

Titre: Caractérisation de mousses solides obtenues par expansion de
Title: billes de celluloïd

Auteur: Marion Combe
Author:

Date: 2020

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Combe, M. (2020). Caractérisation de mousses solides obtenues par expansion de
Citation: billes de celluloïd [Mémoire de maîtrise, Polytechnique Montréal]. PolyPublie.
<https://publications.polymtl.ca/5367/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/5367/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:** Charles Dubois
Advisors:

Programme: Génie chimique
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Caractérisation de mousses solides obtenues par expansion de billes de cellulöid

MARION COMBE

Département de génie chimique

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

Génie chimique

Août 2020

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

Caractérisation de mousses solides obtenues par expansion de billes de cellulöid

présenté par **Marion COMBE**

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
Pierre LAFLEUR, membre

REMERCIEMENTS

Je tiens en premier lieu à remercier mon directeur de recherche, Charles Dubois, pour les conseils et la supervision dispensés lors de la réalisation de ce projet, et pour m'avoir permis de mener à bien ce sujet de maîtrise.

Je souhaite également remercier GD-OTS Valleyfield pour sa contribution au projet, ainsi que les membres de l'équipe R&D.

Je remercie Morgane Massart, pour son aide ayant permis l'obtention des résultats présentés dans ce mémoire.

J'adresse mes remerciements aux membres de l'équipe de recherche, Jean-Christophe Saint-Charles, Étienne Comtois et Mario Araya, pour leurs conseils, leur disponibilité et leur aide tout au long de ce projet.

Je remercie l'équipe de techniciens du département de génie chimique de Polytechnique Montréal, pour le temps et l'énergie alloués à répondre aux besoins des étudiants.

Enfin, je remercie ma famille pour leurs encouragements tout au long de l'évolution de ce projet, ainsi que Olivier Hamel, mon conjoint, pour son soutien sans faille.

RÉSUMÉ

Les contenants à poudres propulsives combustibles sont développés dans le but d'éliminer les résidus de contenants à poudre après la mise à feu des armes. Les contenants combustibles actuels ne rencontrent pas entièrement leur objectif. Malgré le développement de matières combustibles adaptées à cette application, des résidus de contenant persistent après leur utilisation. Une solution permettant d'obtenir des contenants de géométrie complexe, combustibles et ne laissant pas de résidus pourrait être la création d'une mousse solide par moulage vapeur à partir de billes de celluloïd.

L'objectif principal de ce mémoire est la production d'une mousse solide celluloïd obtenue par moulage vapeur de billes. Ce procédé permet d'obtenir des mousses polymères solides via l'application de vapeur sur des billes de matière première. La chaleur apportée à la matière permet l'activation d'un agent moussant, responsable de la création de cellules dans la matière, pendant la mise en forme. L'agent moussant physique utilisé dans ce projet est le CO_2 , dissous dans le celluloïd solide avant le moulage au moyen d'une étape de sorption de CO_2 . L'adaptation de ce procédé au celluloïd est en cours de développement. La conception d'un moule de moulage vapeur a été nécessaire pour la réalisation de cet objectif.

Le second objectif de cette étude consiste en l'analyse des propriétés mécaniques et de la structure des échantillons de mousses solides obtenues. Le module d'Young et la contrainte à la rupture sont les deux propriétés mécaniques utilisées pour caractériser les échantillons de mousses solides. La structure interne des mousses solides sont décrites par leurs densités surfaciques de cellules et leurs distributions des diamètres de cellules.

Le troisième objectif de ce projet est basé sur l'hypothèse que les propriétés mécaniques et la structure de mousse des échantillons sont influencées par les paramètres de mise en œuvre. Trois paramètres ayant chacun deux modalités, liés à la mise en œuvre des échantillons de mousse de cette étude, ont été choisis pour la conception du plan d'expérience. Ces trois paramètres sont le pourcentage d'azote de la nitrocellulose et la fraction massique de camphre utilisés dans la formulation du celluloïd, ainsi que les conditions de sorption en CO_2 de la matière. L'analyse statistique du plan d'expérience fractionnaire $2^{(3-1)}$ a permis d'identifier les paramètres ayant un effet sur propriétés mécaniques et la structure de mousse. Cette analyse permet également de quantifier l'effet des paramètres du procédé sur les propriétés du produit final.

Les résultats de l'analyse statistique des données collectées permettent d'identifier le pourcentage massique de camphre comme étant le paramètre ayant une influence non négligeable sur les propriétés testées des mousses solides. La nitrocellulose et les conditions de sorption ont un impact sur la densité surfacique de la mousse. Les conditions de sorption ont également un impact sur la contrainte à la rupture des échantillons.

Les informations sur le procédé et les propriétés des produits finaux apportées par cette étude permettent d'orienter les choix en termes de formulation du celluloïd et de paramètres de procédé, dans une optique de production de contenants combustibles par moulage vapeur de billes de celluloïd.

ABSTRACT

Combustible propellant casings have been developed to eliminate combustion residues after firings. Current combustible casings do not fulfill this objective. Despite the development of burning materials adapted to this application, casing residues are still found after use. A solution allowing to produce casings of complex geometry, burnable and not leaving residues after use could be the production of a solid foam manufactured by expansion of celluloid beads.

The main purpose of this work is the production of a celluloid foams obtained by bead foaming. This process allows to manufacture solid polymeric foams by application of steam on beads confined in a mold. Heat supplied to material releases a foaming agent that creates cells in the material during the molding. The foaming agent used in this project is CO₂, dissolved in the solid celluloid before the molding, by the mean of a preliminary step of CO₂ sorption. The adaptation of this process to celluloid is currently in development. Designing a steam molding apparatus have been necessary to achieve this objective.

A second objective of this study consists in an analysis of mechanical properties and morphology of the molded solid foam samples. Young's modulus and stress at break are the two mechanical properties used to characterize foam samples. The foam internal structure is described by the surface cell density and cell diameter distribution.

The third objective of this project is based on the hypothesis that mechanical properties and morphology are influenced by process parameters. Three parameters, each with two modalities, were selected to create a design of experiments. These three parameters are the nitrogen content of the nitrocellulose, the camphor mass fraction used in the celluloid formulation, and CO₂ sorption conditions of the raw material. The statistical analysis of the fractional 2⁽³⁻¹⁾ design of experiment allows to identify the parameters that have an influence on the mechanical properties and foam structure. This analysis also quantifies the influence of process parameters on final products properties.

The results of the statistical analysis of collected data identifies camphor content as a parameter having a non neglectable influence on the tested properties of solid foams. The nitrocellulose and sorption conditions were found to have an impact on the surface cell density of foams. Sorption conditions also have affected the stress at break of the samples.

Information about the process and final product properties brought forward by this study gives arguments to orientate formulation and process parameters choices for the manufacturing of combustible casings by celluloid beads steam molding.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	III
RÉSUMÉ.....	IV
ABSTRACT	VI
TABLE DES MATIÈRES	VIII
LISTE DES TABLEAUX.....	XI
LISTE DES FIGURES	XII
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XIV
LISTE DES ANNEXES	XV
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	3
2.1 Le celluloïd.....	3
2.1.1 Nature chimique	3
2.1.2 Propriétés du celluloïd.....	4
2.1.3 Histoire et utilisation du celluloïd	4
2.1.4 Mise en forme de la nitrocellulose	5
2.1.5 Utilisation des mousses de celluloïd	6
2.1.6 Défis de la mise en œuvre des mousses celluloïd	6
2.2 Mousses polymères	7
2.2.1 Généralités.....	7
2.2.2 Propriétés des mousses.....	14
2.2.3 Mise en œuvre des mousses polymères.....	15
2.2.4 Moulage vapeur de mousses polymère	18

2.3	Résumé	21
CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE		23
3.1	Procédé	23
3.1.1	Fabrication des celluloids	23
3.1.2	Préparation des échantillons	24
3.1.3	Outillage	26
3.1.4	Paramètres de moulage	28
3.1.5	Protocole de moulage	29
3.2	Plan d'expérience et analyse statistique	30
3.3	Caractérisation	32
CHAPITRE 4 ARTICLE 1 : EXPANDED CELLULOID FOAMS : YOUNG'S MODULUS AND CELL DIAMETER DEPEND ON CAMPHOR CONTENT		35
4.1	Abstract	35
4.2	Introduction	35
4.3	Experimental	37
4.3.1	Materials	37
4.3.2	Design of experiment	39
4.3.3	Foaming process	39
4.4	Results and discussion	42
4.4.1	Design of experiment	42
4.4.2	Mechanical properties	42
4.4.3	Foam morphology	44
4.4.4	Molding temperature	48
4.5	Conclusions	49
4.6	References and notes	50

CHAPITRE 5	RESULTATS ET ANALYSE SUPPLEMENTAIRE.....	52
5.1	Propriétés mécaniques en traction.....	52
5.2	Structure de mousse	52
5.3	Densité des éprouvettes.....	52
5.4	Analyse statistique des résultats.....	53
5.4.1	Module d'Young	54
5.4.2	Contrainte à la rupture.....	56
5.4.3	Densité surfacique de cellules	58
5.4.4	Distribution des diamètres de cellules.....	61
CHAPITRE 6	DISCUSSION GÉNÉRALE	64
6.1	Paramètres de moulage.....	64
6.2	Plan d'expérience et analyse statistique	65
6.3	Remplissage du moule	66
6.4	Fusion des billes	66
6.5	Sorption au CO ₂	67
6.6	Densité apparentes des billes et densité des éprouvettes.....	67
6.7	Tests complémentaires	67
CHAPITRE 7	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	68
BIBLIOGRAPHIE	69
ANNEXE	73

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 Densités en vrac des lots de billes	25
Tableau 2 Matrice des allias du plan d'expérience	31
Tableau 3 Températures de transition vitreuse des celluloids.....	32
Table 4 Sample formulations; ^a A : nitrogen content = 11.73%; ^b B : nitrogen content = 11.16%	38
Table 5 CO ₂ mass gain of raw materials in percentage; ^a A : nitrogen content = 11.73%; ^b B : nitrogen content = 11.16%	40
Table 6 Fractionnal 2 ³⁻¹ design of experiment; ^a A nitrogen content = 11.73%; ^b B : nitrogen content = 11.16%	42
Table 7 Mechanical properties of specimens soaked at L-L conditions; ^a A : nitrogen content = 11.73%; ^b B : nitrogen content = 11.16%	43
Table 8 Cell density and cell diameter distribution; ^a A : nitrogen content = 11.73%; ^b B : nitrogen content = 11.16%	45
Table 9 Average beads bulk densities and foamed part densities; ^a A : nitrogen content = 11.73%; ^b B : nitrogen content = 11.16%	47
Table 10 Glass transition temperature of raw materials; ^a A : nitrogen content = 11.73%; ^b B : nitrogen content = 11.16%	48
Tableau 11 Densité des éprouvettes et densités en vrac.....	53
Tableau 12 Tableau de synthèse d'analyse de la variance du module d'Young	54
Tableau 13 Tableau de synthèse de l'analyse de la variance de la contrainte à la rupture	56
Tableau 14 Tableau de synthèse de l'analyse de la variance de la densité surfacique de cellules	58
Tableau 15 Tableau de synthèse de l'analyse de la variance de la distribution des diamètres de cellules.....	61

LISTE DES FIGURES

Figure 1	Structure chimique de la cellulose [4]	3
Figure 2	Structure d'une unité répétitive de nitrocellulose pour laquelle tous les groupements hydroxyles auraient été substitués [6]	4
Figure 3	Exemple de mousse métallique à cellules fermées (gauche) [19] et de mousse polymère à cellules ouvertes (droite) [20]	8
Figure 4	Étapes du procédé de moulage vapeur de billes dans un outillage à caisson de vapeur ; 1 : Fermeture du moule; 2: Remplissage du moule; 3: Injection de vapeur dans le caisson de vapeur; 4: Refroidissement; 5: Éjection de la pièce moulée	20
Figure 5	Moule ouvert.....	27
Figure 6	Schéma de principe de la partie inférieure du moule vu de dessus	27
Figure 7	Schéma de principe de la partie supérieure du moule vu de dessus	28
Figure 8	Une éprouvette moulée 2 min à 140°C (en haut) ; Une éprouvette moulée 5 min à 140°C (en bas)	29
Figure 9	Celluloid beads used for steam molding (11.16% nitrogen content Nc; 23.75%wt camphor).....	38
Figure 10	Tensile testing specimens; side view (a) and front view (b).....	41
Figure 11	Mold expanded view in 3D.....	41
Figure 12	Surfaces exposed by cryofracture of samples; (a) 11.16%N NC, 23.75%wt camphor ; (b) 11.16%N NC, 28.50%wt camphor ; (c) 11.73%N NC, 23.75%wt camphor ; (d) 11.73% NC, 28.50% wt camphor	46
Figure 13	SEM images of cryofractured surfaces (a) 11.16%N NC, 23.75%wt camphor ; (b) 11.16%N NC, 28.50%wt camphor ; (c) 11.73%N NC, 23.75%wt camphor ; (d) 11.73%N NC, 28.50%wt camphor.....	47
Figure 14	Graphique de Pareto de la réponse du Module d'Young	54
Figure 15	Graphique de la réponse du module d'Young sur une échelle demi-normale	55

Figure 16	Graphique de Pareto de la réponse pour la contrainte à la rupture	57
Figure 17	Graphique de la réponse de la contrainte à la rupture sur une échelle demi-normale ..	58
Figure 18	Graphique de Pareto des effets de la densité de cellules	59
Figure 19	Graphique de la réponse de la densité de cellules sur une échelle demi-normale	60
Figure 20	Graphique de Pareto des effets de la distribution des diamètres de cellules	62
Figure 21	Graphique de la réponse de la distribution des diamètres de cellules sur une échelle demi-normale.	63
Figure 22	Courbe de DSC NC 11.16% azote, 23.75% massique de camphre	73
Figure 23	Courbe de DSC NC 11.73% Azote, 23.75% massique de camphre	74
Figure 24	Courbe de DSC NC 11.73% Azote, 28.50% massique de camphre	75
Figure 25	Courbe de DSC NC 11.16% Azote, 28.50% massique de camphre	76

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

ASTM	American Society for Testing and Materials
CO ₂	Dioxyde de carbone
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage (Differential scanning calorimetry)
EPS	Polystyrène expansé (Expanded polystyrene)
FDM	Moulage par dépôt en fusion (Fused deposition modeling)
LOM	Fabrication d'objets laminés (Laminated object manufacturing)
MEB/SEM	Microscopie électronique à balayage (Scanning electron microscopy)
M _n	Masse molaire moyenne en nombre
NC	Nitrocellulose
N ₂	Diazote
OM	Microscopie Optique (Optical microscopy)
PDI	Indice de polydispersité (Polydispersity Index)
PE	Polyéthylène
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène
PU	Polyuréthane
PVC	Chlorure de polyvinyle (Polyvinyl chloride)
TEGDN	Dinitrate de diéthylène glycol (Diethylene glycol dinitrate)
TEM	Microscopie électronique à transmission (Transmission electron microscopy)
T _g	Température de transition vitreuse
TPU	Polyuréthane thermoplastique (Thermoplastic polyurethane)
% wt	Pourcentage massique (% weight)

LISTE DES ANNEXES

Annexe A Courbes de DSC	73
-------------------------------	----

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

La nitrocellulose est un matériau énergétique utilisé dans l'industrie de la défense, et entre dans la composition de propulsifs et de produits combustibles. Ce matériel est peu coûteux et facile à mettre en œuvre, ce qui a justifié son utilisation pour la fabrication de produits comme des boules de billards, des manches de couteaux, des munitions, des cartouches combustibles ou des contenants combustibles à propulsifs. Les contenants à poudre combustibles présentent l'intérêt de brûler lors de la mise à feu, permettant ainsi de ne plus être encombré par des résidus de contenant après un tir. La capacité de ces contenants à brûler entièrement est critique pour le bon fonctionnement des armes dans lesquelles ils sont utilisés. De potentiels résidus dans le canon d'une arme peuvent créer des défauts d'allumage ou des incendies. Ces avaries peuvent engendrer des blessures graves ou mortelles sur les opérateurs. Les contenants combustibles actuels à base de nitrocellulose créent des résidus après la mise à feu. La création d'une mousse solide de celluloid permettrait d'améliorer les propriétés en combustion des contenants tout en bénéficiant des propriétés de la nitrocellulose.

Le développement de contenants combustibles pour charges propulsives en celluloid moussé répond à un besoin de GD-OTS Valleyfield dans le domaine du tir direct et indirect. En collaboration avec Polytechnique Montréal, ce projet a pour but de créer et de caractériser des pièces en celluloid moussé. L'utilisation du celluloid permettra à GD-OTS de proposer des contenants à moindre coût avec de meilleures propriétés en combustion.

Les contenants à poudre pour lesquels cette technologie est développée ont une géométrie complexe. La pièce finale sera de grande taille et creuse. L'épaisseur de la pièce sera faible par rapport à ses autres dimensions. De plus, il est nécessaire que le matériau ait une faible densité. Le moulage par expansion de billes est donc le procédé de mise en forme à privilégier.

Le premier objectif de cette étude consiste en une caractérisation des propriétés mécaniques des pièces et de la structure de mousse obtenus avec cette technique de mise en œuvre. Le module d'Young et la contrainte à la rupture devront permettre d'assurer une manutention des contenants sans risques d'écoulement de la poudre propulsive en dehors du contenant.

La structure de la mousse solide fait également partie de l'étude. Le produit pour lequel est développé ce procédé doit être conçu dans une matière allégée, ayant une combustion rapide et une absence de résidus après combustion.

La visualisation des effets de trois paramètres de mise en œuvre sur les propriétés mécaniques et la structure du mousse constitue le second objectif de cette étude. La nitrocellulose utilisée dans la composition du celluloid peut avoir une influence sur les propriétés mécanique du matériau moussé, ainsi que sur sa facilité de mise en œuvre. La fraction massique en camphre du celluloid est aussi susceptible d'affecter les propriétés mécaniques, la structure de la mousse et la facilité de mise en œuvre. Enfin, les conditions de sorption des billes avec du CO_2 peuvent influencer la structure de mousse. Un plan d'expérience fractionnel incomplet a permis d'identifier parmi ces paramètres ceux ayant une influence importante sur les propriétés du matériau moussé.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTERATURE

2.1 Le celluloïd

2.1.1 Nature chimique

Le celluloïd est le nom commercial attribué au nitrate de cellulose plastifié au camphre. [1] Le nitrate de cellulose fait partie de la catégorie des esters de cellulose.

La cellulose est le constituant principal des cellules des végétaux.[2] Ce polymère est constitué d'unités répétitives d'anhydroglucose.[3](Figure 1 [4]) Elle peut être obtenue à partir de bois ou de fibre de cotons. Ces dernières sont constituées de près de 92% de cellulose pure. [2]

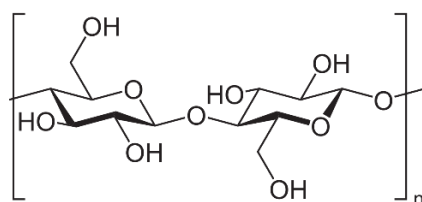


Figure 1 : Structure chimique de la cellulose [4]

La nitrocellulose est obtenue grâce à une réaction de nitration entre l'acide nitrique et la cellulose. Il est possible d'obtenir différents degrés d'estérification en fonction du nombre de groupements hydroxyles de la cellulose remplacés par des groupements nitrate.[3, 5](Figure 2 [6]) Le degré de substitution (DS) de l'ester nitrique obtenu suite à la réaction de nitration de la cellulose est évalué avec le pourcentage massique d'azote. [5] La synthèse du trinitrate de cellulose, substance explosive, est obtenue par substitution complète des trois groupements hydroxyle de l'unité répétitive de la cellulose.[5] Dans ce cas de substitution complète, le nitrate de cellulose peut être appelé nitrocellulose. [1]Le trinitrate de cellulose contient un taux théorique de 14.14% d'azote. [3] Les nitrates de cellulose contenant autour de 11% d'azote sont utilisés comme des matières plastiques, et ceux contenant autour de 12% d'azote sont utilisés dans la composition de laques ou de films. Un taux d'azote supérieur ou égal à 12% est utilisé dans les matériaux explosifs[1, 3] ou propulsifs[7] comprenant du nitrate de cellulose. [1, 3]

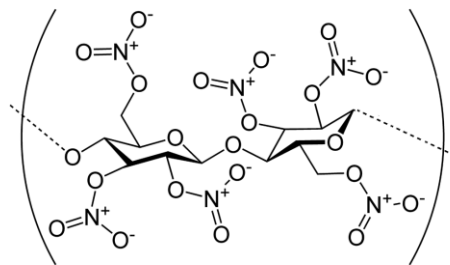


Figure 2 : Structure d'une unité répétitive de nitrocellulose pour laquelle tous les groupements hydroxyles auraient été substitués [6]

2.1.2 Propriétés du celluloïd

Le celluloïd est facile à mettre en œuvre, résistant à l'eau et tenace. [1] Le celluloïd est rigide et ne présente pas de propriétés caoutchoutiques à température ambiante. Sa résistance chimique n'est pas particulièrement bonne, le celluloïd est sensible aux acides et alkyles, décolore et se rigidifie au vieillissement et à l'exposition au soleil. [3] Plus le degré de substitution de ces composés sera faible, plus ils seront hydrophiles. A contrario plus le degré de substitution est élevé, plus la solubilité des nitrates de cellulose dans les solvants organiques est bonne. Cette propriété est exploitée en particulier pour la fabrication de vernis, les nitrates de celluloses étant alors dissous dans des mélanges de solvants. [5]

Le celluloïd présente également une grande inflammabilité. [1, 3] L'énergie d'activation de la réaction de décomposition des nitrates de cellulose est élevée. Une énergie d'activation élevée est bénéfique pour éviter l'auto-ignition du matériel lors de sa manutention ou de son stockage.[8] Cette propriété est exploitée pour la fabrication de produits explosifs[5] ou propulsifs. [9]

2.1.3 Histoire et utilisation du celluloïd

Les nitrates de cellulose sont les premières matières plastiques synthétiques à avoir été utilisées.[5]

L'invention du celluloïd est dû à l'intention de remplacer l'ivoire utilisé pour la fabrication de boules de billard en 1863. [10] La nitrocellulose, ou cellulose modifiée par nitration, était alors connue depuis le milieu du 19^{ème} siècle et utilisée comme un explosif.[11] John Wesley Hyatt fût le premier à adapter les solutions de nitrocellulose utilisées pour recouvrir les films photographiques, en utilisant du camphre comme un solvant solide. En chauffant et en moulant un mélange de camphre et de nitrocellulose, Hyatt réussit à obtenir un matériau de remplacement pour

l'ivoire. Il créa une entreprise de fabrication de celluloïd avec son frère en 1870,[10, 11] et collabora avec John H.Stevens et Charles F.Burroughs pour développer les procédés chimiques, les techniques de fabrication et les machines nécessaires à la production de celluloïd.[11] En plus des boules de billard, l'entreprise développa également des produits aussi variés que des prothèses dentaires, des peignes, des manches de couteaux et de brosses, des boucles de harnais, des touches de piano, ou encore tout objet initialement réalisés en ivoire, en écaille de tortue ou en corne. Dans les années 1920-1930, des celluloïds transparents étaient utilisés pour les vitrages automobiles, ou les pièces recouvrant les instruments des avions. En 1938, l'apparition de nouveaux plastiques synthétiques non biosourcés et pouvant être mis en forme par des machines nécessitant peu de main d'œuvre a rendu la fabrication de celluloïd moins rentable. De plus, ces nouveaux plastiques présentaient de meilleures propriétés. Le celluloïd a ensuite quasiment disparu dans la deuxième moitié du 20^{ème} siècle. En 1972 le celluloïd fut réutilisé pour fabriquer des sièges de toilettes et des protecteurs de chaussures. Quinze ans plus tard des balles de ping-pong seront produites en celluloïd, aucune autre matière ne semblant convenir à cette application. [10] La nitrocellulose, principal constituant du celluloïd, est encore à ce jour utilisée dans les munitions ou dans la composition de propulseurs. [12] Les mousses polymères sont actuellement utilisées dans de nombreux secteurs de l'industrie dont l'automobile, [13-15] les boîtiers de dispositifs électroniques, [14, 15] les jouets, les chaussures, ou encore le mobilier. [14]

2.1.4 Mise en forme de la nitrocellulose

Certaines techniques de mise en œuvre ont été par le passé adaptées de façon à obtenir des pièces à base de nitrocellulose.

