, "Ethanol, fiche toxicologique n°48 " INRS, 2019.
- [99] Reedy Chemical Faom, "Safety Data Sheet, SAFOAM® FPN3," 2017.
- [100] M. Olive, "Démontabilité des assemblages structuraux ", Polymères, Université Bordeaux 1, 2008.
- [101] H. C. Cheng et R. Lemlich, "Errors in the measurement of bubble size distribution in foam," vol. 22, n°. 1, p. 105-109, 1983/02/01 1983. [En ligne]. Disponible: <https://doi.org/10.1021/i100009a018>
- [102] C. W. Engelsen *et al.*, "Bubble size distribution of foam," vol. 2, p. 14-27, 03/01 2002.
- [103] Sub-Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods, "Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods and on the Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals ", 2016. [En ligne]. Disponible: https://www.unece.org/fileadmin/DAM/trans/doc/2016/dgac10c3/UN-SCETDG-50-INF39_UN-SCEGHS-32-INF22.pdf
- [104] A. Fernández de la Ossa et al, "Analytical techniques in the study of highly-nitrated nitrocellulose," vol. 30, n°. 11, p. Pages 1740-1755, 2011. [En ligne]. Disponible: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993611002652>
- [105] J. Liu et al, "Investigation on the combustion efficiency and residual of nitrocellulose-alcohol humectant mixtures," vol. 136, n°. 4, p. 1807-1816, May 01 2019. [En ligne]. Disponible: <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7817-3>
- [106] P.S. Makashir, R.R. Mahajan et J.P. Agrawal, "Studies on kinetics and mechanism of initial thermal decomposition of nitrocellulose," vol. 45, n°. 3, p. 501-509, september 1995. [En ligne]. Disponible: <https://doi.org/10.1007/BF02548782>

- [107] C. Dubois et E. Comtois, "Continuous Celluloid Twin Screw Extrusion Process," US, 20150042008A1 n°., 2015. [En ligne]. Disponible: <https://patents.google.com/patent/US20150042008A1/en>
- [108] G. W. Anna Wypych, "9 - Nucleating Agents in Different Processing Methods," dans *Handbook of Nucleating Agents*, G. Wypych, Édit.: ChemTec Publishing, 2016, p. 97-125.
- [109] D. Yin *et al.*, "Effect of Plasticizer on the Morphology and Foaming Properties of Poly(vinyl alcohol) Foams by Supercritical CO₂ Foaming Agents," vol. 27, n°. 12, p. 2878-2885, 2019/12/01 2019. [En ligne]. Disponible: <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01570-4>
- [110] K. Taki, H. Hayashizaki et K. Fukada, "A Simplified Bubble Nucleation, Growth and Coalescence Model for Coke Production Process," vol. 54, n°. 11, p. 2493–2502, 2014.
- [111] S. Zepnik *et al.*, "Extensional Flow Properties of Externally Plasticized Cellulose Acetate: Influence of Plasticizer Content," vol. polymers, p. 873-889, 07/02 2013.
- [112] K. Taki *et al.*, "Bubble coalescence in foaming process of polymers," vol. 46, 05/01 2006.
- [113] M. Fasihi et A. A. Targhi, "Investigation of material characteristics and processing conditions effects on bubble growth behavior in a physical foaming process," vol. 16, n°. 5, p. 387, 2016. [En ligne]. Disponible: <https://www.degruyter.com/view/journals/epoly/16/5/article-p387.xml>
- [114] S. Jacobsen et H.G. Fritz, "Plasticizing polylactide : the effect of different plasticizers on the mechanical properties," vol. 39, n°. 7, p. 1303-1310, 1999. [En ligne]. Disponible: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pen.11517>
- [115] B. L. Shah et V. V. Shertukde, "Effect of plasticizers on mechanical, electrical, permanence, and thermal properties of poly(vinyl chloride)," vol. 90, n°. 12, p. 3278-3284, 2003. [En ligne]. Disponible: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.13049>
- [116] *NATO, Chemical Compatibility of Ammunition Components with Explosives (Non-Nuclear Applications)*, 2001.
- [117] S. Migneault, A. Koubaa et P. Perre, "Effect of Fiber Origin, Proportion, and Chemical Composition on the Mechanical and Physical Properties of Wood-Plastic Composites," p. 241-261, 2014.
- [118] Ammar O *et al.*, "Talc as Reinforcing Filler in Polypropylene Compounds: Effect on Morphology and Mechanical Properties," vol. 3, n°. 8, 2017. [En ligne]. Disponible: <https://polymerscience.imedpub.com/talc-as-reinforcing-filler-in-polypolylenecom pounds-effect-on-morphology-andmechanical-properties.php?aid=20089>
- [119] H. Unal et A. Mimaroglu, "Influence of Filler Addition on the Mechanical Properties of Nylon-6 Polymer," vol. 23, n°. 5, p. 461-469, 2004. [En ligne]. Disponible: <https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/0731684404031977>
- [120] Y. Shu-Kai et al, "Effect of dispersion method and process variables on the properties of supercritical CO₂ foamed polystyrene/graphite nanocomposite foam," vol. 53, n°. 10, p. 2061-2072, 2013. [En ligne]. Disponible: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pen.23468>

- [121] US. Department of Defense, "Propellants, solid: Sampling, examination and testing, " dans *Method 803.1.1, linear burning rate of propellants (strand burner method)* vol. MIL-STD-286C, éd, 1991, p. 407.
- [122] OZM Research, " Measurement of ballistic parameters of gun propellant, Product datasheet," dans *Closed Vessel RB Series*, O. Research, Édit., éd, p. 3.
- [123] CA Naudin et C. Clozza, "Charges," 1987. [En ligne]. Disponible: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-plastiques-et-composites-tiaam/archive-1/charges-a3220/>
- [124] G. Wypych, "6- Foam Stabilization," dans *Handbook of Foaming and Blowing Agents*, G. Wypych, Édit.: ChemTec Publishing, 2017, p. 71-77.
- [125] CABOT. (1995-2020) Dispersion. [En ligne]. Disponible: <https://www.cabotcorp.com/solutions/applications/industrial-rubber-products/dispersion>
- [126] K. Müller *et al.*, "Review on the Processing and Properties of Polymer Nanocomposites and Nanocoatings and Their Applications in the Packaging, Automotive and Solar Energy Fields," vol. 7, p. 74, 2017.
- [127] V. Gargiulo *et al.*, "CO₂ sorption on surface-modified carbonaceous support: Probing the influence of the carbon black microporosity and surface polarity," vol. 360, p. 329-337, 2016. [En ligne]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433215027051>
- [128] Ninja518, "ELECTROCONDUCTIVE CARBON BLACK - Structure 2.jpg," vol. 1,024 × 768 pixels, , E. C. B.-S. 2.jpg, Édit., éd. Wikipédia, 2019.
- [129] Ninja518, "ELECTROCONDUCTIVE CARBON BLACK - Structure 3.jpg," vol. , E. C. B.-S. 3.jpg, Édit., éd. Wikipédia, 2019.
- [130] Modern Dispersion Inc. (2017) Insights on Dispersion. [En ligne]. Disponible: <http://www.moderndispersions.com/dispersion.html>
- [131] H. Marsh et F. Rodríguez-Reinoso, "2.8.2 Carbon black," dans *Activated Carbon*, H. Marsh et F. Rodríguez-Reinoso, Édit. Oxford: Elsevier Science Ltd, 2006, p. 13-86.
- [132] M. Massart, "Développement de procédé et prototypage de contenants combustibles en mousse celluloïd," non publié.