Les premiers films photographiques étaient réalisés avec un mélange de nitrocellulose et de solvants volatils. Ce mélange était coulé sur une plaque, et la formation du film s'opérait par évaporation des solvants. [16]

Pour la fabrication de balles de tennis de table en celluloïd, le procédé consiste en une première étape d'extrusion d'une feuille de celluloïd. Cette feuille est ensuite imprégnée avec un solvant. La feuille est ensuite découpée en segments qui sont thermoformés en forme d'hémisphère. Deux de ces hémisphères sont ensuite collées l'une avec l'autre pour créer la balle de tennis de table. [17]

Des contenant à poudre pour des incréments de mortier en mousse celluloïd ont déjà été obtenues par thermoformage. Le celluloïd sous forme de feuille est thermoformé de façon à obtenir des demi-pièces. Les demi-pièces sont ensuite assemblées par soudage vibration. [18]

2.1.5 Utilisation des mousses de celluloïd

La nitrocellulose est un matériau couramment utilisé comme ingrédient énergétique pour la fabrication de munitions ou de cartouches combustibles. [19]

Le celluloïd est un matériau utilisé comme matériau combustible permettant la fabrication à grande échelle et à moindre coût de contenants de propulsifs. Cette utilisation concerne la pyrotechnique et les systèmes de propulsions d'artillerie. Les contenants en celluloïd présentent cependant l'inconvénient de créer des résidus après la combustion.[18] Dans les systèmes d'artillerie, la présence d'un matériau combustible complique la performance balistique de l'ensemble, les propriétés en combustion du contenant étant différentes de celles du propulsif. [19] La présence de résidus de celluloïd dans le canon de systèmes d'artillerie ou de propulsion crée une obstruction de ce dernier, pouvant mener à un défaut d'allumage ou un départ d'incendie lors de la mise à feu suivante.[18, 20] Le moussage du celluloïd permet une meilleure combustion du contenant et donc une élimination des résidus problématiques de celluloïd. [18]

Les applications des mousses celluloïd nécessitent que ces dernières soient peu coûteuses et fabricables en grande quantité. Une mousse celluloïd doit donc être facile à mettre en œuvre pour respecter ces critères, [18] en plus d'être complètement combustible. [18, 20] Il est également important que le matériau ne soit pas cassant à basse température. [18]

2.1.6 Défis de la mise en œuvre des mousses celluloïd

Les esters nitrés comme la nitrocellulose ont une faible stabilité thermique, qui représente une difficulté majeure lorsque des actions à haute température sont requises. Si la teneur en azote du nitrate de cellulose excède 4%, une auto accélération de la décomposition se produit. Cette auto accélération augmente avec le degré de nitration[21]. De plus, la nitrocellulose est un matériau ayant la capacité de s'auto-enflammer, ce qui représente encore aujourd'hui un défi pour l'industrie des propulsifs et des explosifs [22]. Ces caractéristiques de la nitrocellulose sont la cause d'une

augmentation des risques d'explosions ou d'incendies lors de sa mise en forme. Cet inconvénient est rencontré notamment lors de la mise en forme par extrusion de propulsif à base de nitrocellulose, la viscosité de la matière créant de haute pression dans l'extrudeuse[23]. Ces risques se transposent au moulage vapeur de billes de celluloïd, le procédé comprenant une étape de chauffage de la matière. De plus, la matière est confinée dans une cavité lors du moulage est donc de la montée en température de la matière[15].

2.2 Mousses polymères

2.2.1 Généralités

Définitions

Un plastique moussé est défini comme un plastique ayant une densité apparente diminuée substantiellement par la présence de nombreuses cellules réparties dans la masse.[24] Il s'agit de système à deux phases gaz-solide[14, 24] dans lesquels le solide est continu et constitué d'un polymère synthétique ou d'un élastomère.[24] Un solide cellulaire peut également être défini comme un assemblage de cellules avec des bords ou des faces solides, solidaires les unes avec les autres de telle façon qu'elles remplissent l'espace. [25, 26]

La phase gazeuse est distribuée en cavités ou poches appelées cellules. Si les cellules sont interconnectées, le matériau est dit à cellules ouvertes. Si les cellules sont « discrètes » et que la phase gazeuse de chaque cellule est indépendante de celle des autres cellules, le matériau est dit à cellules fermées.[14, 24, 26](figure 3 [27, 28])

Il existe toute une gamme de structures de mousse possible entre les mousses à cellules ouvertes et fermées. Une mousse dont les parois des cellules sont pour certaines complètement fermées, et pour d'autres ouvertes sera qualifiée de mousse partiellement ouverte. Cela sera également le cas si toutes les cellules ont des parois avec de petites ouvertures vers les cellules voisines. Un matériel dont toutes les cellules sont fermées, mais qui présente quand même une porosité est appelé mousse à cellules mixtes. [26]

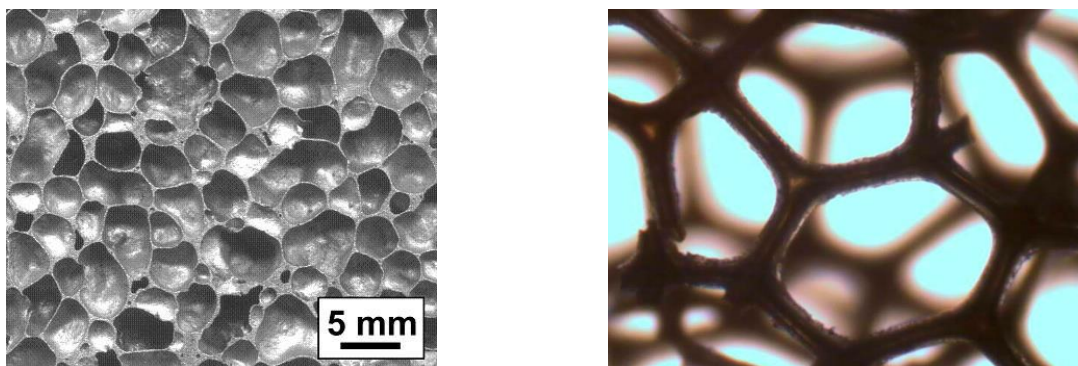


Figure 3 : Exemple de mousse métallique à cellules fermées (gauche) [19]
et de mousse polymère à cellules ouvertes (droite) [20]

Selon la norme ASTM D883-80C, les plastiques moussés sont classés comme étant rigides ou flexibles. [24] La mise en œuvre par injection ou extrusion peut générer des mousses intégrales, constituées d'une partie centrale moussée entre deux peaux de matériel non moussé. Cette structure peut remplacer des structures composites en sandwich dans certains cas. [29] Les mousses intégrales sont aussi appelées mousses structurelles. [30]

Les mousses sont caractérisées de flexible ou rigide [14, 31] selon que leur température de transition vitreuse est inférieure ou supérieure à la température ambiante. Ceci dépend de leur composition chimique, et de leurs degrés de cristallinité et de réticulation. Les mousses intermédiaires entre les mousses flexibles et rigides sont appelées semi-rigide ou semi-flexible. [31]

Presque toutes les familles de polymères sont utilisables pour la fabrication de mousses polymères. [14, 32] Les polymères n'ayant pas de bonnes capacités d'agglomération et de fusion entre les billes sont difficilement utilisables pour ce procédé. [15]

Formation de la mousse

Le processus de formation d'une mousse polymère se décompose en quatre étapes. Tout d'abord, la création d'un mélange homogène de gaz et de polymère, puis la nucléation des cellules suivie de leur croissance et leur stabilisation. [15]

- Création du mélange gaz/polymère

La création d'un mélange gaz/polymère menant à l'obtention d'un solide moussé requiert l'utilisation d'un agent moussant. Ce dernier peut être un composé chimique dont la décomposition sous l'effet de la chaleur va libérer un gaz, ou bien un gaz incorporé sous pression dans la matière plastique en fusion, qui s'expandra sous l'effet de la température. [33]

L'homogénéisation du polymère avec le gaz agent moussant est principalement réalisée par transfert de masse. L'agent gonflant diffuse alors dans le polymère solide ou fondu. Ce transport de matière suit la loi de Fick et est dépendant du temps, de la pression, de la température et de la géométrie du système. La solubilité du gaz dans le polymère dépend fortement de la pression. De plus, cette solubilité est réduite par des températures élevées. Le volume libre dans le polymère est également un paramètre important pour la solubilité du gaz, et un taux de cisaillement élevé lors de la mise en œuvre de la matière réduit la solubilité du gaz en réduisant le volume libre du polymère. [15]

- Nucléation des cellules

Une soudaine réduction de la pression causant une baisse de la solubilité du gaz engendre une réduction de la quantité de gaz dans le mélange gaz/polymère. Ceci peut également être produit par une élévation rapide de la température.[15] La nucléation peut être homogène ou hétérogène. S'il y a des particules dans la matière plastique ou des aspérités de surface sur l'équipement de mise en œuvre, il y aura une nucléation hétérogène. Les agglomérations de gaz au sein de la matière agissent comme des sites de nucléations. Une grande chute de pression entraîne un taux de nucléation homogène élevé. [15] Les contraintes élongationnelles et de cisaillement induisent la création de micro-vides qui sont à l'origine de l'élongation des bulles préexistantes dans le matériel. Ceci augmente le taux de nucléation et la densité de cellules. [15]

Dans le cas d'agglomération de particules, le mécanisme de création des cellules pendant la mise en œuvre non pressurisée d'une mousse polymère s'opère en deux étapes majeures. Une première nucléation intervient lors de l'agglomération des particules. Les espaces laissés vacants entre les particules, et la concentration des agents gonflants dans ces derniers provoque une première nucléation de cellule. La deuxième nucléation apparaît au sein du polymère fondu. La rhéologie du polymère influence le taux de nucléation dans le matériau. Une viscosité faible du matériau permet l'obtention de cellules plus nombreuses et plus grandes. [34]

- Croissance des cellules

Pendant l'étape de croissance des cellules, le gaz dissous dans la matière fondue migre vers les sites de nucléation. Les paramètres à l'origine de ce phénomène sont la température, qui influence la diffusion du gaz, ainsi que la chute de pression et la pression réelle. Les propriétés viscoélastiques du polymère fondu ont également un impact dans le cas d'un procédé imposant des déformations élongationnelles au matériau pendant la phase de croissance. [15]

- Stabilisation de la mousse

Enfin, le contrôle de la morphologie de la mousse est primordial pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques et thermiques, qui sont favorisées par une distribution de taille de cellule étroite. Pour cela, la croissance des cellules doit être arrêtée pour éviter une coalescence des bulles entre elles ou que des cellules plus grosses se développent au détriment de plus petites cellules. La réduction de la température du polymère à la fin de la phase de croissance des cellules permet ainsi d'augmenter la viscosité de la phase polymère et de limiter l'expansion des cellules. Une augmentation de cette température provoque une augmentation de la taille des cellules.[15, 35] La phase de refroidissement et surtout le moment du procédé où cette dernière commence est donc importante pour la structure finale de la mousse.[15]

Taille et distribution des cellules

Les tailles de cellules dans un matériau moussé peuvent être évaluées avec des valeurs nominales. Les valeurs obtenues dépendent en premier lieu de la méthode d'observation, directe ou indirecte. La microscopie est considérée comme une méthode directe, les méthodes indirectes incluent l'adsorption, la volumétrie, la pycnométrie, la mesure de la surface spécifique, le coefficient de conductivité thermique, et la perméabilité à l'air ou à l'humidité, entre autres. Les valeurs dépendent également du modèle simplifié utilisé pour la structure et la forme des cellules. Enfin les valeurs dépendent de la façon dont les mesures sont exécutées.[36] Une alternative aux techniques évoquées ci-dessus est la caractérisation de la taille des cellules par le rayon hydrodynamique, qui équivaut au ratio de l'aire de la section de la cellule sur son périmètre. Une autre possibilité serait d'utiliser le diamètre de la cellule égal à celui de la plus petite sphère circonscrivant la cellule. [36]

La taille des cellules peut également être évaluée grâce au diamètre moyen en nombre des cellules, selon la formule présentée ci-dessous, où d est le diamètre moyen en nombre des cellules, d_i est le diamètre moyen des cellules de type i , et n_i est le nombre de cellules de type i . : (Équation 1) [37]

Équation 1 : Diamètre moyen en nombre

$$d = \frac{\sum d_i n_i}{\sum n_i} \quad [37]$$

Pour bien caractériser une mousse solide il est important de considérer l'homogénéité de la mousse, qui peut être difficile à contrôler. L'homogénéité est reliée à la distribution des tailles de cellules, mais aussi aux densités locales. [26] La fonction de distribution des tailles de cellule est la caractéristique la plus compréhensible et valable pour les structures de mousses plastiques. [36] Le nombre de cellules par unité de volume de mousse est un paramètre important fréquemment utilisé, spécialement pour estimer l'efficacité d'un agent moussant ou l'homogénéité macro-structurale dans la masse de l'échantillon. [36] La densité de cellule volumique peut donc être calculée selon la formule suivante, où N_0 est la densité de cellule et n le nombre de cellules contenu dans une surface d'aire A (Équation 2) [37] :

Équation 2 : Densité de cellule

$$N_0 = \left(\frac{n}{A}\right)^{\frac{3}{2}} \quad [37]$$

Les conditions physico-chimiques de moussage déterminent les limites hautes et basses des tailles de cellules. En fonction du type de polymère, de sa composition et des conditions de moussage, la limite haute peut être de quelques millimètres.[36] En général, 1 cm³ d'une mousse plastique isotropique contient 1000 à 10 000 cellules dans la masse du matériel, avec des tailles distribuées statistiquement de façon que la déviation de la taille réelle de la taille moyenne des cellules est comprise dans un intervalle de 12 à 25%, rarement jusqu'à 50%. [36]

Les types de mousses existantes sont également caractérisées avec leur densité de cellules. Les mousses solides micro-cellulaires ont une densité de cellule supérieure à 10⁷ cellules/cm³, tandis que les mousses à cellules fines ont une densité comprise entre 10⁴ et 10⁷ cellules/cm³. [30]

La densité du matériau moussé et le ratio de cellules ouvertes et fermées sont les paramètres morphologiques fondamentaux d'un plastique moussé. Cependant, pour un même nombre de cellules ouvertes et fermées et une même densité, la résistance et les paramètres thermo-physiques

peuvent différer dans les mousses plastiques faites avec le même grade de polymère. Les différences de formes et de taille de cellules sont responsables de cette variabilité. Une structure dans laquelle une même densité peut être causée avec différentes tailles de cellules est réalisable. La densité du plastique moussé peut être contrôlée non seulement en faisant varier la taille des cellules mais aussi en faisant varier l'épaisseur des parois.[36]

Dans le cas de cellules fermées, les paramètres les plus importants sont liés aux cellules et aux parois. La morphologie, l'orientation et la distribution des tailles de cellules permettent de quantifier l'homogénéité de la mousse et donc de contrôler le procédé. La répartition du matériel aux nœuds des parois et dans les parois, et la taille des parois sont également des paramètres importants.[26] La caractérisation de la taille des cellules d'une mousse plastique avec ses dimensions linéaires comme le diamètre des cellules est une méthode simple et souvent utilisée. Cependant cette caractérisation ne décrit correctement que des mousses présentant des géométries régulières, avec des cavités sphériques ou ellipsoïdales.[36] La tomographie 3D permet d'obtenir une description complète des structures. Dans le cas de cellules sphériques, la granulométrie 3D renseigne sur la distribution des cellules. Cette technique peut également permettre d'obtenir le ratio de matériel entre les faces et les zones de contact entre les cellules. [26]

Pour des cellules sphériques monodisperses, la relation générale entre l'épaisseur de paroi et le diamètre moyen des cellules est la suivante (Équation 3) [36] [37] :

Équation 3 : Épaisseur des parois

$$\delta = d \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\rho}{\rho_p}}} - 1 \right) \quad [36, 37]$$

Avec ρ_p la densité du polymère non moussé, ρ la densité du polymère moussé, δ l'épaisseur de la paroi et d le diamètre moyen de la cellule. [36, 37]

Dans le cas où les cellules ne sont pas sphériques et qu'une quantification de l'orientation des cellules est nécessaire, des techniques avancées d'imagerie 3D sont conseillées pour ne pas déformer les cellules avec des outils de découpe lors de la segmentation du matériel. [26]

Dans le cas de cellules ouvertes, les paramètres énoncés pour les cellules fermées sont également importants. Des paramètres concernant la géométrie des polyèdres formés par les cellules et la façon dont ils sont joints les uns aux autres seront à rajouter. [26]

Dans le cas de cellules partiellement ouvertes, il faut rajouter aux paramètres évoqués pour les autres types de cellules une quantification du degré d'ouverture de la mousse. Généralement, la taille des ouvertures est reliée à la densité relative. [26]

Pour les mousses ayant des cellules mixtes, les paramètres liés aux cellules ouvertes et fermées sont pertinents.[26]

Densité relative

Parmi les paramètres structuraux utilisés pour caractériser les mousses solides, la densité relative est souvent utilisée. [13, 26]

La densité relative est définie comme étant égale au rapport entre la densité du matériau moussé sur la densité du polymère à l'état non moussé.[13, 26] La densité relative est un paramètre très important pour les propriétés mécaniques et fonctionnelles. [26]

Si la densité relative est inférieure à 0.40, la mousse est dite de basse densité. Entre des valeurs de densité relative de 0.40 et 0.70, les mousses sont dites de hautes densités.[13] Les polymères moussés haute densité sont également appelées polymères allégés. [13] Certains polymères allégés peuvent atteindre des densités relative de 0.9 et être considérés comme des polymères allégés.[14]

Propriétés mécaniques

Les caractéristiques de déformation sous la contrainte sont les propriétés les plus couramment étudiées parmi celles qui permettent de caractériser un matériau. Ces caractéristiques sont obtenues en appliquant une force sur le matériau de façon à obtenir un taux de déformation constant. La force pour obtenir la rupture du matériau ainsi que la déformation qu'il subit sont les deux paramètres obtenus grâce au test de traction, et qui donnent des informations quant à la performance du matériau testé. [38, 39]

La représentation de la contrainte en fonction de la déformation de l'éprouvette permet d'obtenir le module d'Young du matériau et sa contrainte à la rupture. [38, 39]

Les méthodes ASTM sont données dans les normes D638 pour les plastiques.[38]

Microscopie

La microscopie optique (MO) est le premier outil de caractérisation des microstructures en sciences, ingénierie et médecine. Les plastiques et les polymères peuvent être imagés en réflexion

ou en transmission mais les phases amorphes ont un mauvais contraste. Les zones cristallines des polymères sont souvent imagées en transmission. Les problèmes de contraste dans le cas de matériau anisotropes sont éliminés par l'utilisation du MEB (Microscope électronique à balayage) .[40] Des images obtenues par microscopie optique ou par microscopie électronique sont utilisables pour la mesure de densité de cellules et de la taille des cellules. [41] Ces images peuvent ensuite être interprétées avec des logiciels comme ImageJ ou ImageProPlus. [41]

La microscopie optique (MO) fournit des images en deux dimensions, d'une section plane préparée dans la masse du matériel. Le SEM fournit des images nettes en trois dimensions contenant des informations considérables sur la topographie de surface de n'importe quel solide. Les images résultantes ont un aspect tri-dimensionnel du fait des ombres modulées, ce qui facilite l'interprétation de l'image. [40]

Le TEM nécessite des échantillons dont deux dimensions doivent être contrôlées. Le SEM n'impose pas de limitations dans la taille des échantillons, hormis celles de la chambre d'échantillonnage. [40] Pour le TEM, la qualité de la préparation de l'échantillon est essentielle à la réussite de la prise d'image, la bonne collecte des données et la capacité à analyser ses données. [40]

2.2.2 Propriétés des mousses

Les mousses polymères présentent l'avantage d'être légères, isolantes et d'avoir la capacité d'absorber une grande quantité d'énergie.[13, 14] La conductivité diélectrique du matériel est également plus faible quand celui-ci est moussé.[14]

Les propriétés d'un plastique moussé dépendent de sa composition et de sa géométrie, souvent décrites comme des variables structurales. De plus, elles sont influencées par la structure de la mousse et les propriétés du polymère utilisé.[15, 42] La description de phase du polymère doit inclure les additifs. [42]

Les conditions ou état de la phase polymérique, incluant son orientation, sa cristallinité, son histoire thermique antérieure et sa composition chimique déterminent les propriétés de cette phase. L'état du polymère et la géométrie des cellules sont intimement reliés car ils sont déterminés par les forces exercées pendant l'expansion et la stabilisation de la mousse. [42]

- Propriétés mécaniques

La densité est la propriété ayant le plus d'influence sur les propriétés mécaniques des mousses plastiques pour une composition donnée. (Cet effet a été très étudié) [42] La densité du matériau moussé dépend de la nature du polymère, des dimensions et de la densité des cellules. [32]

La taille des cellules de la mousse peut avoir une influence considérable sur les propriétés du plastique moussé, en considérant des conditions identiques de composition chimique, de densité et de fermeture des cellules. [36]

Le coefficient de conductivité thermique des mousses augmente avec l'augmentation de la taille des cellules, du fait de la plus grande possibilité de transfert thermique par radiation et convection. [36]

Une augmentation de la taille des cellules provoque également une augmentation du module d'Young pour les plastiques rigides et flexibles.[36]

La cohésion entre les billes est également importante pour avoir de bonnes propriétés mécaniques.[15]

- Propriétés en combustion

La comparaison des caractéristiques de combustion de propulsifs composés de nitrocellulose et de dinitrate de diéthylène glycol (TEGDN) moussé et non-moussé montre que le matériel moussé présente un temps de combustion beaucoup plus faible que le matériel non moussé. Le matériel moussé présente également un taux de combustion plus élevé.[43] Ceci est dû au fait que le transfert thermique par convection à l'intérieur des porosités du propulsif est plus efficace que le transfert thermique par conduction dans un matériau non poreux. La vitesse de propagation de la flamme est ainsi augmentée. [44] [45] Une structure de mousse avec des cellules plus larges et une porosité plus importante améliore considérablement le taux de combustion des propulsifs moussés. [43]

2.2.3 Mise en œuvre des mousses polymères

Il existe plusieurs procédés différents permettant d'obtenir des mousses polymères solides.

Il est possible de procéder par infiltration ou mélange de sphères creuses avec un métal, un polymère ou une suspension de céramique. Ces mousses sont souvent appelées mousses syntactiques. [26, 32] Des sphères creuses de verre dans des matrices polymères ont beaucoup été utilisées. [26]

La technique de réplcation positive permet d'obtenir une réplcation positive de la structure 3D de la préforme, contrairement à la technique précédente. Une éponge en polyuréthane à cellule ouverte est utilisée comme matériau de départ et infiltrée avec un matériau polymère résistant à la chaleur. Ce matériau est ensuite séché et la mousse de polyuréthane est retirée par traitement thermique. Le moule obtenu est alors rempli avec du métal fondu. Le moule est ensuite retiré et la mousse obtenue est à cellules ouvertes. [26]

Des mousses peuvent également être obtenues en suivant le principe de fabrication par addition. Ce principe est utilisé par les procédés de stéréolithographie, le moulage par dépôt en fusion (FDM), l'impression 3D et la fabrication d'objets laminés (LOM). Ces procédés sont principalement utilisés pour du prototypage rapide. [26]

Le moussage dû à un précurseur ou à un gaz est dans les deux cas la conséquence de la libération d'un gaz dans un liquide, un semi-liquide ou une suspension. Les mousses polymères sont les plus anciennes mousses synthétisées, leur production ayant commencée dans les années 1930 et ayant continuée avec les mousses polyuréthanes pendant la seconde guerre mondiale. La technique de mise en forme la plus utilisée consiste en l'utilisation d'un agent gonflant à une température supérieure à la température de transition vitreuse de la mousse.[26] Dans le procédé de gonflement par gaz, le polymère est saturé avec un gaz ou un fluide supercritique, comme par exemple du CO₂ ou du N₂, à une température et une pression constante.[26, 32] Le système est ensuite amené à l'état supersaturé, par réduction de pression ou une augmentation de la température induisant une séparation de phase. Ceci provoque une nucléation et un grossissement de pores. [26] Cette technique permet d'obtenir des pièces de grande épaisseur sans dépression de surface. L'étape d'expansion du gaz se faisant dans un moule, celle-ci compense le retrait de la matière. [14]

Les polymères couramment utilisés pour la mise en forme de mousse avec cette technique sont le PE, le PP, le EPS,[14, 15, 26] le PU et le PVC.[14, 26] Les tailles des cellules obtenues varient de quelques dizaines de microns à quelques millimètres, avec des densités relatives de 0.01 à 0.2 pour la plupart d'entre elles. [26] Les mousses obtenues de la sorte sont regroupées en trois catégories, les mousses flexibles, les mousses rigides et les mousses structurelles. Ces mousses peuvent être à cellules ouvertes ou à cellules fermées. [26] Un des procédés d'obtention de matériau alvéolaire consiste en la vaporisation d'un liquide sous l'effet de la chaleur, ce liquide ayant été absorbé par

le polymère avant sa mise en forme. Le polystyrène expansible est par exemple mis en forme selon ce procédé, le liquide absorbé étant le pentane. [32, 46]

Le polymère peut également absorber sous haute pression un gaz, qui par dilation ou désorption partielle permettra l'obtention d'un matériau alvéolaire, lorsque le polymère est de nouveau sous pression atmosphérique. C'est le procédé de fabrication de la mousse de polystyrène extrudée.[32, 46] Des alvéoles au sein d'un matériau peuvent être obtenues par décomposition d'un agent gonflant, qui sous l'effet de la chaleur produira de l'azote ou du gaz carbonique. ce procédé est utilisé pour la fabrication de mousses élastomères.[32] Il est possible au cours d'un procédé de mise en forme par extrusion, d'injecter un gaz sous haute pression dans le polymère fondu. [32] Dans le cas d'un polymère sous la forme d'une dispersion, l'introduction d'air ou d'azote via un moyen physico-mécanique au sein du polymère permet la création d'un polymère alvéolaire. Ce procédé est utilisé pour le moussage des latex contenant des agents tensio-actifs par battage avec de l'air.[32]

Des cavités peuvent aussi être créées dans un polymère grâce à une réaction chimique qui dégage un gaz, comme par exemple dans le cas du moussage du polyuréthane. L'isocyanate contenu dans le polymère, en contact avec de l'eau produit du gaz carbonique.[32] La dissolution de produits dispersés dans le polymère est envisageable selon les polymères. A titre d'exemple, du gros sel introduit dans un polymère peut ensuite être dissous par immersion prolongée dans l'eau.[32] Ces différentes techniques de moussage peuvent être utilisées pour obtenir des matériaux moussés extrudés ou injectés. [29] Les différents procédés de formation de mousse décrits précédemment permettent l'obtention de structure de mousse différentes. [26] Le moussage par gaz ou précurseur est la seule technique parmi celles citées permettant d'obtenir tous les types de mousses évoquées au paragraphe 2.2.1 [26]

Des structures à cellules fermées peuvent être obtenues par empilement de billes creuses, ou par imprégnation de billes creuses. Des structures à cellules ouvertes peuvent être créées par réplique positive ou fabrication additive. Des cellules partiellement ouvertes peuvent être générées en infusant des billes qui seront retirées après le procédé, ou par fabrication additive. Enfin, des cellules mixtes peuvent être le résultat d'un empilement de billes creuses, ou en infusant des billes qui seront retirées après le procédé [26].

Moussage de billes

Les pièces fabriquées par moussage de billes consistent en une fusion de particules moussées de polymère pour donner un objet en trois dimensions avec des densités comprises entre 15 et 120 g/L. En général, les mousses obtenues via ce procédé ont les mêmes propriétés mécaniques thermiques et acoustiques que les mousses extrudées. L'avantage du moussage de billes, en comparaison à l'extrusion, est la possibilité de créer des pièces de géométries complexes avec une grande précision dimensionnelle et avec un poids très faible. [15]

Les billes utilisées pour ce procédé peuvent être pré-moussées et finir leur moussage pendant la mise en forme de la pièce, ou déjà complètement moussées avant la mise en forme de la pièce. La première technique est utilisée pour les polymères amorphes qui peuvent retenir un agent gonflant à l'état solide. Les billes moussées sont produites pour les polymères semi-cristallins, du fait de l'impossibilité de stocker un agent gonflant dans la bille solide à cause des zones cristallines. [15]

Il existe trois principales méthodes pour la production de mousse à base de billes. La première, utilisée pour le moussage de polystyrène consiste à intégrer l'agent moussant en suspension dans la solution pendant la polymérisation, puis de mousser le matériau. Les deux autres méthodes sont utilisées pour le PS, le PE, le PP et le TPU. La matière est soit extrudée, puis imprégnée de gaz en autoclave avant le moussage, soit extrudée avec l'agent moussant puis mis sous forme de billes via un procédé de granulation sous eau avant le moussage. [15]

Parmi les mousses polymères, le polystyrène expansé (EPS) est produit via l'utilisation de petites billes comme matériau de départ.[15, 26, 47] Ces billes contiennent un petit pourcentage de pentane, imprégné dans la masse de chaque bille.[26, 47] La phase de pré-expansion de la fabrication est simplement le gonflement de la bille jusqu'à presque 50 fois sa taille originale pendant la chauffe et le dégagement rapide de gaz provenant de la bille pendant sa phase de transition vitreuse. [26]

2.2.4 Moulage vapeur de mousses polymère

Principe

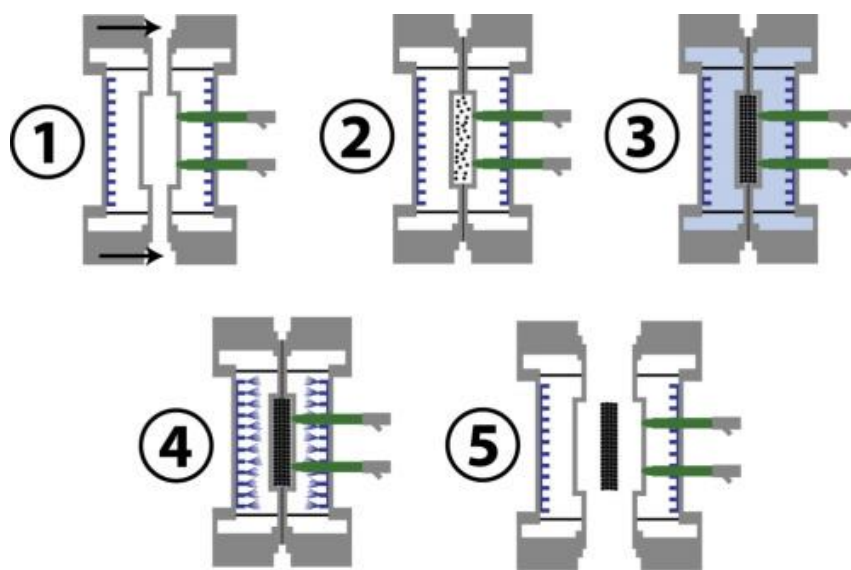
L'obtention de pièces par fusion de bille en moulage vapeur requiert un équipement spécifique. La surface des billes est ramollie ou fondue par une haute pression de vapeur (qui génère une haute

température), ce qui mène à une inter-diffusion des chaînes de polymères entre les billes. Une cohésion est alors créée entre les billes.[15]

Le choix de l'utilisation de vapeur dans ce procédé est dû à sa haute conductivité et capacité thermique, ainsi que sa capacité de chauffage, en comparaison avec un chauffage à l'air chaud. [15]

Le déroulement général d'un moussage par moulage vapeur est une première étape de remplissage et fermeture du moule. (figure 4) Il est possible de comprimer les billes dans le moule aux dimensions finales de la pièce, mais cette méthode a l'inconvénient de créer des inhomogénéités de densité au sein de la pièce. Sinon les billes peuvent être soumises à une pression élevée pendant le remplissage, ce qui a pour effet de comprimer les billes. Une fois les billes mises dans le moule la pression est relâchée et les billes, en retrouvant leur taille initiale, remplissent le volume du moule. Cette méthode génère moins de macroporosités et la densité de la pièce finale peut être contrôlée. [15]

Puis une circulation de vapeur chaude à travers le moule provoque la fusion des billes. La circulation de vapeur peut se faire parallèle au moule dans un premier temps pour préchauffer le moule, puis à travers le moule. Une accumulation de vapeur autour de l'empreinte peut mener à la création d'une peau. [15] Viennent ensuite des étapes de refroidissement à l'eau et de stabilisation de la mousse puis de démoulage de la pièce. [15]



[15]

Figure 4 : Étapes du procédé de moulage vapeur de billes dans un outillage à caisson de vapeur ;
 1 : Fermeture du moule; 2: Remplissage du moule; 3: Injection de vapeur dans le caisson de
 vapeur; 4: Refroidissement; 5: Éjection de la pièce moulée

Paramètres de mise en œuvre et propriétés

La structure d'une mousse de polystyrène peut être modifiée en faisant varier la pression et la température pendant l'opération de moussage. [48] Des températures de moulage élevées et un temps de moulage suffisant sont nécessaires pour assurer une bonne fusion entre les billes. [15]

Dans le cas d'une mousse de PMMA, obtenue par séparation de phase avec du CO_2 induite par la température, la taille des cellules diminue avec une augmentation de la température de moussage jusqu'à la température de transition vitreuse. Une augmentation de la température de moussage au-delà de la zone de transition vitreuse entraîne une augmentation de la taille des cellules. [49] Pour des mêmes conditions initiales et finales de moussage de PMMA, il a été démontré que les étapes intermédiaires du moussage et la façon dont est induite l'instabilité thermodynamique influent fortement sur la structure finale de la mousse.[49]

Sous certaines conditions, la taille des cellules diminue tandis que la densité de cellules augmente, ce qui a pour conséquences de meilleures propriétés. [43, 48]

L'utilisation de limonène dans une solution initiale de polystyrène augmente la sorption de CO₂ de la matière première. La sorption du CO₂ par le polystyrène est responsable dans ce cas de la plastification du polystyrène. [48] L'étape de remplissage du moule est cruciale concernant l'homogénéité de la distribution des billes. [15] La température de la vapeur et le temps de moulage sont les deux paramètres critiques concernant la fusion des billes, et les propriétés mécaniques dans le cas de l'EPS. Une grande surface de contact entre les billes est également primordiale. [15] Dans le cas de billes de polystyrène expansé, le type de solvant ainsi que le taux d'humidité sont des paramètres important vis-à-vis de la fusion des billes.[50]

Le refroidissement de la pièce est primordial pour la stabilité dimensionnelle. Cette étape permet de stopper l'expansion des cellules.[15]

L'ajout d'air chaud dans le flux de vapeur améliore le transfert thermique dans le centre de la pièce, et améliore de fait les propriétés mécaniques en comparaison avec un flux de vapeur sans air chaud. [15]

2.3 Résumé

La nitrocellulose est un polymère énergétique utilisé de nos jours dans l'industrie militaire[19], et entre notamment dans la composition de poudres propulsives pour projectiles d'armes à feu[9]. La nitrocellulose est également utilisée pour le développement de contenants à poudres propulsives combustibles[19]. Dans ce type d'application, le celluloïd, mélange de nitrocellulose et de camphre[1], peut être utilisé comme matière première. Des problèmes liés à la combustion incomplète de contenants à poudres propulsives à base de nitrocellulose motive le développement de contenants ayant une structure interne moussée[18]. En effet, les mousses polymères solides ont des meilleures propriétés en combustion en comparaison avec des pièces en polymère non moussé.[18, 43-45]

Les techniques de mise en forme utilisées pour le développement de ces produits sont le thermoformage et le moulage vapeur de billes[18, 51]. Ce projet se concentre sur cette seconde technique de mise en œuvre.

Lors de la fabrication de pièces par moulage vapeur de billes, un moule est rempli avec de la matière première sous forme de billes. Le chauffage du moule du fait de l'application d'un flux de vapeur entraîne la mise en forme de la pièce et la création d'une structure interne moussée, de par l'action d'un agent moussant activé par la chaleur. S'en suivent des étapes de refroidissement de la pièce et de démoulage[15].

Le fait que la nitrocellulose soit un composé instable thermiquement et inflammable rend l'adaptation du procédé de moulage vapeur au celluloid complexe. Le confinement de la matière dans un moule clos à des températures relativement élevées génère des risques d'incendies ou d'explosions qui nécessitent une bonne maîtrise du procédé[22, 23].

Les paramètres du procédé, les propriétés et la composition de la matière première utilisés ont une influence sur le produit obtenu après la mise en œuvre[15, 43, 48-50].

Les mousses solides peuvent être caractérisées par leurs propriétés mécaniques, mais également par leur structure interne[52]. La densité de cellule ou la distribution des diamètres de cellules peuvent être évaluées à l'aide de mesures sur des images obtenues en microscopie[41]. La morphologie de la mousse solide est liée aux propriétés mécaniques du produit final [15, 24].

CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE

3.1 Procédé

3.1.1 Fabrication des cellulöids

Les différents lots de matières étudiés correspondent à des compositions issues de combinaison de deux nitrocelluloses et de deux fractions massiques de camphre. Toutes les formulations de cellulöids contiennent également du Safoam®, agent nucléant permettant d'obtenir une structure de mousse plus homogène, et de l'Akardite II, stabilisant chimique permettant de limiter la décomposition de la nitrocellulose. (Chapitre 4.3.1 : Tableau 4) Les deux nitrocelluloses proviennent de deux fournisseurs différents, un basé en Chine (11.16% d'azote, M_n (masse molaire moyenne en nombre) = 59 kg.mol⁻¹, IP (Indice de polydispersité) = 3.44)) et un basé aux États-Unis (11.73% d'azote, M_n = 55 kg.mol⁻¹, IP = 3.36). Quatre formulations de cellulöid ont donc été fabriquées dans les locaux de GD-OTS.

Les nitrocelluloses ont été reçues humidifiées à l'eau et ont été déshydratées au moyen d'une presse hydraulique de façon à remplacer l'eau par de l'éthanol. La nitrocellulose humidifiée à l'éthanol a ensuite été placée dans un mélangeur Sigma-Blade pour casser les agrégats avant d'ajouter le camphre, le Safoam® et l'akardite II. Un mélange éthanol/eau a été ajouté dans le mélangeur pour réduire la viscosité de la pâte de cellulöid. La matière a ensuite été mélangée à 50°C pendant une heure. Le mélangeur a ensuite été laissé pour refroidir à température ambiante pendant la nuit. Le jour suivant, un léger vide a été créé et le cellulöid mélangé jusqu'à ce que des agrégats se forment.

Le cellulöid obtenu a ensuite été extrudé dans les locaux de GD-OTS avec une presse équipée d'une filière perforée de plusieurs perçages circulaires de 0.8 mm de diamètres. Les extrudats obtenus ont ensuite été coupés à l'aide d'un couteau rotatif de façon à obtenir des cylindres dont le ratio longueur sur diamètre soit de 1 ($L/D=1$). Les billes ainsi créées ont été agitées à la main jusqu'à ce qu'elles ne soient plus collantes au touché, et placées dans des plateaux à des fins de séchage. Les billes sont considérées comme sèches lorsque les solvants résiduels sont mesurés à une concentration de 1% massique. Les échantillons de billes utilisés pour le remplissage des empreintes sont préparés à l'avance dans des fioles de scintillations de 20 mL.

3.1.2 Préparation des échantillons

Sorption de CO₂

Le procédé nécessite ensuite une étape de sorption dans le CO₂ des billes de cellulöid. Deux ensembles de conditions de sorption de CO₂ ont été utilisés pour cette étude, de façon à étudier l'influence des conditions de sorption. Le but était de se rapprocher d'une prise de masse de 3.5% en CO₂ pour tous les échantillons quelle que soit la méthode de sorption. Ce gain de masse correspond au gain maximal obtenu à saturation complète sous les conditions de sorption de la première partie des échantillons.

La première partie des échantillons ont été saturés sous 100 PSI de pression en continu de CO₂ dans un réfrigérateur à 4°C pendant 120 heures, jusqu'à atteindre la saturation maximale possible dans ces conditions. Les échantillons saturés sous ses conditions ont pris en moyenne 3.5% de CO₂ en masse pour les échantillons contenant 23.75% massique de camphre, et en moyenne 3.2% de CO₂ en masse pour les échantillons contenant 28.50% massique de camphre. La saturation des échantillons est effectuée dans un laboratoire de Polytechnique. Puis le montage de sorption, constitué d'une cuve alimentée par une bouteille de CO₂, est déplacé dans la chaufferie de Polytechnique, lieu de moulage des échantillons.

L'autre partie des échantillons ont été saturés sous 300 PSI de pression en continu de CO₂ à 20°C pendant 1 heure, jusqu'à atteindre un gain en masse de CO₂ aussi proche que possible que ceux obtenus avec l'autre méthode de sorption. Les échantillons saturés sous ses conditions ont pris en moyenne 3.6% de CO₂ en masse pour les échantillons contenant 23.75% massique de camphre, et en moyenne 3.7% de CO₂ en masse pour les échantillons contenant 28.5% massique de camphre. Étant donné le relativement court laps de temps de 1h de sorption pour ces échantillons, la bouteille de CO₂ ainsi que la cuve sont déplacées dans la chaufferie de façon à effectuer la sorption des échantillons sur place.

Pesée des échantillons

L'étape de sorption de CO₂ est effectuée sur des échantillons de billes préparées à l'avance. La quantité de matière de chaque échantillon correspond au volume d'une empreinte du moule.

Les densités en vrac des différents lots de billes sont déterminées par pesée de 100 mL de billes dans une éprouvette graduée. Les densités ainsi obtenues sont répertoriées dans le tableau suivant. (Tableau 1) Les densités notées (1) sont celles des billes utilisées pour la première série de moulage faits avec une sorption de CO₂ à 100 PSI et 4°C. Les densités notées (2) sont celles des billes utilisées pour la deuxième série de moulage faits avec une sorption de CO₂ à 300 PSI et 20°C.

Tableau 1 : Densités en vrac des lots de billes

Numéro de lot	Teneur en azote de la nitrocellulose (%wt)	Fraction massique de camphre (%wt)	Densité apparente (g/mL)
295038	11.16	23.75	0.77 (1)
295038	11.16	23.75	0.80 (2)
295039	11.73	23.75	0.76 (1)
295039	11.73	23.75	0.82 (2)
295041	11.16	28.50	0.71 (1)
295041	11.16	28.50	0.74 (2)
295040	11.73	28.50	0.72 (1)
265040	11.73	28.50	0.71 (2)

Pour chaque composition de billes, un même numéro de lot a été utilisé pour les moulages avec des billes sorbées à 100 PSI et 4°C. La seconde série de moulage avec les billes sorbées à 300 PSI et 20°C a été effectuée quelques mois après la première, avec des billes provenant du lot ayant le même numéro que celui utilisé pour la première série de moulages. Les densités apparentes des billes pour les deux séries de moulage ont alors été mesurées pour la réalisation des échantillons.

Une différence moyenne de 0.06 g/mL est notée entre les densités apparentes des billes de la première et de la deuxième série de moulage. Cette différence est due à la variabilité du procédé de production des billes, ainsi qu'à l'erreur pure lors de la mesure de la densité apparente. En effet, l'électricité statique entre les billes peut avoir causé une légère différence de lecture du poids du volume de billes. Une évaporation partielle des solvants peut également expliquer les diminutions de densités en vrac.

A partir de ces densités en vrac, les masses de billes théoriques nécessaires pour remplir à 100% du volume de l'empreinte du moule sont calculées. Les échantillons sont préparés au poids théorique $\pm 1.8\%$ en masse en moyenne.

3.1.3 Outillage

Pour cette étude, un montage de moulage vapeur sur-mesure a été utilisé. La vapeur utilisée pour ce procédé provient d'une ligne de vapeur du bâtiment de Polytechnique Montréal, dans la centrale thermique. Un régulateur est adapté à la sortie de la ligne afin de fixer la pression voulue à l'entrée du moule. Une pièce de plomberie en T permet l'alimentation simultanée des deux chambres à vapeur du moule à partir du même régulateur. Pour des raisons de sécurité, et du fait de la conception du moule, deux opérateurs sont nécessaires pour réaliser les moulages. J'ai donc été aidée par une collègue pour l'étape de moulage des échantillons.

Le moule utilisé pour cette étude est composé de deux cavités aux dimensions d'éprouvettes de type I selon la norme ASTM D638, d'une épaisseur de 5 mm [52]. L'outillage est conçu de façon à remplir le moule par compression des billes.[15] Deux chambres à vapeur sont évidées de part et d'autre des empreintes pour permettre la circulation de deux flux de vapeur parallèlement aux empreintes. Les deux chambres à vapeur ne communiquent pas avec les empreintes. Ces flux circulent dans la même direction et assurent un chauffage indirect des empreintes.

Un circuit d'alimentation en eau est adapté sur le circuit de vapeur de façon à effectuer le refroidissement des empreintes via ce même circuit. Un ensemble de vannes permet de fermer ou ouvrir les circuits de vapeur ou d'eau en fonction de l'étape du procédé de moulage. Deux vannes sont également installées aux sorties de vapeur et d'eau du moule. (Figure 5)

Un thermocouple mesure la température d'entrée de la vapeur, et deux manomètres placés au niveau des deux sorties de fluide mesurent la pression de sorties des différents fluides. (Figure 6 et 7)



Figure 5 : Moule ouvert

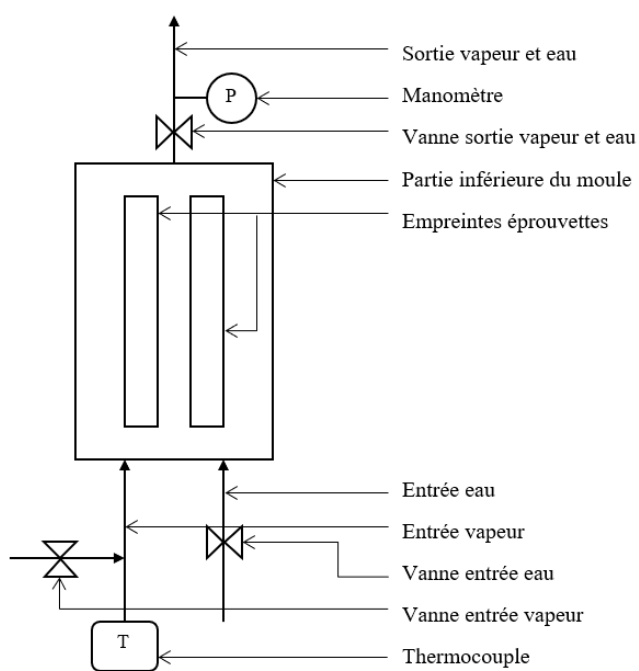


Figure 6 : Schéma de principe de la partie inférieure du moule vu de dessus

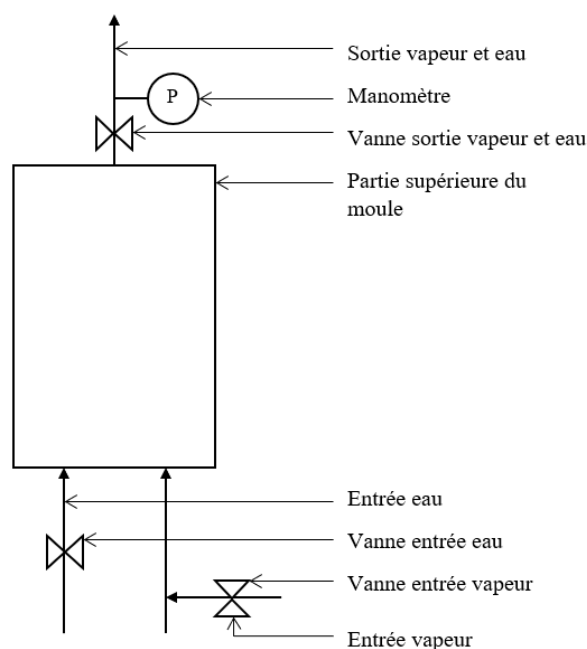


Figure 7 : Schéma de principe de la partie supérieure du moule vu de dessus

3.1.4 Paramètres de moulage

La montée en température ainsi que la température et le temps de moulage sont des paramètres importants du procédé de moulage vapeur.[15, 48] La nature du montage expérimental ne permettant pas de faire varier ces paramètres facilement et de façon précise, il a donc été choisi de fixer ces paramètres pour la suite de l'étude. Toutes les éprouvettes de cette étude ont été moulées selon les mêmes conditions de pression et de température.

A partir des premiers tests de moulage effectués avec une vapeur d'entrée à 135°C et un temps de moulage de 5 min, ces paramètres ont été modifiés en vue d'obtenir des éprouvettes jugées correctes en un temps de moulage minimum. Les éprouvettes sont jugées correctes si la cohésion entre les billes est suffisante pour permettre le démoulage de la pièce, et qu'elles ne peuvent plus être séparées les unes des autres manuellement. La couleur des éprouvettes doit également être la plus proche de la couleur des billes utilisées. En effet, une température ou un temps de chauffe trop élevé produit des éprouvettes jaunies, parfois orangées. Ce changement de couleur est un signe de dégradation de la matière et n'est pas souhaitable. (Figure 8)

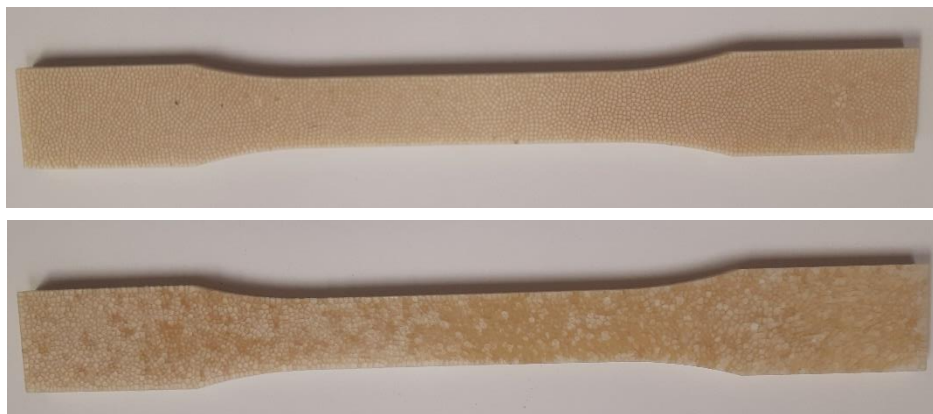


Figure 8 : Une éprouvette moulée 2 min à 140°C (en haut) ; Une éprouvette moulée 5 min à 140°C (en bas)

Les paramètres de mise en œuvre remplissant ces conditions sont alors fixés à 140°C pour la température de la vapeur d'entrée et à 2 minutes pour le temps de moulage à partir du moment où la vapeur est à 140°C à l'entrée du moule. Les manomètres aux deux sorties de vapeur permettent de vérifier que les deux côtés du moule sont soumis à la même température. Un ajustement des vannes de sorties, créant plus ou moins de restriction, permet d'obtenir la même pression et donc la même température des deux côtés du moule.

Le temps de refroidissement minimal permettant un démoulage sécuritaire et un refroidissement des éprouvettes suffisant pour ne pas les déformer au démoulage est fixé à 3 minutes.

3.1.5 Protocole de moulage

Le protocole de moulage suivant décrit les étapes du procédé avec lequel toutes les éprouvettes ont été moulées. Ces moulages ont été réalisés dans la chaufferie de Polytechnique.

Une purge est effectuée avant chaque série de moulage de façon à éliminer les impuretés présentes dans la ligne de vapeur. La ligne est également de cette façon à la température souhaitée avant la série de moulage, ce qui permet d'obtenir la même montée en température pour tous les moulages.

Chaque moulage a été chronométré à partir de l'ouverture de la vapeur jusqu'à la fermeture de l'arrivée d'eau de refroidissement. La montée en température, le temps de moulage et le temps de refroidissement sont ainsi contrôlés pour assurer la répétabilité du procédé. Suivant les moulages le temps de montée en température entre l'ouverture de la vapeur et l'atteinte des 140°C de

température de moulage se situe entre 45 et 60 secondes. Cette variation est due aux variations non contrôlables de la ligne d'alimentation en amont du régulateur de pression.

1- Chargement du moule

Les échantillons saturés en CO_2 sont sortis de leur cuve de sorption et versés dans les cavités du moule. Le moule est légèrement secoué manuellement pour répartir de façon la plus homogène possible les billes dans les empreintes. Cette opération est effectuée le plus vite possible pour réduire la désorption des billes.

Après chaque ouverture de la cuve nécessaire au prélèvement d'un échantillon de billes, les conditions de pression et de température dans les cuves de sorption sont rétablies de façon à conserver les mêmes conditions de sorption pour les échantillons suivants.

2- Fermeture du moule

3- Connection des entrées de vapeur à la ligne de vapeur et ouverture des vannes d'entrées de vapeur

4- Ouverture de la ligne de vapeur

5- Montée en pression du moule jusqu'à une température d'entrée de 140°C

6- Moulage à 140°C pendant 2 minutes

7- Fermeture de la ligne de vapeur

8- Purge du moule de la vapeur sous pression

9- Fermeture des entrées de vapeur

10- Ouverture des entrées d'eau

11- Refroidissement pendant 3 minutes

12- Fermeture des entrées d'eau

13- Ouverture du moule et démoulage des éprouvettes.

3.2 Plan d'expérience et analyse statistique

Devant le temps nécessaire pour la réalisation des moulages d'échantillons, il a été choisi d'analyser l'impact de trois facteurs sur la structure de la mousse et les propriétés des échantillons

obtenu à l'aide d'un plan factoriel fractionnaire ($2^{(3-1)}$). Dans ce type de plan, l'effet des interactions entre les facteurs ne sont pas étudiés, les effets d'interactions d'ordre 2 étant confondus avec les effets des facteurs principaux. (Tableau 2) Il faudrait pour cela opter pour un plan complet ou un autre plan fractionnaire. Dans les deux cas une multiplication du nombre d'essais sera nécessaire.

Tableau 2 : Matrice des alias du plan d'expérience

Facteur	Alias
Conditions de sorption	2*3
Nitrocellulose	1*3
Concentration de camphre	1*2
1*2*3	Identité

Une première série de moulage a été effectuée avec les billes ayant sorbées avec à 100 PSI, 4°C, pendant 120 heures, puis une seconde avec les billes sorbées à 300 PSI, 20°C, pendant 1 heure. Ces deux ensembles de conditions de sorption donnent une concentration massique d'environ 3.5% de CO₂ dans les billes. Chaque essai requiert 5 moulages pour obtenir le nombre d'éprouvette nécessaire. Les essais ont été randomisés entre eux au sein de ces deux séries. Les cinq moulages correspondant à un même essai ont été fait à la suite les uns des autres.

Les facteurs étudiés sont la nitrocellulose utilisée dans la formulation du celluloïd, pourcentage massique de camphre et le mode de sorption avec lesquels ont été produits les échantillons. Pour ces deux modes de sorption, un gain massique de CO₂ de 3.5% est visé. Le but est de déterminer si, pour un même taux de CO₂, le mode de sorption a une influence sur les variables de sorties.

Les variables de sortie permettant d'évaluer les propriétés mécaniques sont le module d'Young et la contrainte à la rupture. Les variables permettant une caractérisation de la structure de mousse sont la densité surfacique de cellules et la distribution des diamètres des cellules. Le diamètre moyen n'est pas utilisé directement ici comme une caractéristique de la mousse permettant une comparaison entre les échantillons, du fait de la non représentativité des moyennes des diamètres.

Une analyse statistique effectuée à l'aide du logiciel Statistica permet de conclure sur l'impact des différents facteurs sur les variables de sorties choisies.

Le modèle de régression utilisé pour l'analyse statistique est un modèle de régression multiple linéaire.

3.3 Caractérisation

Température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse (T_g) des quatre compositions de billes a été déterminée par DSC selon le protocole suivant :

- Équilibrage de la température à 30°C
- Rampe de 5°C/min jusqu'à 140°C modulée de $\pm 1^\circ\text{C}$ toutes les 30 secondes
- Rampe de 20°C/min jusqu'à 40°C

La T_g est ensuite calculée via le logiciel TA Universal analysis, par la méthode des tangentes. (Tableau 3)

Tableau 3 : Températures de transition vitreuse des celluloids

Composition des billes	Température de transition vitreuse
NC 11.16% Azote, 23.75%wt de camphre	113.44°C
NC 11.73% Azote, 23.75%wt de camphre	109.64°C
NC 11.16% Azote, 28.50%wt de camphre	99.59°C
NC 11.73% Azote, 28.50%wt de camphre	99.77°C

Le camphre étant le plastifiant du celluloid, il est normal d'observer une T_g plus faible pour les celluloids à 28.50% massique de camphre qu'à 23.75% massique de camphre. [53]

La différence de température de transition vitreuse des celluloids à 28.50% massique de camphre est faible, et ces valeurs peuvent être considérées comme égales. Cependant, une différence de 4°C

est visible entre les températures de transition vitreuse des celluloïds à 23.75% massique de camphre.

Les deux nitrocelluloses utilisées sont polydisperses et ont des masses molaires moyenne en nombre différentes ($M_n = 59$ kg/mol pour la nitrocellulose à 11.16% d'azote et $M_n = 55$ kg/mol pour la nitrocellulose à 11.73% d'azote). Ceci signifie que la nitrocellulose à 11.16% d'azote est composée de plus de grandes chaînes de polymère que la nitrocellulose à 11.73% d'azote. Les températures de transition vitreuse des nitrocelluloses sont donc différentes, la T_g de la nitrocellulose à 11.16% Azote étant sûrement la plus élevée.

De plus, les courbes de DSC présentent une diminution du flux thermique en fonction de la température entre 60°C et 80°C, avant la zone correspondant à la transition vitreuse (Annexe1). Ceci peut être dû au fait que le mélange du celluloïd n'est pas homogène.

Une plus haute concentration de plastifiant permet de rendre la matière plus facile à mettre en œuvre. Le mélange de la nitrocellulose avec une concentration de camphre plus élevé est donc peut être de meilleure qualité. Les celluloïds avec 28.50% massique de camphre seraient donc plus homogènes.

Les différences de transition vitreuses des nitrocelluloses et l'homogénéité des mélanges permet d'expliquer les différences de transition vitreuse des celluloïd présentées.

Propriétés mécaniques en traction

Pour chaque essai, des tests de traction ont été effectués avec 5 et 9 éprouvettes à une vitesse de 5mm/min selon la norme ASTM D638. [52] Seules les éprouvettes ayant eu une rupture dans la zone centrale des éprouvettes ont été conservées.

Les données de module d'Young, de contrainte à la rupture et d'énergie à la rupture ont été collectées. Le dispositif de traction n'étant pas équipé d'extensomètre, les données brutes ont été récupérées de façon à calculer le coefficient directeur de la partie linéaire de la courbe de traction de chaque éprouvette.

Les parties linéaires des courbes de traction ont été reconstruites avec les 37 premiers couples de valeurs de contrainte/déformation. Ce nombre de points est le maximum de points permettant de se trouver dans la zone linéaire de toutes les courbes.

Microcopie de la structure de mousse

Pour chaque essai du plan d'expérience, une éprouvette a été immergée dans de l'azote liquide pendant 5 secondes puis cassée manuellement dans la partie centrale, à un endroit où l'aspect de surface du matériau moussé est le plus proche de l'aspect général de toutes les éprouvettes du même essai. Cette technique a été choisie dans le but de ne pas déformer la structure de la mousse en coupant ou cassant l'éprouvette à température ambiante.

Des images au microscope électronique à balayage ont été réalisées sur les surfaces ainsi exposées par cryofracture. Le logiciel ImageJ a ensuite été utilisé pour mesurer les caractéristiques des mousses sur ces images. Sur chaque échantillon, deux zones de la surface cryofracturée ont été utilisées pour calculer la densité surfacique de cellules. Avec le logiciel ImageJ le nombre de cellules présentes sur chaque zone de 1mm^2 a été compté manuellement. Les deux valeurs obtenues ont été moyennées pour obtenir un nombre moyen de cellules par unité de surface pour l'échantillon. Sur chacune des deux mêmes zones de chaque échantillon, 50 diamètres de cellules ont été mesurés avec le logiciel ImageJ. Les 100 valeurs de diamètres mesurés par échantillons ont servi à calculer les diamètres moyens en nombre (Équation 4) et en volume (Équation 5) des cellules. Le rapport de ces deux diamètres donne ensuite une valeur de distribution des diamètres de cellules (Équation 6).

Équation 4 : Formule du diamètre moyen en nombre

$$D_n = \frac{\sum n_i * x_i}{\sum n_i}$$

Équation 5 : Formule du diamètre moyen en volume

$$D_v = \frac{\sum v_i * x_i}{\sum v_i}$$

Équation 6 : Distribution des diamètres de cellules

$$D = \frac{D_v}{D_n}$$

CHAPITRE 4 ARTICLE 1 : EXPANDED CELLULOID FOAMS : YOUNG'S MODULUS AND CELL DIAMETER DEPEND ON CAMPHOR CONTENT

Marion Combe and Charles Dubois

Department of Chemical Engineering

Polytechnique Montreal

Montreal, Canada, H3T 1J4

This article have been submitted to the International Polymer Processing Journal

Correspondence to: charles.dubois@polymtl.ca

4.1 Abstract

Combustible casing technology for gun launched projectiles has received growing interest from several armed forces as an environmentally friendlier and more convenient alternative to other propellant packaging solutions. Celluloid is a good material candidate for the fabrication of combustible containers due to its low cost, light weight, easy processability and fast burning properties. The process of beads foaming can be used to obtain celluloid parts with lower densities, which further enhances some of their natural burning properties. The influence of camphor content, degree of nitration of the cellulose nitrate used and CO₂ soaking conditions on the mechanical properties and cellular morphology of foamed celluloid parts has been investigated. A first design of experiment (DOE) was employed to isolate important factors of the process and formulations on key material properties. A second and smaller factorial plan was carried out to shade more light on the effects of two important factors, as identified in the initial DOE, on tensile mechanical properties. The plasticizer (camphor) content was found to be the most crucial factor affecting tensile mechanical properties and foam morphology.

4.2 Introduction

Celluloid is a legacy material, made of cellulose nitrate plasticized by camphor, that is no longer widely used in industry, especially after being replaced in the manufacture of table tennis balls in the last decade (Inaba et al., 2017). Celluloid is known as a flammable thermoplastic (Young et al., 2010), which makes it an appealing choice for some specialized applications. Porous combustible material for combustible casings or caseless ammunitions is common in the armament industry

(Yang et al., 2017), where such containers are manufactured by felt-molding, winding, impregnation of resin in felted combustible fibers. The materials for these applications include nitrocellulose (NC) as energetic ingredient (Yang et al., 2017). Foamed celluloid has been developed for military purposes due to its high burning rate, thermoplastic nature, and excellent mechanical and barrier properties (Young et al., 2010). Furthermore, foamed celluloid parts can be produced from low cost materials and generate low amounts of residue while burning (Young et al., 2010). With novel gun systems who do not rely on metallic cartridge casings for holding the propellant, it is very important that all of the propelling charge and its casing are completely burnt (Carlucci and Jacobson, 2014). These characteristics make celluloid a proper material for propellant charge combustible casings (Young et al., 2010). Several techniques allow the manufacture of foamed parts from thermoplastic materials, but extrusion or injection molding have the disadvantage of creating inhomogeneous structures with skins of non-foamed polymer at the surface of the material (Baur et al., 2019). Previous studies on foamed gun propellants showed the importance of the porous structure on the burning behavior of the material (Li et al., 2014). Foams manufactured from beads have similar properties as extruded foams of the same density, but the bead foaming process allows the manufacture of more complex geometries with high dimensional accuracy (Raps et al., 2015). Even though beads foaming technologies have been developed for various types of polymers and applications (Raps et al., 2015), very little information is available about beads foamed celluloid. The mechanical properties of foams are known to be linked to their cellular structure (Klempner et al., 2004). This study is aimed at developing heuristics to better control the bead foaming process of celluloid by manipulating factors such as plasticizer (camphor) content, type of nitrocellulose used, and physical blowing agent sorption conditions. The tensile properties and morphology of the resulting foams are selected as process performance indicators.

The investigation is conducted by molding specimens prepared from different celluloid bead formulations using an indirect steam heated mold. Moreover, two different sources for the nitrocellulose feedstock are compared to ensure that the nitrocellulose from either provider can be used for this application. The materials provided by the two suppliers were found to differ in their degrees of nitration, with nitrogen contents of 11.16% and 11.73%. The difference between them was seen as an opportunity to study the effect of feedstock variability on the process.

4.3 Experimental

4.3.1 Materials

Bead formulations were manufactured using nitrocellulose feedstocks (11.16% Nitrogen (N), M_n (number average molar mass) = 59 kg.mol⁻¹, PDI (Polydispersity Index) = 3.44; and 11.73% N, M_n = 55 kg.mol⁻¹, PDI = 3.36) from two different manufacturers. Four celluloid samples were manufactured (Table 4) using the solvent-assisted propellant extrusion process (Davenas, 1992). NCs was received water wet and was dehydrated using a hydraulic press to replace water with ethanol. The ethanol wet NC was placed in a sigma blade mixer to be broken up before adding camphor (plasticizer), Safoam FPN3 (nucleating and foaming agent) and Akardite II (stabilizer). An ethanol/water mixture was added to the mix to reduce the viscosity of the celluloid dough. The raw material was mixed at a temperature of 323 K for no less than an hour. The mixer was let to cool to room temperature overnight. The next day, a light vacuum was pulled and the material was mixed until the homogeneous mass breaks down into aggregates. The celluloid aggregates were inserted in a press equipped with eight perforations cylindrical dies with a diameter of $8 \cdot 10^{-4}$ m. Pressure was applied on the celluloid dough to extrude it into strands. The strands were collected and cut using a rotary cutter, previously adjusted to obtain a length to diameter ratio equals to one ($L/D = 1$). Celluloid beads were manually stirred until non-sticky to the touch, and placed in conductive trays of in thin layer to avoid clumping. The trays were stored at 308 K for two weeks until the total volatile was measured to be below 1% wt using gas chromatography and Karl-Fisher titration. Beads samples prepared with the 11.16% nitrogen content nitrocellulose were of a less pronounced yellow color than the beads formulated with the 11.73% nitrogen content. (Figure 9)

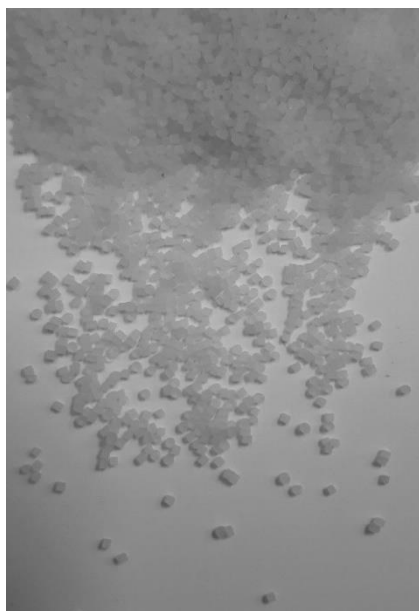


Figure 9 : Celluloid beads used for steam molding (11.16% nitrogen content Nc; 23.75%wt camphor)

Tableau 4 : Sample formulations; ^aA : nitrogen content = 11.73%; ^bB : nitrogen content = 11.16%

Sample Number	NC	NC content (%wt)	Camphor content (%wt)	Safoam FPN3 (%wt)	Akardite II (%wt)
1	A ^a	71.25	23.75	4.00	1.00
2	A ^a	66.50	28.50	4.00	1.00
3	B ^b	71.25	23.75	4.00	1.00
4	B ^b	66.50	28.50	4.00	1.00

Glass transition temperatures were measured for the four formulations of celluloid. (Q2000, TA Instrument, open aluminum crucibles, $10 \cdot 10^{-3}$ g of raw material)

4.3.2 Design of experiment

Mechanical and foam properties collected were analyzed with a fractional design of experiment (2^{3-1}). Input variables were the degree of nitration of nitrocellulose, camphor concentration, and soaking conditions. Output variables were Young's modulus, stress at break, cell density and the cell diameter distribution. Cell diameter distribution was defined as the ratio of the mean cell diameter in volume (D_v) upon the mean cell diameter in number (D_n). Cell stands for any cavity in the foamed material, defined as a void surrounded by walls of celluloid. Tests were randomized with two testings for each set of input variable of the fractional design.

Tensile data have been collected following ASTM D638 protocols (ASTM International, 2014) with the sample extension calculated from traverse travel distance of the jaws. Cell density and cell diameter distribution were studied by scanning electron microscopy (Hitachi, TM3030). For each set of testing conditions, two specimens were cryo-fractured using liquid nitrogen. MEB images of the freshly exposed surface were analyzed with ImageJ software to generate foam morphology data. Cell density was determined by manually counting all the cells on two 1mm x 1mm areas of the surface for each sample. A mean cell density has been calculated for each sample based on these two areas. For each sample, D_n and D_v were calculated out of a total of 100 cell diameter measurements. Cells have been considered spherical. The measured diameter for a cell is the biggest diameter of the cell cross section exposed by cryofracture.

4.3.3 Foaming process

Beads were soaked in CO_2 under two sets of conditions. The first set were soaked under a constant low pressure of CO_2 at low temperature for 120 hours, while the second set were soaked at a higher value of CO_2 pressure, at room temperature for only one hour. The sorption times were adjusted so that both set of soaking conditions lead to an identical CO_2 concentration. The exact values of soaking conditions cannot be disclosed due to commercial proprietary information. All beads reached a mass gain of about 3.5% wt \pm 0.3% in CO_2 as shown in Table 5. The molding process was completed on a volumetric basis by filling the entirety of the mold cavity, and accordingly each sample mass varied as a result of the bulk density of the celluloid beads used.

Tableau 5 :CO₂ mass gain of raw materials in percentage; ^aA : nitrogen content = 11.73%; ^bB : nitrogen content = 11.16%

	23.75 %wt camphor							
	NC	Soaking conditions (P / Temp)	N C	Soaking conditions (P / Temp)	NC	Soaking conditions (P / Temp)	NC	Soaking conditions (P / Temp)
	A ^a	High / High	B ^b	Low / Low	A ^a	Low / Low	B ^b	High / High
CO ₂ mass gain (% wt)	3.6		3.6		3.7		3.4	
	28.50 %wt camphor							
	NC	Soaking conditions (P / Temp)	N C	Soaking conditions (P / Temp)	NC	Soaking conditions (P / Temp)	NC	Soaking conditions (P / Temp)
	A ^a	High / High	B ^b	Low / Low	A ^a	Low / Low	B ^b	High / High
CO ₂ mass gain (% wt)	3.2		3.7		3.7		3.3	

Type-1 ASTM D-638 5.10^{-3} m thick tensile testing specimens (Figure 10) were prepared in a two-cavities mold under indirect steam heating. Two vapor streams, one flowing above and one below the cavities in the lengthwise direction of the specimen were used to heat the mold (Figure 11) during the foaming process. A water inlet and a steam inlet were located at one end of the mold, while a single outlet for steam and water was found on the opposite end. The mold was designed to compact the beads while closing it.

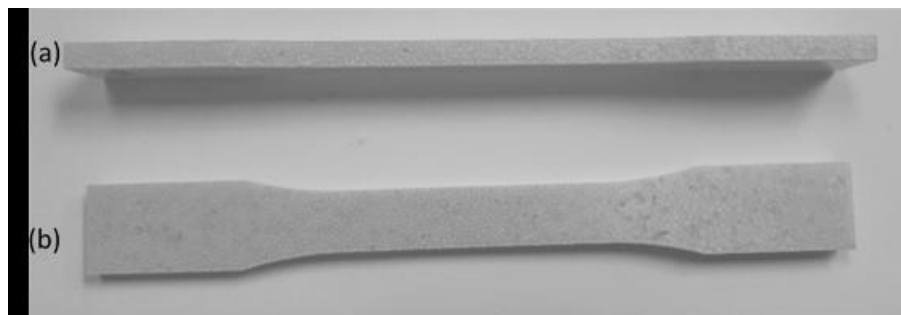


Figure 10 : Tensile testing specimens; side view (a) and front view (b)

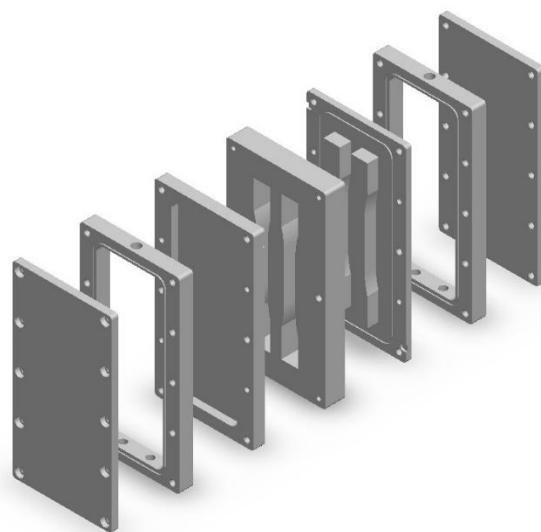


Figure 11 : Mold expanded view in 3D

A typical steam-chest molding process was carried out in five steps (Raps et al., 2015). The first step consisted in filling the mold. Then the mold was closed. During the third step, saturated steam (413 K, 0.2 MPa) was fed to the mold steam cavities so that the steam inlet temperature reaches equilibrium within 45 to 60 seconds. After reaching equilibrium conditions at the fluid inlet, the molding time was extended by an additional 2 minutes. In the next step, cooling water (293 K, 0.1 MPa inlet pressure) was streamed into the mold steam cavities for at least 3 minutes, typically until the mold temperature reached 20°C. The last step consisted in unmolding the part. This set of parameters was found through preliminary tests to obtain good specimens within minimal molding time. Specimens produced this way were suitable for testing when the beads were fully consolidated, with none separating from the specimen during manipulation, and when no darker colored areas, indicating a possible thermal degradation of celluloid, were visible.

4.4 Results and discussion

4.4.1 Design of experiment

The four celluloid materials tested have Young's modulus between 948 MPa and 660 MPa and stresses at break between 3.84 MPa and 8.89 MPa, according to the composition considered. Cell density and cell diameter distribution also vary in function of the raw material used. The values of Young modulus, stress at break, cell density and cell distribution in function of soaking conditions, camphor content and type of NC are presented in (Table 6). These values have been used for the statistical analysis. In the following design of experiment analysis, an important input parameter is defined as a parameter with a non-neglectable effect on the considered output parameter. The statistical significance level is 0.05, so there is 5% chance to reject the null hypothesis when it is true. A parameter is described as significant when there is a 95% chance that the link observed between two parameters of the design of experiment exists for all celluloid samples.

Tableau 6 : Fractionnal 2^{3-1} design of experiment; ^aA nitrogen content = 11.73%; ^bB : nitrogen content = 11.16%

Iteration	Input variable			Output variable			
	CO ₂ Soaking conditions <i>Pressure / Temperature</i>	NC ^a	Camphor weight fraction in mixture <i>%wt</i>	Young's Modulus <i>MPa</i>	Stress at break <i>MPa</i>	Cell density <i>m⁻⁶</i>	Cell diameter distribution
2	Low / Low	A ^a	28.50	693	6.33	154	3.83
2	High / High	B ^a	28.50	661	8.89	162	4.06
1	Low / Low	B ^a	23.75	899	3.84	220	4.21
2	High / High	A ^a	23.75	948	7.21	1442	6.16
1	High / High	B ^a	28.50	660	8.63	148	2.87
1	Low / Low	A ^a	28.50	684	8.30	72	3.47
1	High / High	A ^a	23.75	937	7.13	902	6.19
2	Low / Low	B ^a	23.75	885	4.19	239	5.12

4.4.2 Mechanical properties

Variance analysis of the tensile mechanical properties results identifies the soaking conditions as significant ($p > 0.05$) but not important on the Young's modulus of specimens formed under different conditions. The hypothesis that the Young's modulus depends on the type of nitrocellulose is not confirmed by the variance analysis ($p < 0.05$). The type of nitrocellulose used in the formulation of the celluloid is a significant factor, but not important factor on the Young's

modulus. The influence of plasticizer concentration on Young's modulus is also confirmed by the variance analysis. The variance analysis of the stress at break confirms that it depends on the soaking conditions. This factor is significant and important on stress at break. The stress at break is not found to depend on the source of NC ($p>0.05$), ruling out the effect of a slight variation in degree of nitration on specimen tensile strength. Finally, stress at break is also confirmed to significantly depends on the camphor concentration. Camphor concentration an important factor considering its effect on stress at break.

The linear regression model determination coefficients (R^2) are 0.998 for Young's Modulus's analysis and 0.922 for stresses at break analysis meaning that respectively 99.8% and 92.2% of the variance found on these output variables is explained by this regression model.

Given that the NC is not important on the stress at break, this factor can be confounded with others to bring an additional degree of freedom, thus allowing for a comparison between sorption modes using the tensile mechanical properties data. Specimens made from beads containing 28.50%wt camphor and soaked in CO₂ at High pressure and room temperature conditions (H-H) show an average stress at break 19.8% higher than that of samples obtained from beads soaked in CO₂ at Low pressure and low temperature (L-L). At a 23.75%wt camphor content, the H-H soaked beads produced samples having an average stress at break 78.6% higher than the one measured on coupons made from L-L soaked beads.

In this design of experiments, the effects of interaction between factors are confounded with main factor effects. Another design of experiment to study interactions between input factors would be needed to obtain this information not available from the current statistical model.

Tableau 7 :Mechanical properties of specimens soaked at L-L conditions; ^aA : nitrogen content = 11.73%; ^bB : nitrogen content = 11.16%

Iteration	Input variable			Output variable	
	CO ₂ soaking conditions	NC	Camphor content	Young's Modulus	Stress at break
	<i>Pressure / Temperature</i>		<i>%wt</i>	<i>MPa</i>	<i>MPa</i>
1	Low / Low	A ^a	23.75	837	5.72
2	Low / Low	A ^a	23.75	831	5.56
1	Low / Low	A ^a	28.50	684	8.30
2	Low / Low	A ^a	28.50	693	6.33
1	Low / Low	B ^a	23.75	899	3.84
2	Low / Low	B ^a	23.75	885	4.19
1	Low / Low	B ^a	28.50	684	10.31

2	Low / Low	B ^a	28.50	680	8.55
---	-----------	----------------	-------	-----	------

Another full factorial design of experiment was performed with tensile data obtained with L-L soaked specimens (Table 7). This design allows to check if an interaction between the NC and the camphor content have an impact on Young's modulus and stress at break.

The variance analysis of Young's modulus of these data confirms that camphor content has an important impact on Young's modulus. NC is a significant variable, but its impact on Young's modulus is neglectable compared to the impact of camphor content. The analysis also presents the interaction between NC type and camphor as significant. However, according to the sum of squares of the variance analysis, the interaction is responsible for 3% of the variation of Young's modulus, so the effect of this interaction can be neglected compared to the contribution of camphor content. The coefficient of determination of the linear regression model is 0.998 for the Young's modulus, and the residues follow a normal distribution. The model describes properly the link between input variable and Young's modulus.

The variance analysis of stress at break also reveals the importance of camphor content on stress at break. NC type is still not significant, but the interaction between NC type and camphor content appears as significant. The interaction between those variables is responsible of 20% of the variation of the stress at break, according to the sum of squares of the variance analysis. The coefficient of determination of the linear regression model for the stress at break is 0.901 and the residues are matching a normal distribution.

4.4.3 Foam morphology

Hypothesis that the cell density depends on soaking conditions, and that the cell density depends on the NC used in the formulation are confirmed by the variance analysis. The variance of analysis also indicates that the cell density depends on camphor content. The regression model used explains 91.1% of the variation of cell density ($R^2 = 0.911$).

Hypothesis that cell diameter distribution depends on soaking conditions and the NC used in the formulation are rejected by the variance analysis. Soaking conditions and NC appear as two non-significant parameters (p factor equals respectively 0.16 and 0.09). The hypothesis that cell diameter distribution depends on camphor content is confirmed by the variance analysis. Camphor

content is an important parameter considering cell diameter distribution. The regression model used here explains 88.6% of the variation of cell diameter distribution ($R^2 = 0.886$).

According to the residual analysis, the model is more adjusted to the values of cell diameter distribution than to the values of cell densities. Moreover, variations of cell diameter distribution in function of NC and soaking conditions are observable (Table 8), even if those variables are not significant according to the statistical analysis of this design of experiments.

Tableau 8 :Cell density and cell diameter distribution; ^aA : nitrogen content = 11.73%; ^bB : nitrogen content = 11.16%

	23.75 %wt camphor content				28.50 %wt camphor content			
	N C	Soaking conditions	NC	Soaking conditions	NC	Soaking conditions	NC	Soaking conditions
	A _a	H-H	B ^a	L-L	A ^a	L-L	B ^a	H-H
Mean cell density (m ⁻⁶)		1172		229		113		155
Mean cell diameter distribution		6.18		4.67		3.65		3.47

The foam morphology of specimen is noticeable on surfaces exposed by cryofracture. (Figures 12 and 13) Beads are polyhedrally shaped with a foamed core composed of closed cells and celluloid walls joined by a skin of celluloid. A partial cohesion between bead occurred where bead surfaces are no longer distinguishable from one another. On specimens with 28.50 %wt camphor, some gaps between beads proves that beads are not fully fused with each other. Specimen with 23.75 %wt camphor preferentially fractured at the interface of beads rather than through them (Figures 12 and 13). The same kind of surface fracture occurs with the tensile tested specimens. Bead cohesion in polystyrene foams have an important effect on resulting mechanical properties: specimen fracture occurs preferentially at the surface of polystyrene beads at low cohesion levels, and through the beads' cores at higher cohesion level. Foam density and molecular weight are known to influence bead cohesion. For higher densities, a lower degree of cohesion is achieved due to smaller contact area between molecules at the junction of two beads (Rossacci and

Shivkumar, 2003). 23.75% wt camphor beads have a lower degree of cohesion and a higher density than 28.50% wt camphor beads. (Table 9, Figure 13).

One parameter investigated in this study was the effect of the plasticizer content on the morphology. A higher camphor content should normally lead to a larger cell diameter because of an increased glass transition temperature inducing a higher difference between glass transition and process temperatures (Li et al., 2014). Foamed specimens are composed of spherical and polyhydal cells (Figure 13). According to cell diameter measurements based on SEM imaging, for a same D_n of 0.579 mm, D_v of 23.75% wt camphor specimens are between 0.094mm and 0.138mm, and D_v of 28.50% wt camphor specimens are between 0.143mm and 0.202mm. Hence, a higher plasticizer content induces a wider distribution of cell sizes.

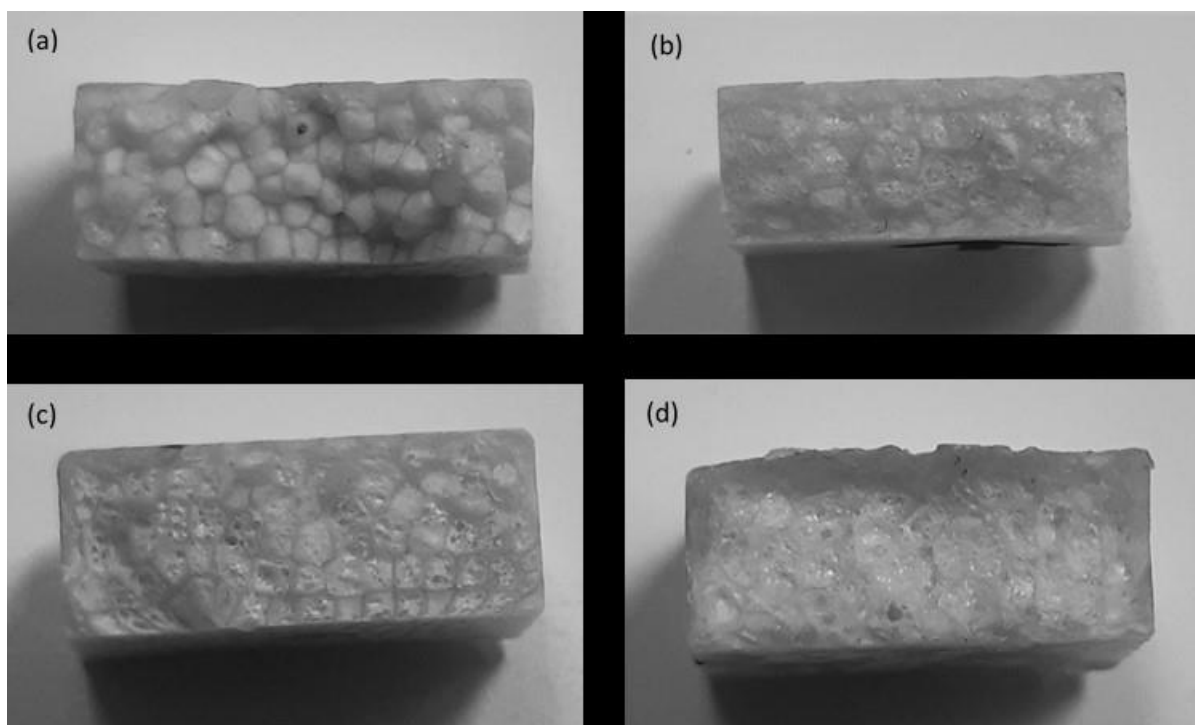


Figure 12 : Surfaces exposed by cryofracture of samples; (a) 11.16%N NC, 23.75% wt camphor ; (b) 11.16%N NC, 28.50% wt camphor ; (c) 11.73%N NC, 23.75% wt camphor ; (d) 11.73% NC, 28.50% wt camphor

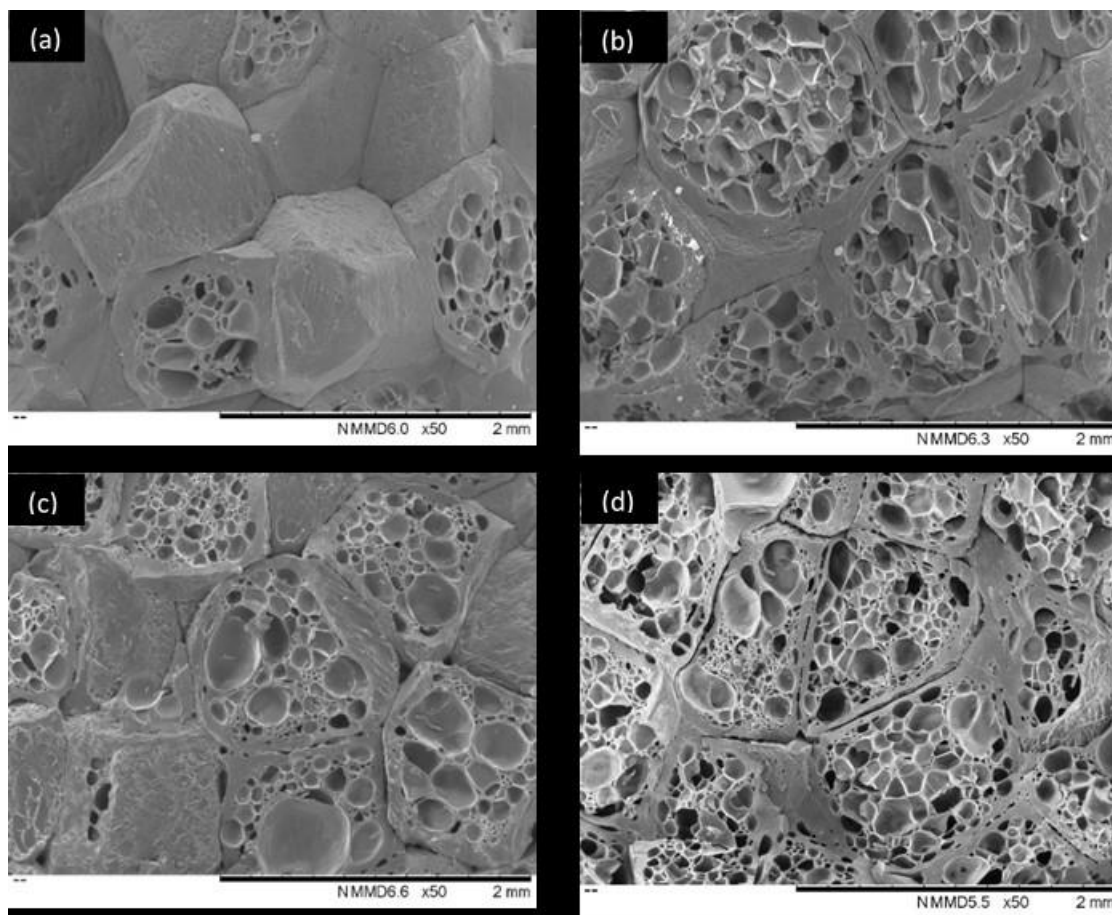


Figure 13 : SEM images of cryofractured surfaces (a) 11.16%N NC, 23.75%wt camphor ; (b) 11.16%N NC, 28.50%wt camphor ; (c) 11.73%N NC, 23.75%wt camphor ; (d) 11.73%N NC, 28.50%wt camphor

Tableau 9 : Average beads bulk densities and foamed part densities; ^aA : nitrogen content = 11.73%; ^bB : nitrogen content = 11.16%

	23.75 %wt camphor		28.50 %wt camphor	
	NC			
	A ^a	B ^b	A ^a	B ^b
Raw material bulk densities (10 ⁻³ kg.m ⁻³)	0.79	0.77	0.72	0.73
Mean part density (10 ⁻³ kg.m ⁻³)	0.79	0.77	0.71	0.73

Specimens densities are between $0.71.10^{-3} \text{ kg.m}^{-3}$ and $0.82.10^{-3} \text{ kg.m}^{-3}$ and can be assumed to match those of the bulk density of beads used. (Table 9) The bulk density depends on nitrocellulose and camphor content. (Table 9)

The whole design of experiments required two batches of raw materials for each composition to be completed. The variation of bulk densities between the two batches of identical composition is on average 4%. This variation might be explained by static electricity between beads while measuring bulk densities, and by the production process of beads. The beads extrusion is difficult to adapt to small geometries which create process variability.

4.4.4 Molding temperature

Tableau 10 : Glass transition temperature of raw materials; ^aA : nitrogen content = 11.73%; ^bB : nitrogen content = 11.16%

	23.75 %wt camphor		28.50 %wt camphor	
	NC			
	A ^a	B ^b	A ^a	B ^b
Glass transition temperature (K)	382.8	386.6	373.0	372.7

For a similar plasticizer content, glass transition temperature of the two compositions made with different nitrocellulose are not significantly different according to DSC analysis (Table 10). Glass transition temperature values are significantly different for a same cellulose nitrate declined in two camphor contents.

In expanded polypropylene (EPP) foams, temperature and molding time influences tensile strength: non-melted crystals induce a bad cohesion between beads and a lower tensile strength (Gensel et al., 2017). Thick parts can also present different bead cohesion between the surface and the core (Rossacci and Shivkumar, 2003; Zhai and Park, 2011).

Given that the molding temperature is 413 K, the mean difference between glass transition temperature and molding temperature for the 23.75%wt camphor beads (28.3 K) is 30 % smaller than the difference between T_g and molding temperature of 28.50%wt camphor beads (40.2 K).

Camphor is known as a suitable plasticizer for cellulose nitrate, and a higher rate of plasticizer improve the plastic processability (Wypych, 2017, a), by reducing glass transition temperature (Wypych, 2017, b). In expanded beads molding, process temperature has to be higher than material glass transition temperature, considering that the foaming occurs during the glass transition phase of the material (Salvo et al., 2014). To compare with PS bead foaming, with a glass transition temperature of raw material of about 363 -373 K (Brydson, 1999) higher cell-growth have been noticed at high molding temperature due to higher gas diffusivity, lower viscosity and lower relaxation time. These results were observed with molding temperatures between 413 K and 473 K for expanded polystyrene (EPS) (Wong et al., 2007). Other tests with a higher molding temperature may increase the processability and lead to higher cell diameter by increasing the difference between glass transition and molding temperature (Li et al., 2014). Increasing molding temperature of 23.75% wt camphor specimen could improve processability, bead cohesion and cell-growth.

4.5 Conclusions

Polymer foaming technology is being increasingly used for several combinations of polymers and applications. Among the processes to manufacture polymer foam goods, expanded polystyrene beads foaming is a common process in the packaging industry. An expanded celluloid beads foaming process is in development for combustible casings applications, and this motivated the need for a better understanding of the material properties as a function of processing conditions. A set of celluloid batches using cellulose nitrate of two nitrogen contents at two camphor concentrations were evaluated. The source of the nitrocellulose had not a statistically important impact on Young's modulus. Using nitrocellulose from both of providers is possible considering only Young's modulus's values. This choice will depend on the requirements for the application considered. Camphor content is an important factor towards Young's modulus, stress at break and foam morphology. The interaction between NC type and camphor content has a significant effect on stress at break. CO₂ soaking conditions is an important factor for the stress at break of the tensile tested specimens. Thus, stress at break values obtained with different soaking conditions and camphor content allow to adapt to requirements, by selecting the more suitable processing conditions. A study of the interaction between camphor concentration and soaking conditions would give more information on the difference observed in the average stresses at break. The

soaking conditions selection will also depend on plant technical limitation. Variation in structural data of the foams, not explained by the statistical model applied in this work, is also an opportunity for further studies.

4.6 References and notes

ASTM International, D638-14, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, 2014

Baur, E., Osswald, T.A., Rudolph, N., “Foaming”, in *Plastics Handbook – The Ressource for Plastics Engineers*. (5th Ed) Hanser, Munich, p. 254-256 (2019)

Brydson, J., “16.4 Properties and structure of polystyrene”, in *Plastics Materials*. (7th Ed), Elsevier, p.433 (1999)

Carlucci, D.E., Jacobson, S.S., “Ammunition design practice”, in *Ballistics Theory and Design of Guns and Ammunition*. (2nd Ed), Taylor and Francis, Boca Raton, p.109-160 (2014)

Davenas, A., “3.2.1.6 Extrusion”, in *Solid Rocket Propulsion Technology*. Avon, p.379 (1992)

Gensel, J., Pawelski, C., Altstädt, V., “Welding quality in polymer bead foams : Ans in-situ SEM study”, *AIP Conference Proceedings*, 1914, (2017) DOI : 10.1063/1.5016721

Inaba, Y., Tamaki, S., Ikebukuro, H., Yamada, K., Ozaki, H., Yoshida, K., “Effect of Changing Table Tennis Ball Material from Celluloid to Plastic on the Post-Collision Ball Trajectory”, *Journal of Human Kinetics*, 55, 29-38 (2017) DOI : 10.1515/hukin-2017-0004

Klempner, D., Aseeva, R.M., Sendijarevic, V., “Chapter 3 : Cellular structures and properties of foamed polymer”, in *Handbook of polymeric foams and foam technology*. (2nd Ed), Hanser, Munich, p. 33-38 (2004)

Li, Y., Yang, W., Ying, S., “The effects of porous structure on the burning characteristics of foamed NC-based gun propellants”, *Propellants, Explosives, pyrotechnics*. 39, 852-858 (2014), DOI : 10.1002/prop.201400022

Raps, D., Hossieny, N., Park, C.B., Altstädt, V., “Past and present developments in polymer bead foams and bead foaming technology”, *Polymer*. 56, 5-19 (2015), DOI : 10.1016/j.polymer.2014.10.078

Rossacci, J., Shivkumar, S., “Bead fusion in polystyrene foams”, *Journal of Material Science*. 38. 201-206 (2003), DOI : 10.1023/A:1021180608531

Salvo, L., Martin, G., Suard, M., Marmottant, A., Dendievel, R., Blandin, J.J., “Processing and structures of solids foams”, *Comptes Rendus physique*. 15, 662-673 (2014), DOI : 10.1016/j.crhy.2014.10.006

Wong, A., Leung, S.N., Li, G.Y.G., Park, C.B., “Role of Processing Temperature in Polystyrene and Polycarbonate Foaming with Carbon Dioxide”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 46, 7107-7116 (2007), DOI : 10.1021/ie070551z

a – Wypych, G., “11. Plasticizers use and selection for specific polymer”, in *Handbook of plasticizers*. (3rd Ed), ChemTec Publishing, Toronto, p. 333 (2017)

b – Wypych, G., “10.9 Influence of plasticizers on the glass transition temperature of polymers”, in *Handbook of plasticizers*. (3rd Ed), ChemTec Publishing, Toronto, p. 333 (2017)

Yang, W.T., Yang, J.X., Zhang, Y., Ying, S., “A comparative study of combustible cartridge case materials”, *Defence Technology*. 13, 127-130 (2017), DOI : 10.1016/j.dt.2017.02.003

Young, M.W., Gogos, C.G., Faridi, N., Zhu, L., Bonnet, P., Shimm, H., Caravaca, E., Palk, J., Conti, D., Elalem, M., Shen, F., U.S. Patent 8 597 444 (2010)

Zhai, W., Park, C.B., “The Mechanism of Skin Layer Formation within EPP product Prepared by steam Chest Molding and Its effect in Inter-Beas Bonding Across EPP Products”, in 69th Annual Technical Conference of the Society of Plastics engineers 2011 : (ANTEC 2011) : Boston, Massachusetts, USA. (2011)

CHAPITRE 5 RESULTATS ET ANALYSE SUPPLEMENTAIRE

5.1 Propriétés mécaniques en traction

Le module d'Young permet d'avoir un point de comparaison immédiat avec d'autres thermoplastiques.[38, 39] La contrainte à la rupture est également une propriété intéressante dans l'optique de produire des contenants à poudre propulsive.

5.2 Structure de mousse

L'étude de la structure de mousse a été principalement basée sur la densité de cellule et la distribution des diamètres de cellules. Le ratio du diamètre moyen en volume sur le diamètre moyen en nombre permet d'évaluer la dispersité des diamètres de cellules et de les comparer entre les échantillons. [54]

Les images des matériaux moussés présentent des informations supplémentaires qui ne sont pas étudiées spécifiquement dans le plan d'expérience. Tous les échantillons présentent des structures majoritairement à cellules fermées. Cependant quelques cellules communiquent parfois entre elles.

La fusion entre les billes semble moins bonne sur les échantillons de billes ayant un pourcentage de camphre de 23.75% massique. Les éprouvettes de traction de ce type de billes présentent une rupture préférentielle aux interfaces de billes plutôt qu'au travers. Ce même phénomène est observé sur les éprouvettes cassée à froid après immersion dans de l'azote liquide.

Il semble que des zones non moussées persistent en périphérie des billes, créant une structure avec un cœur de bille moussé entouré d'une peau non moussée.

5.3 Densité des éprouvettes

D'après la densité moyenne des éprouvettes de chaque essai, le matériau moussé à la même densité finale que la densité en vrac des billes, quel que soit la composition de ces dernières.(Tableau 11)

Tableau 11 : Densité des éprouvettes et densités en vrac

Composition des billes	Conditions de sorption	Densité en vrac des billes (g/mL)	Densité moyenne des éprouvettes (g/mL)
NC 11.76% Azote 28.50%wt camphre	100 PSI / 4°C	0.72	0.71
NC 11.73% Azote, 23.75%wt camphre	100 PSI / 4°C	0.77	0.77
NC 11.73% Azote ,23.75%wt camphre	300 PSI / 20°C	0.82	0.82
NC 11.16% Azote, 28.5%wt camphre	300 PSI / 20°C	0.74	0.74

5.4 Analyse statistique des résultats

L'analyse statistique est basée sur l'hypothèse que les valeurs de sorties suivent une distribution normale.[55] Or, les graphiques de répartitions des résidus sur une échelle de probabilité gaussienne indiquent que les valeurs de module d'Young et de distribution de diamètres des cellules suivent bien une distribution normale. Cependant, ce n'est pas le cas pour les valeurs de contrainte à la rupture et de densité de cellules.

5.4.1 Module d'Young

Tableau 12 : Tableau de synthèse d'analyse de la variance du module d'Young

Facteur	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne quadratique	Erreur Standard	F	p
Mode de sorption (conditions de sorption)	263.7	1	263.7	4.880239	5.536	0.078271
Nitrocellulose (NC)	3039.3	1	3039.3	4.880239	63.805	0.001332
Concentration de camphre (%massique)	117804.2	1	117804.2	4.880239	2473.139	0.000001
Erreur	190.5	4	47.6			
Total des sommes des carrés	121297.7	7				

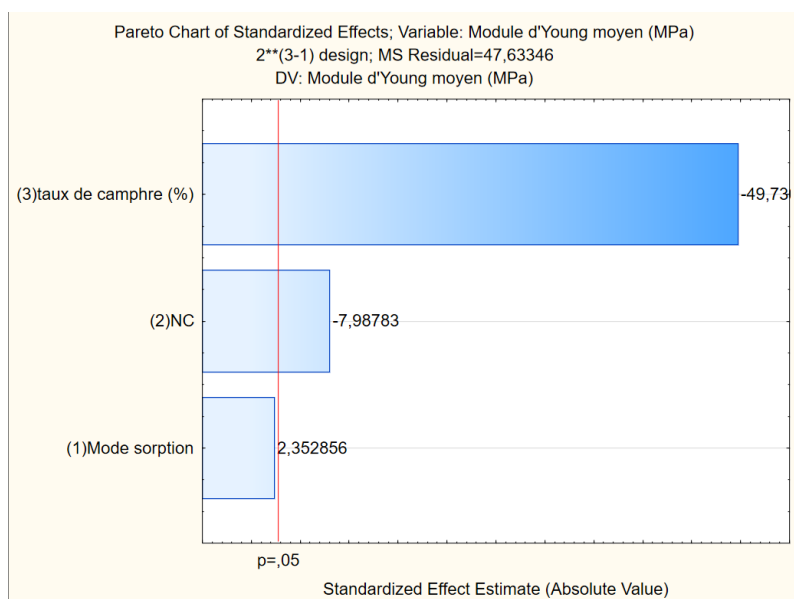


Figure 14 : Graphique de Pareto de la réponse du Module d'Young

L'analyse de la variance du module d'Young montre que le taux de camphre et la nitrocellulose sont des facteurs significatifs ($p < 0.05$). Il y a donc une probabilité de 95% que la relation observée entre ces facteurs et le module d'Young au sein des échantillons du plan d'expérience existe pour toutes les pièces en celluloid produite de cette façon (Tableau 12, Figure 14).

Le graphique de la réponse sur une échelle demi-normale permet d'identifier le taux de camphre comme étant le facteur le plus important influant le module d'Young (Figure 15). D'après les valeurs des sommes des carrés, la concentration massique de camphre est responsable de 97% de la variation du module d'Young. Ce pourcentage est obtenu par le calcul du ratio de la somme des carrés des valeurs de la concentration massique de camphre sur le total des sommes des carrés. De la même façon on peut conclure que la nitrocellulose n'est responsable que de 3% de la variation du module d'Young.

Le facteur p du mode de sorption est supérieur au seuil de signification, le présent modèle ne permet donc pas de conclure quant à un lien entre le mode de sorption et le module d'Young.

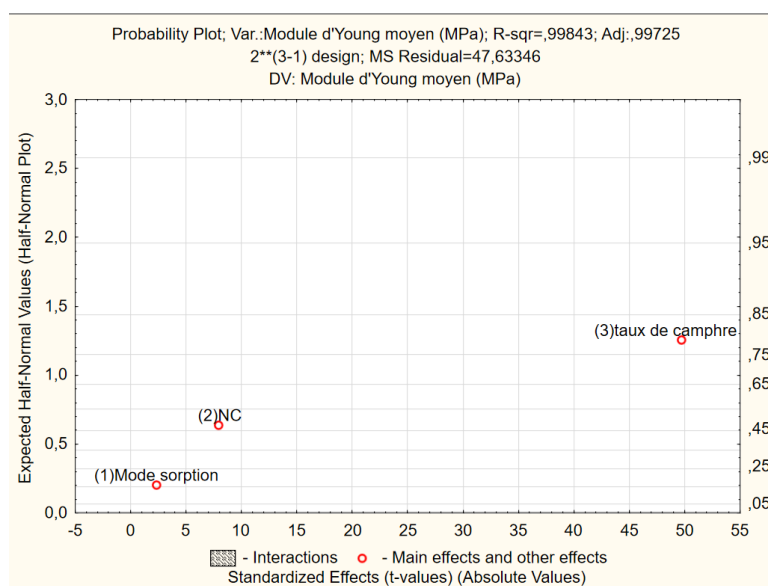


Figure 15 : Graphique de la réponse du module d'Young sur une échelle demi-normale

Le coefficient de détermination du modèle de régression est de 0.998. De plus, la représentation graphique de répartition des résidus sur une échelle de probabilité gaussienne permet de conclure que les données de module d'Young respectent l'hypothèse de base du modèle selon laquelle les

données suivent la loi normale. Les conclusions à propos du module d'Young sont donc correctes, le modèle décrit adéquatement les raisons de la variation du module d'Young.

Le deuxième plan d'expérience (2^2) ne prenant en compte que la nitrocellulose et la concentration de camphre permet de mettre en lumière une interaction significative sur le module d'Young entre la nitrocellulose et le camphre. Cependant, cette interaction n'est responsable que de 3% de la variation du module d'Young, et est donc négligeable. Le coefficient de détermination du modèle de régression linéaire pour le module d'Young est dans ce cas de 0.998, et les valeurs de résidus suivent une distribution normale.

5.4.2 Contrainte à la rupture

Tableau 13 : Tableau de synthèse de l'analyse de la variance de la contrainte à la rupture

Facteur	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne quadratique	Erreur Standard	F	p
Mode de sorption (conditions de sorption)	10.57540	1	10.57540	0.504879	20.74399	0.010382
Nitrocellulose (NC)	1.46376	1	1.46376	0.504879	2.87121	0.165425
Concentration de camphre (%massique)	11.95116	1	11.95116	0.504879	23.44259	0.008389
Erreur	2.03922	4	0.50981			
Total des sommes des carrés	26.02954	7				

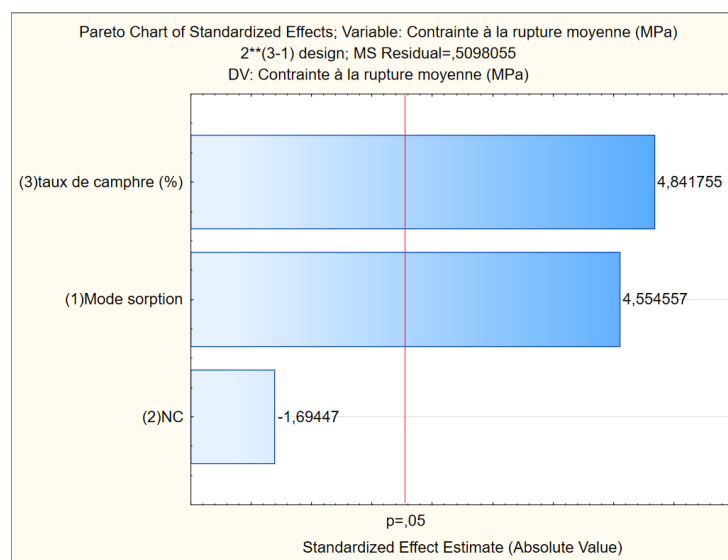


Figure 16 : Graphique de Pareto de la réponse pour la contrainte à la rupture

L'analyse de la variance ainsi que le graphique de Pareto des effets montrent que le taux de camphre et le mode de sorption sont des facteurs significatifs, avec un facteur $p < 0.05$. Il y a donc une probabilité de 95% que la relation observée entre ces facteurs et la contrainte à la rupture au sein des échantillons du plan d'expérience existe pour toutes les pièces en celluloïd produite de cette façon (Tableau 13, Figure16).

Le graphique de la réponse présente la concentration massique de camphre et le mode de sorption comme des facteurs importants si l'on considère la contrainte à la rupture (Figure 17). D'après les valeurs des sommes des carrés, la concentration massique de camphre est responsable de 46% de la variation de la contrainte à la rupture. Les conditions de sorption sont responsables de 41% de la variation de la contrainte à la rupture.

Le facteur p de la nitrocellulose est supérieur au seuil de signification, le présent modèle ne permet donc pas de conclure quant à un lien entre la nitrocellulose et la contrainte à la rupture.

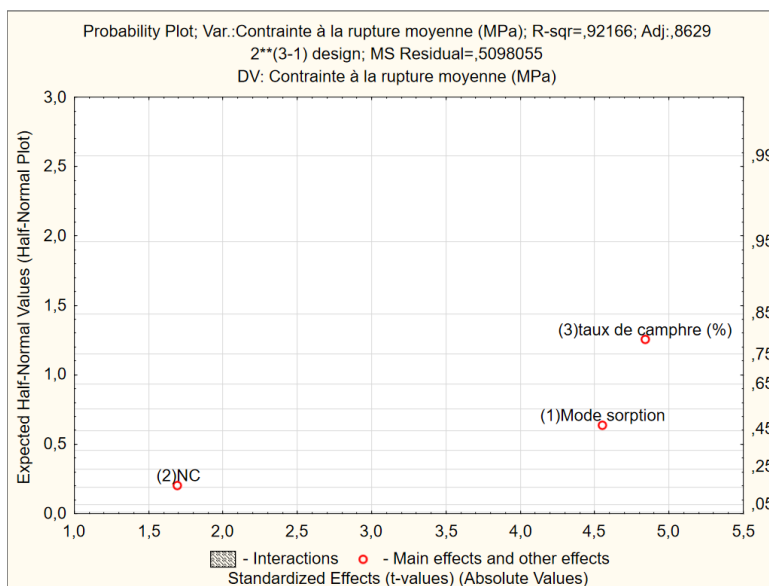


Figure 17 : Graphique de la réponse de la contrainte à la rupture sur une échelle demi-normale

Le coefficient de détermination du modèle de régression est de 0.922. De plus, la représentation graphique de répartition des résidus sur une échelle de probabilité gaussienne ne permet pas de conclure que les données de contrainte à la rupture respectent l'hypothèse de base du modèle selon laquelle les données suivent la loi normale. Les conclusions à propos de la contrainte à la rupture sont donc moins fiables que celles concernant le module d'Young, le modèle ne décrit pas adéquatement la réponse.

Le deuxième plan d'expérience (2^2) ne prenant en compte que la nitrocellulose et la concentration de camphre permet de mettre en lumière que l'interaction entre la nitrocellulose et le camphre est responsable de 20% de la variation de la contrainte à la rupture. Le coefficient de détermination du modèle de régression linéaire pour le module d'Young est dans ce cas de 0.901, et les valeurs de résidus suivent une distribution normale.

5.4.3 Densité surfacique de cellules

Tableau 14 : Tableau de synthèse de l'analyse de la variance de la densité surfacique de cellules

Facteur	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne quadratique	Erreur standard	F	p

Mode de sorption (conditions de sorption)	484620	1	484620.1	136.6750	12.97159	0.022726
Nitrocellulose (NC)	405450	1	405450.1	136.6750	10.85248	0.030094
Concentration de camphre (%massique)	642411	1	642411.1	136.6750	17.19510	0.014299
Erreur	149440	4	37360.1			
Total des sommes des carrés	1681922	7				

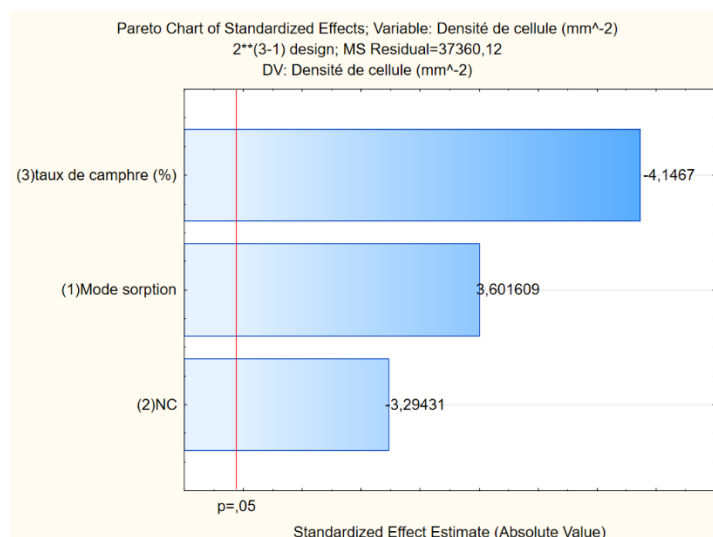


Figure 18 : Graphique de Pareto des effets de la densité de cellules

L'analyse de la variance de la densité surfacique ainsi que le graphique de Pareto des effets montrent que les trois facteurs sont significatifs, avec un facteur $p < 0.05$. Il y a donc une probabilité de 95% que la relation observée entre ces facteurs et la densité de cellule au sein des échantillons du plan d'expérience existe pour toutes les pièces en celluloid produite de cette façon (Tableau 14, Figure 18).

Le graphique de la réponse présente la concentration de camphre comme étant le facteur le plus important (Figure 19). D'après les valeurs des sommes des carrés, les conditions de sorption, la nitrocellulose et la concentration de camphre sont responsables respectivement de 29%, 24% et 38% de la variation de la densité de cellule.

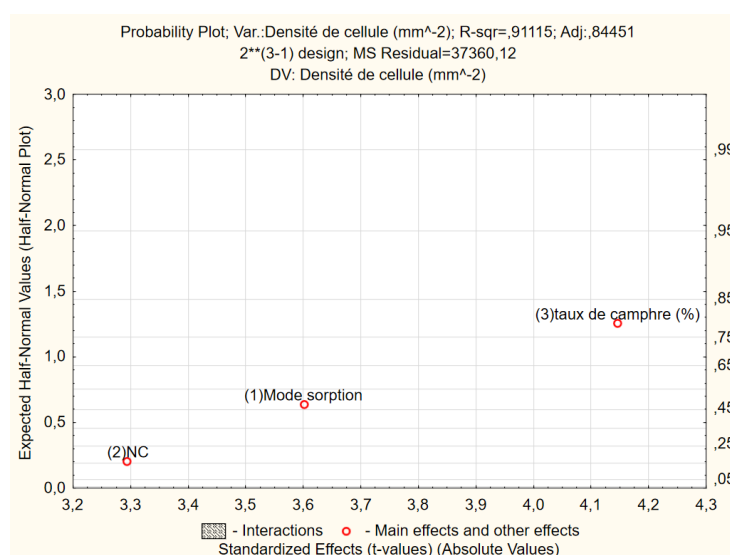


Figure 19 : Graphique de la réponse de la densité de cellules sur une échelle demi-normale

Le coefficient de détermination du modèle de régression est de 0.911. De plus, la représentation graphique de répartition des résidus sur une échelle de probabilité gaussienne ne permet pas de conclure que les données de contrainte à la rupture respectent l'hypothèse de base du modèle selon laquelle les données suivent la loi normale. Les conclusions à propos de la contrainte à la rupture

sont donc moins fiables que celles concernant le module d'Young, le modèle ne décrivant pas adéquatement la réponse.

5.4.4 Distribution des diamètres de cellules

Tableau 15 : Tableau de synthèse de l'analyse de la variance de la distribution des diamètres de cellules

Facteur	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne quadratique	Erreur standard	F	p
Mode de sorption (conditions de sorption)	0.87781	1	0.877813	0.385252	2.95722	0.160615
Nitrocellulose (NC)	1.43651	1	1.436513	0.385252	4.83939	0.092667
Concentration de camphre (%massique)	6.93781	1	6.937813	0.385252	23.37243	0.008434
Erreur	1.18735	4	0.296838			
Total des sommes des carrés	10.43949	7				

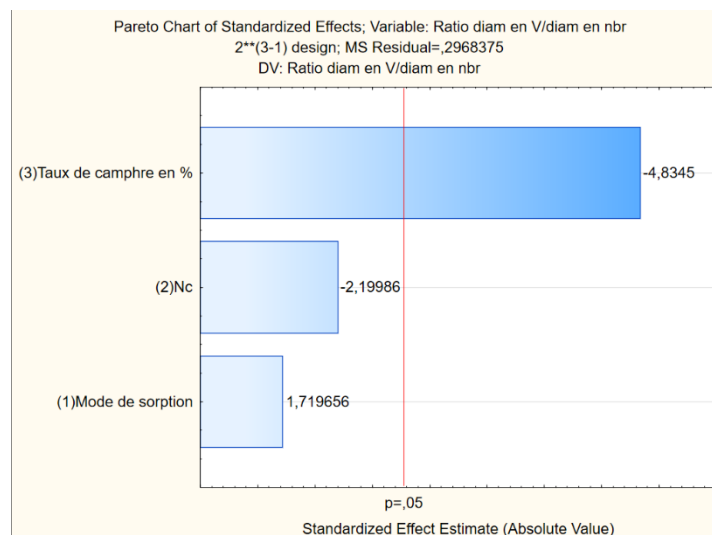


Figure 20 : Graphique de Pareto des effets de la distribution des diamètres de cellules

L'analyse de la variance ainsi que le graphique de Pareto des effets montrent que la concentration de camphre est le seul facteur significatif, avec un facteur $p < 0.05$. Il y a donc une probabilité de 95% que la relation observée entre la concentration de camphre et la distribution des diamètres de cellules au sein des échantillons du plan d'expérience existe pour toutes les pièces en celluloïd produite de cette façon (Tableau 15, Figure 20).

Le graphique de la réponse présente la concentration de camphre comme un facteur important (Figure 21). D'après les valeurs des sommes des carrés, la concentration de camphre est responsable de 66% de la variation de la distribution des diamètres de cellules.

Les facteurs p de la nitrocellulose et des conditions de sorption sont supérieur au seuil de signification, le présent modèle ne permet donc pas de conclure quant à un lien entre ces facteurs et la distribution des diamètres de cellules.

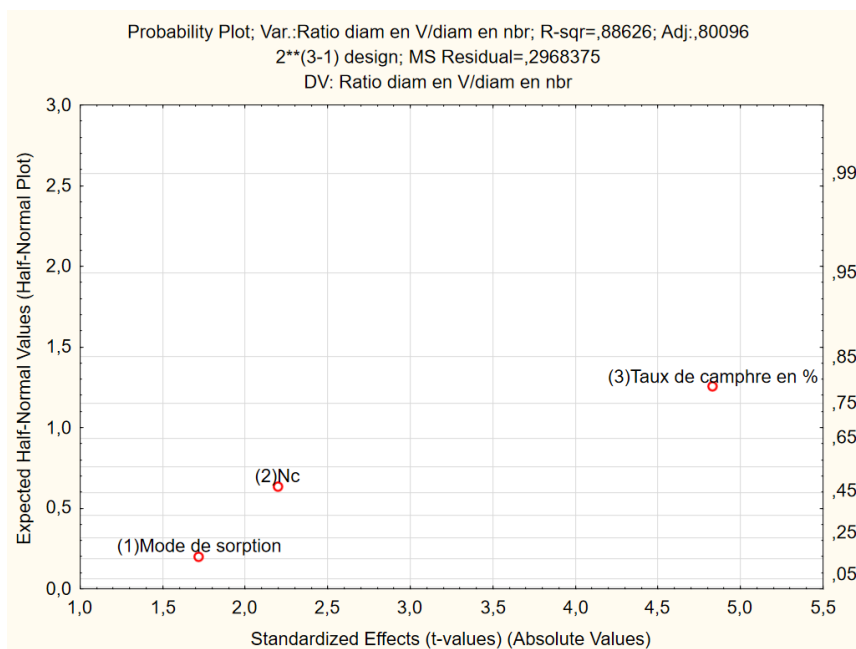


Figure 21 : Graphique de la réponse de la distribution des diamètres de cellules sur une échelle demi-normale.

Le coefficient de détermination du modèle de régression est de 0.886. De plus, la représentation graphique de répartition des résidus sur une échelle de probabilité gaussienne permet de conclure que les données de distribution des diamètres de cellules respectent l'hypothèse de base du modèle selon laquelle les données suivent la loi normale. Les conclusions à propos de la distribution des diamètres de cellules sont donc correctes, le modèle décrivant adéquatement la réponse.

CHAPITRE 6 DISCUSSION GÉNÉRALE

6.1 Paramètres de moulage

Les paramètres de moulage choisis ont été fixés après une optimisation permettant de rejoindre les critères de qualités des éprouvettes déterminés initialement. Ces critères comprennent une fusion des billes telle que ces dernières ne peuvent pas être séparées manuellement; ainsi que la possibilité de démouler l'éprouvette sans la déformer ou la détériorer. La couleur de l'éprouvette fait également partie des critères de qualité. Les éprouvettes attendues ne devaient pas présenter une couleur différente des billes utilisées pour éliminer une suspicion de décomposition du matériau. Une optimisation plus poussée des paramètres de mise en œuvre serait nécessaire pour tenter de réduire la température de chauffe et le temps de cycle, pour des raisons économiques vis-à-vis d'une potentielle utilisation industrielle. De plus, la fusion entre les billes des éprouvettes avec 23.75% massique de camphre est moins étendue que celle des éprouvettes avec 28.50% massique de camphre. Une fraction plus élevée de plastifiant diminue la température de transition vitreuse. La différence entre la température de moulage et la température de transition vitreuse des éprouvettes avec 28.50% massique de camphre a donc été plus élevée que lors du moulage des éprouvettes avec 23.75% massique de camphre. Des essais avec une température de moulage plus élevée pour les éprouvettes à 23.75% massique de camphre pourraient être envisagées pour créer la même différence de température. Une nouvelle étude des propriétés mécaniques et de la structure de mousse permettrait de juger de l'impact de cette différence de température.

Une étude de l'impact de la température et du temps de moulage sur les propriétés mécaniques et sur la structure de mousse aurait amené des informations pertinentes aidant à la compréhension du procédé. Cependant, le temps de stabilisation de la température et de la pression du montage lors d'un changement de température ne permettait pas de modifier cette dernière à chaque moulage. Le temps nécessaire à la réalisation des essais aurait rendu le plan d'expérience non réalisable dans le temps imparti, ou bien les essais n'auraient pas été randomisés. La randomisation des essais est cependant primordiale pour neutraliser le plus possible l'effet des variables non contrôlées.

6.2 Plan d'expérience et analyse statistique

Le modèle de régression linéaire utilisé pour l'analyse des résultats du plan d'expérience montre un manque d'ajustement aux valeurs de contrainte à la rupture et de densité surfacique de cellules, de part ces coefficients de régression et son analyse de résidus.

La distribution aléatoire des essais du plan d'expérience n'est pas totale, étant donné que les contraintes techniques pour la réalisation des moulages ne permettaient pas d'alterner les moulages de billes ayant eu différentes conditions de sorption. Dans un cas idéal, les essais avec des conditions de sorption à 100PSI/4°C et 300PSI/20°C auraient dû être randomisés et donc effectués dans un ordre aléatoire. Les éprouvettes de chaque ensemble de conditions de sorption ont été faites à la suite, du fait de l'impossibilité de placer les deux montages de sorption près du dispositif de moulage en même temps.

Il est possible de conclure que les nitrocelluloses utilisées pour la formulation des celluloïds n'ont pas une grande influence sur le module d'Young du produit final. Le type de nitrocellulose utilisée semble être responsable de 24% de la variation de la densité de cellule, mais le manque d'ajustement du modèle de régression à ces valeurs nécessiterait une correction du modèle, avant de conclure définitivement sur l'impact de la nitrocellulose sur la densité de cellule. L'impact de la nitrocellulose sur la contrainte à la rupture et la distribution des diamètres de cellules n'est pas démontré par cette analyse. Si l'on considère uniquement le module d'Young, les deux nitrocelluloses sont substituables pour une application industrielle.

L'analyse statistique fait également ressortir que le taux de camphre est un facteur ayant une influence sur le module d'Young, la contrainte à la rupture, la densité de cellules et la distribution des diamètres de cellules. Un taux de camphre plus élevé entraîne un module d'Young plus faible, une contrainte à la rupture plus élevée et une distribution de diamètres de cellules plus étroite. Il est également observable que la fusion entre les billes est moins étendue pour une faible fraction massique de camphre. La fraction massique de camphre entrant dans la formulation du celluloïd peut donc être adaptée aux besoins en rapport avec ces caractéristiques.

Les conditions de température et de pression de sorption des billes semblent avoir un impact sur la contrainte à la rupture, qui sera plus élevée pour des conditions de 300 PSI / 20°C. Les conditions de sorption semblent également avoir un impact sur la densité de cellules, mais le manque d'ajustement du modèle de régression aux valeurs de ces paramètres nécessiterait une nouvelle

étude statistique avec une correction de cet ajustement pour confirmer l'ampleur de cet impact. Les deux ensembles de conditions de sorption ne donnent pas les mêmes valeurs de contrainte à la rupture et de densité de cellules, un compromis devra peut-être être fait entre les valeurs idéales de ces paramètres et les possibilités d'installations industrielles.

Le plan d'expérience utilisé a l'inconvénient de ne pas étudier les effets des interactions entre facteurs sur les caractéristiques de la mousse. Une étude de ces effets serait bénéfique pour mieux appréhender les effets des facteurs sur le matériau moussé final.

6.3 Remplissage du moule

La technique de remplissage du moule utilisée pour cette étude, dite de compression, est connue pour générer une inhomogénéité dans la pièce finale. Les surfaces utilisées pour l'étude de la structure de mousse via des images prise en microscopie électronique à balayage ont été choisies de façon à correspondre à des zones représentatives. Les zones des éprouvettes présentant un aspect de surface différent par rapport aux autres éprouvettes ont été écartées pour l'étude de la mousse. Des essais avec des pourcentages de remplissage inférieur à 100% permettrait d'obtenir des pièces de densités plus faibles, mais la technique de remplissage du moule nécessite pour cela d'être modifiée pour ne pas créer de zones incomplètes du fait d'un manque local de matière. De plus, la surface de contact est un paramètre important pour une bonne fusion entre les billes. Le pourcentage de remplissage plus faible ne doit pas compromettre la fusion entre les billes en diminuant la surface de contact entre les billes.

6.4 Fusion des billes

L'étude des images de la structure de mousse suggère des zones de fusion incomplète entre les billes. Ceci suggère que la température de moulage ou le profil de température pendant le procédé de moulage n'est pas optimal; ou que la surface de contact entre les billes n'est pas suffisante. Une modification de ces paramètres ou des essais avec des billes ayant un ratio L/D différent seraient des pistes d'études complémentaires. L'utilisation d'un système de vibration adapté au montage permettrait d'optimiser cette surface de contact ainsi que d'assurer l'homogénéité de la pièce finale. Les paramètres utilisés pour cette étude ne sont peut-être pas les paramètres optimaux pour toutes les compositions de billes au niveau de la fusion des billes.

6.5 Sorption au CO₂

Les deux ensembles de conditions de sorption ont été déterminés de façon à viser un gain massique de 3.5% de CO₂. Des légères différences de taux de sorption sont cependant présents suivant la composition des billes utilisées. Ces différences peuvent être dues à la méthode expérimentale, les taux de sorption étant déduit par pesée des échantillons. Un taux de plastifiant plus élevé peut engendrer une solubilité plus élevée du CO₂ dans le matériel, comme il a déjà été observé dans du polystyrène avec différent taux de limonène, saturé avec du CO₂. [48] De plus, l'étude de l'influence du taux de sorption avec des gains massiques en CO₂ différent de 3.5% serait pertinente.

6.6 Densité apparentes des billes et densité des éprouvettes

Il semble que la densité du matériau moussé soit similaire à la densité apparente des billes moulées. Les densités des billes en vrac mesurées avant chaque préparation d'échantillons ne sont pas toujours les mêmes, bien que le lot de matière première considéré n'ait pas changé. Une méthode de mesure de la densité en vrac permettant d'assurer une suppression complète de l'électricité statique permettrait de gagner en précision sur la mesure de la densité. De plus, les expériences ayant été faites sur plusieurs mois, un suivi du taux de solvants résiduels auraient permis d'écarter une éventuelle perte de masse des échantillons en fonction de leur condition de stockage. Enfin, le procédé de production actuel des billes n'étant pas adapté aux brins de faible diamètre, les dimensions des billes souffrent d'une variabilité qui a une influence sur leur densité apparente.

6.7 Tests complémentaires

Une caractérisation des différentes compositions par Choc Charpy ou Impact Izod serait bénéfique pour les qualifier pour une application de contenant de poudre. Des tests de combustion du matériau moussé et de la matière première sous forme de bille compléterait également la caractérisation. Les températures de décompositions seraient des informations utiles pour l'optimisation du procédé. Des tests de dureté de surface donnerait des informations sur les conditions de manutention et de stockage des futures pièces.

CHAPITRE 7 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Actuellement, la littérature scientifique concernant les mousses solides de celluloïd est restreinte, et les résultats obtenus par cette étude apportent des informations supplémentaires sur leurs propriétés. La caractérisation mécanique à l'aide du module d'Young et de la contrainte à la rupture permettent de connaître l'ordre de grandeur de ces valeurs pour une mousse celluloïd dont la structure du mousse est connue.

De plus, l'obtention de mousse celluloïd par moulage vapeur de billes est une technologie en développement dont les particularités sont encore peu connues. Les essais réalisés dans le cadre de cette étude permettent de documenter des paramètres de moulage vapeur de mousse celluloïd ayant permis l'obtention de pièces.

GD-OTS dispose également à l'heure actuelle d'information sur l'importance de la nitrocellulose utilisée, de la fraction massique de camphre et des conditions de sorption sur les propriétés du produit final. Les deux nitrocelluloses dont dispose GD-OTS sont substituables pour ce procédé dans les conditions testées en considérant uniquement le module d'Young. Concernant les autres paramètres de l'étude, GD-OTS devra considérer leurs variations en fonction de la nitrocellulose pour choisir l'une ou l'autre des matières premières. Les deux matières premières provenant de deux fournisseurs différents, cette information représente un intérêt économique quant à l'approvisionnement de la matière première. La variation des données de sortie en fonction du taux de camphre permet d'adapter la formulation du celluloïd en fonction des propriétés souhaitées. La présente étude a également mis en évidence l'impact de l'interaction entre la nitrocellulose utilisée et le taux de camphre sur la contrainte à la rupture. Enfin, les deux ensembles de conditions de sorption nécessitent des installations industrielles différentes. Aux vues des résultats de cette étude, il sera possible de choisir l'un ou l'autre des ensembles de conditions en connaissant l'impact de ce dernier sur le produit final.

Enfin, cette étude ouvre la voie à des travaux complémentaires, notamment concernant des potentielles interactions entre les facteurs pouvant faire varier la réponse. Une étude de l'impact des conditions de température et de temps de moulage sur les propriétés mécaniques et structurales de la mousse apportera de plus amples connaissances à propos du procédé. Une optimisation des paramètres du procédé en vue d'une industrialisation serait également bénéfique dans une optique de réduction des coûts de production futurs.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. G. Speight, "Part 2 : Manufacture of chemicals, cellulose," dans *Chemical Process and Design Handbook*, New York, USA, UNITED STATES: McGraw-Hill Professional Publishing, 2002, p. 152.
- [2] J. G. Speight, "Part 2 : Manufacture of chemicals, cellulose nitrate," dans *Chemical Process and Design Handbook*, New York, USA, UNITED STATES: McGraw-Hill Professional Publishing, 2002, p. 154.
- [3] J. A. Brydson, "22.2.1 Cellulose Nitrate," dans *Plastics Materials (7th Edition)*: Elsevier, 1993, p. 616-621.
- [4] "Cellulose 2D skeletal," éd: Wikimedia commons, 2007.
- [5] M. Fontaville et Y. Gnanou, "Chapitre 14 : polymères naturels et polymères artificiels " dans *Chimie et physico-chimie des polymères*, Paris: Dunod, 2002, p. 445.
- [6] "Nitrocellulose 2D skeletal," éd: Wikimedia commons 2016.
- [7] R. K. Meyer, J. Homburg, A., "Propellant," dans *Explosives*, 7^e éd., W. Wiley, Édité., 2015, p. 266.
- [8] M. H. Z. Keshavarz, N. Seyedsadjadi, S.A., "Validation of improved simple method for prediction of activation energy of the thermal decomposition of energetic compounds," n°. 114, p. 497-510, 2013.
- [9] V. B. Yang, T. Ren, W. Z., "Burning-Rate Prediction of Double-Base-Conclusions " dans *Solid Propellant Chemistry, Combustion and Motor Interior Ballistics*: Mechanical Engineering-CIME, 2000, p. 533-546.
- [10] J. L. Meikle, "Celluloid : From imitation to innovation," dans *American Plastic : A Cultural History*: Rutgers University Press, 1995, p. 10-30.
- [11] E. Lokensgard, "Historical introduction to plastics," dans *Industrial Plastics, Theory and Applications*, 6th éd.: Nelson Education 2016, p. 5-7.
- [12] T. M. Klapötke, "2.3 Propellant charges " dans *Chemistry of high-energy materials*, 2^e éd.: De Gruyter, 2012.
- [13] J. A. V. Reglero Ruiz, M., "Polymères allégés en injection," vol. TIB147DUO, n°. am3344, 2016. [En ligne]. Disponible: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/procedes-d-injection-des-thermoplastiques-42151210/polymeres-alleges-en-injection-am3344/>
- [14] K. Hans-Henning, "Mousses et plastiques allégés " dans *Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques* Lausanne Presses polytechniques et universitaires romandes, 2001, p. 160-162.
- [15] D. H. Raps, N. et al. , "Past and present developments in polymer bead foams and bead foaming technology," vol. 56, p. 5-19, 2015.
- [16] J. A. Wilson, "Nitrocellulose film and process of making the same ", 1920.
- [17] Z. Gou *et al.*, "Cellulose Acetate Table Tennis Ball and Processes for Making ", 2014.

- [18] M.-W. C. Young, G. Gogos, Niloufar, Faridi, "Foamed celluloid combustible material " United States n^o., 2010.
- [19] Y. J.-x. Wei-tao, Yang. et Z. S.-j. Yu-cheng, Ying., "A comparative study of combustible cartridge case materials," vol. 13, n^o. 3, p. 127-130, 2017.
- [20] D. E. J. Carlucci, S.S., "Ammunition design practice," dans *Theory and design of guns and ammunition*, C. Press, Édit. Boca Raton: Taylor and Francis Group, 2018, p. 109-160.
- [21] G. B. Manelis, "Nitroesters " dans *Thermal decomposition and combustion of explosives and propellants*, 1^e éd., London Taylor and Francis, 2003.
- [22] K. I. Katoh, S., O. Y. et e. al., "Effect of industrial water components on thermal stability of nitrocellulose," n^o. 99, p. 159-164, 2010.
- [23] Y. W. Ding, R. Ying, S., "In-line Rheological Behaviors of Gun Propellant Sbstitute Assisted with Supercritical CO2 in Extrusion Processing," vol. 42, n^o. 3, p. 247-252, 2016.
- [24] D.Klempner et V.Sendjarevic, "Chapter 7 : polystyrene and structural foams " dans *Handbook of polymeric foams and foam technology*, 2^e éd., Munich,: Hanser, 2004, p. 190.
- [25] L. J. Gibson et M. F. Ashby, "Chapter 1 : Introduction," dans *Cellular solids : structure and properties*, Toronto: Pergamon Press, 1988, p. 1.
- [26] L. Salvo *et al.*, "Processing and structures of solids foams _ Comptes Rendus Physique," vol. 15, p. 662-673, 2014.
- [27] "Closed cell metal foam with large cell size," éd: Wikimedia commons, 2005.
- [28] "polymeric open cell foam ", éd: Wikimedia commons 2014.
- [29] T. A. B. Osswald, E.Brinkmann, S.Oberbach, K.Schmachtenberg, E. , "Foaming," dans *International plastics handbook, The ressourcefor plastics engineers*, 4^e éd.: Hamser Publishers, 2006.
- [30] J. W. S. L. Lee, R.E.Wnag, J. et al., "Study of the foaming mechanisms associated with gas counter pressure and mold opening using the pressure profiles " vol. 167, p. 105-119, 2017.
- [31] D.Klempner et V.Sendjarevic, "Chapter 1 : Introduction " dans *Handbook of polymeric foams and foam technology*, 2^e éd., Munich,: Hanser, 2004, p. 1-4.
- [32] M. Biron, "Matériaux alvéolaires : mousses, expansés, allégés," dans *Transformation des matières plastiques*, Dunod, Édit. Paris, 1936, p. 252-258.
- [33] J. Brydson, "7.8 Blowing agent " dans *Plastics Materials* 7^e éd., 1999, p. 150.
- [34] M. T. Emani, M.R.Vlachopoulos, J., "Bubble nucleation in nonpressurized polymer foaming systems," vol. 54, n^o. 5, 2013.
- [35] R. Liao, W. Yu et C. Zhou, "Rheological control in foaming polymeric materials : I. Amorphous polymers," vol. 51, n^o. 2, p. 568-580, 2010.
- [36] D.Klempner et V.Sendjarevic, "Chapter 3 : Cellular stuctures and properties of foamed polymer," dans *Handbook of polymeric foams and foam technology*, 2^e éd., Munich,: Hanser, 2004, p. 33-38.

- [37] G. Wypych, "7. Foaming efficiency measures" dans *Handbook of foaming and blowing agent* ChemTec Publishing, 2017, p. 79-82.
- [38] R. Brown, "Tensile stress-strain," dans *Handbook of Polymer Testing* i. R. publishing, Édité., 2002.
- [39] M. Kassir, "Stress-Strain Relations " dans *Applied Elasticity and Plasticity*, 1^e éd., Boca Raton CRC Press, 2017.
- [40] D.Brandon et W.D.Kaplan, *Microstructural Characterization of Materials* 2^e éd. Chichester, West Sussex, England: John Wiley & Sons Ltd, 2008.
- [41] G. Wypych, "13. Analytical techniques useful in foaming," dans *Handbook of foaming and blowing agent* ChemTec Publishing, 2017, p. 219-225.
- [42] D.Klempner et V.Sendjarevic, "Chapter 7 : polystyrene and structural foams " dans *Handbook of polymeric foams and foam technology*, 2^e éd., Munich,: Hanser, 2004, p. 195-199.
- [43] L. W. Yuxiang, Y.Sanjiu, Y., "The effects of porous structure on the burning characteristics of foamed NC-Based gun propellants," vol. 39, n^o. 6, p. 852-855, 2014.
- [44] K. K. Kuo et R. S. Vichnevetsky, M. , "Theory of flame front propagation in porous propellant charges under confinement " vol. 11, n^o. 4, p. 444-451, 2013.
- [45] W. L. Yang, Y. et S. Ying, "Burning characteristics of microcellular combustible objects," vol. 10, n^o. 2, p. 106-110, 2014.
- [46] M. Hegger, "Isoler et imperméabiliser," dans *Construire : atlas des matériaux*, Lausanne Presses polytechniques et universitaires romandes, 2009, p. 137.
- [47] N. Mills, "Bead foam microstructure and processing," dans *Polymer foam handbook, engineering and biomechanics applications and design guide*: Elsevier, 2007.
- [48] C. R. Gutiérrez, J.F.et al. , "Preparation and characterization of polystyrene foams from limonene solutions," vol. 88, p. 92-104, 2014.
- [49] I. P. Tsivintzelis, C., "Designing issues in polymer foaming with supercritical fluids," vol. 331-332, n^o. 1, 2013.
- [50] C. L.-H. Calles-Arriaga, J. et e. al., "Thermal characterization of microwave assisted foaming of expandable polystyrene," vol. 17, n^o. 1, p. 15-21, 2016.
- [51] F. Z. Niloufar, L.Young, M.W.et al. , "Foamed celluloid process using expandable beads," 2011.
- [52] A. international, "D638-14 Standard Test Method For Tensile Properties of Plastics," éd. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2014, p. 17.
- [53] G. Wypych, "Influence of plasticizers on the glass transition temperature of polymers," dans *Handbook of plasticizers*, 3^e éd.: ChemTec publishing, 2017.
- [54] C. Y. Tropea, A.L. , "9.3 Rheology of suspensions and emulsions " dans *Springer Handbook of experimental fluid mechanics*: Springer Science & Business Media 2007, p. 681.

- [55] A. Jiju, "4.4.6 NPP of residuals," dans *Design of Experiments for Engineers and Scientists*, 2^e éd., Elsevier, Édit., 2014, p. 43.

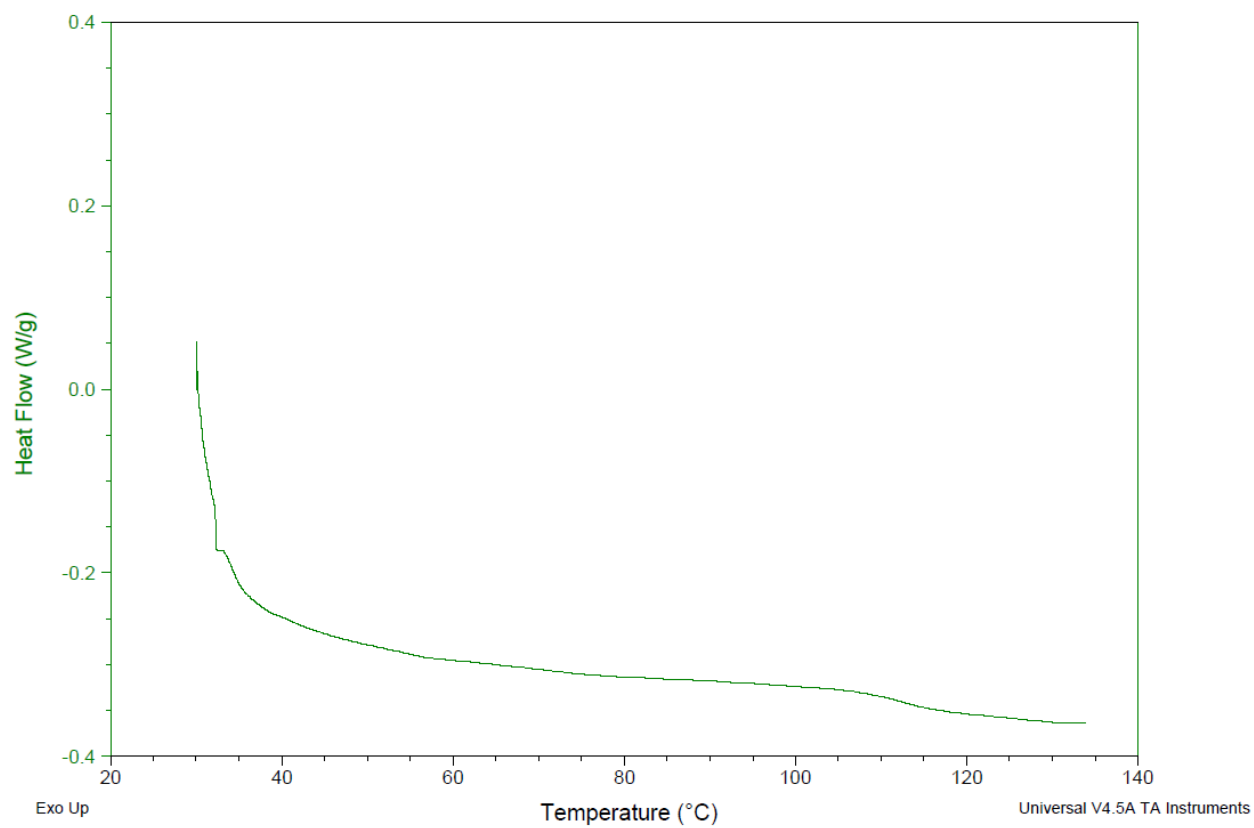
ANNEXE A – COURBES DE DSC

Figure 22 : Courbe de DSC NC 11.16% azote, 23.75% massique de camphre

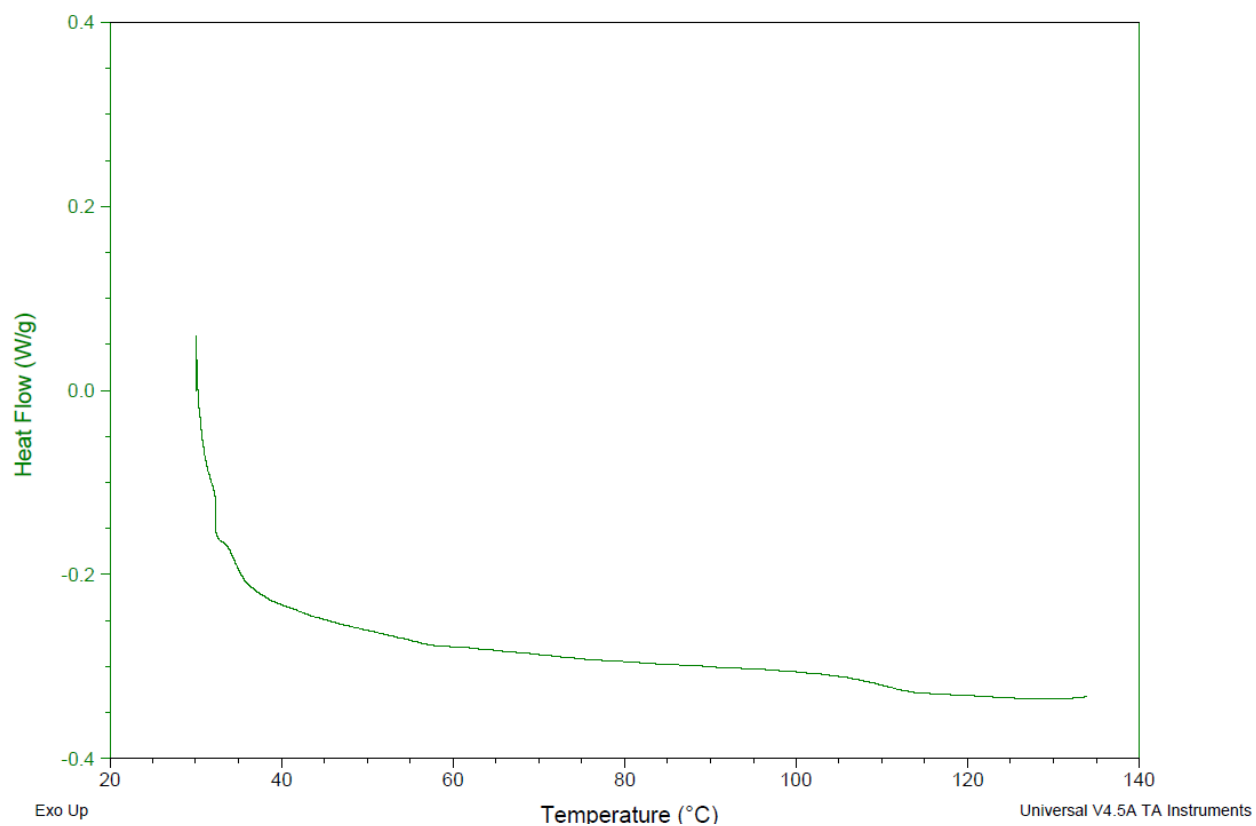


Figure 23 : Courbe de DSC NC 11.73% Azote, 23.75% massique de camphre

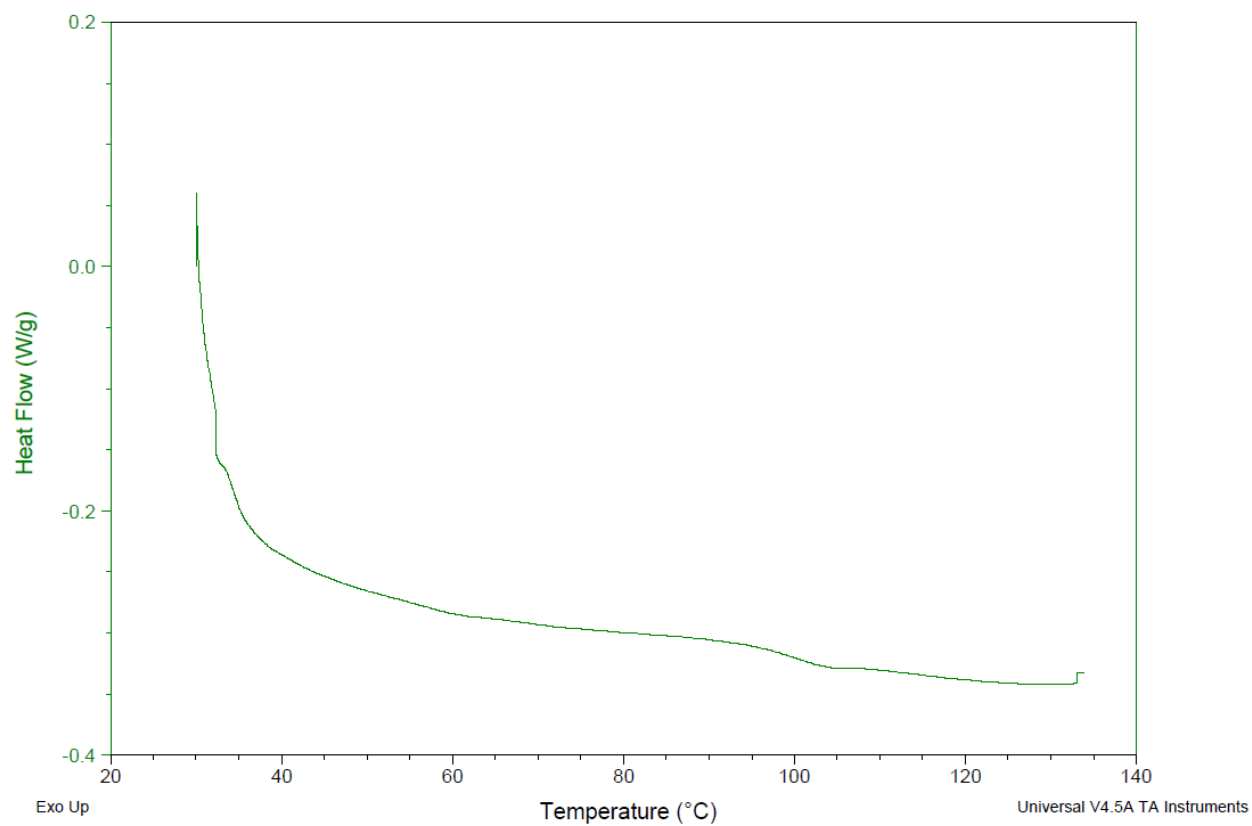


Figure 24 : Courbe de DSC NC 11.73% Azote, 28.50% massique de camphre

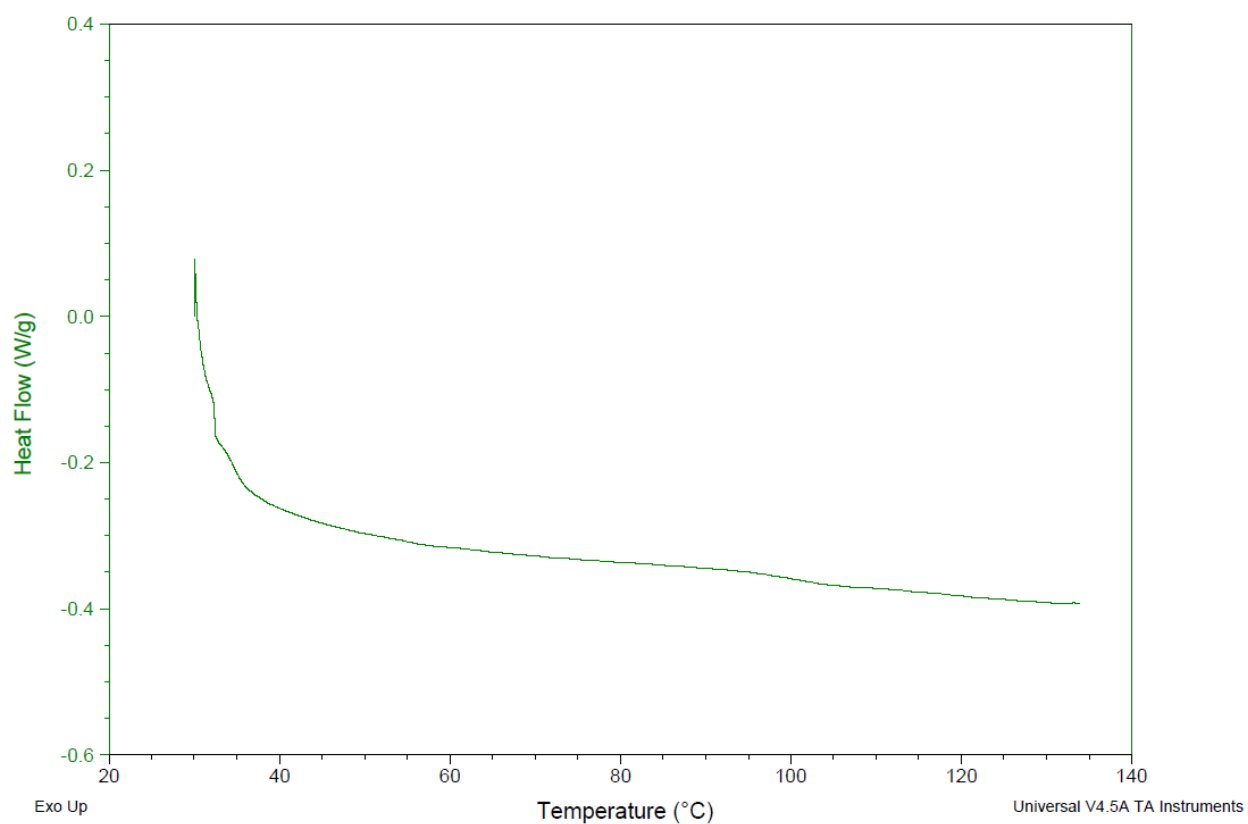


Figure 25 : Courbe de DSC NC 11.16% Azote, 28.50% massique de camphre