

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS -SETIF1

UFAS (ALGERIE)

## MEMOIRE

Présenté à la faculté de Technologie

Département de Génie des procédés

Pour l'obtention du diplôme de

## MAGISTER

Option : Génie des polymères

Par

*Mr : Dris Khalid*

## THEME

*Contribution à l'Amélioration des Propriétés de la Mousse Flexible de Polyuréthane  
« Effet d'Addition d'un Retardateur de Flamme et de Charges Minérales »*

Soutenu le: 28/ 12 / 2014 devant un jury composé de :

Président :	S.Nekkaa	Professeur à Université Sétif -1
Rapporteur :	A.Douibi	Maitre de Conférences à Université Sétif -1
Examineur :	F. Rouabah	Professeur à Université Sétif -1
Examineur :	M.Guessoum	Professeur à Université Sétif -1

*Dédicaces*

*Je dédie ce modeste mémoire à ceux qui ont beaucoup sacrifié de leur temps pour mon bonheur et ma réussite*

*Aux être les plus chers et les plus proches au monde et qui symbolisent le courage et la tendresse, Mes très chers parents, ma Femme, mon petit Enfant Kossai, mon encadreur Dr Douibi et mon professeur Haddaoui que Allah les garde.*

*A toutes les personnes pour lesquelles j'ai une place dans leurs cœurs*

***KHALID***

## REMERCIEMENTS

Je remercie **ALLAH** pour tout ces biens et le courage qu'il m'a donné pour mener bien jusqu'au bout ce travail.

Tout d'abord je tiens à remercier les patrons de la société **ELFETH** ; Mrs. **OULMI Samir** et **Issam** qui m'ont accordé de réaliser des travaux de recherches au sein de leurs unité et fournit des bonnes conditions de travail, ainsi que le responsable de la production Mr. **BENSALIH Rizki** pour ses précieux conseils, ses bonnes orientations, et pour ses précieuses aides, ainsi que tous les travailleurs de l'unité de production Issam, Chlali, Zirbah, Lahsan. Je souhaite exprimer tout le plaisir que j'ai eu à travailler avec l'ensemble des personelles de l'équipe de Production ; je vous remercie tous pour votre accueil chaleureux, l'ambiance amicale et les grands éclats de rire que j'avais trouvé ici.

De tout mon âme et du plus profond de mon cœur je remercie mon encadreur Mr. **Abdelmalek Douibi** pour ses conseils, ses encouragements, sa patience, et à ses consciences dont il a fait foi. Mon encadreur merci de m'avoir accordé ta confiance. Merci pour la liberté que tu m'as laissé pour m'approprier ce sujet de recherche et pour ton soutien en toutes circonstances. Merci aussi surtout pour ta convivialité et ta façon de toujours privilégier les rapports humains.

Je tiens également à remercier les personnes qui ont accepté de juger mon travail :

- Madame **Soraya Nekaa**, professeur de l'Université Ferhat Abbas Sétif pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury,
- Madame **Melia Guessoum** et Monsieur **Farid Roubah**, professeurs de l'Université Sétif-1 pour avoir consenti à examiner ce manuscrit.

Merci à **Fouzi Messai**, **Nour Eldinne Lahsan** pour vos aides techniques et scientifiques. Vous m'avez appris beaucoup et permis d'avancer plus vite et plus loin. **Nour Eldinne**, merci pour ta sympathie, pour ta disponibilité et tes conseils avisés. **Fouzi**, j'apprécie toujours les moments que nous passons ensemble, au labo ou ailleurs.

**Salim Beggar, Said Touahri**, merci pour votre disponibilité. Vous êtes toujours là et trouvez toujours une solution lorsque j'ai besoin de vous ! **Salim**, merci pour ton aide précieuse aussi bien au soutien pour finir cette mémoire ; merci aussi pour l'attention que tu portes aux gens qui t'entourent. Je remercie aussi, pour ta gentillesse et tes encouragements. Merci **Said** pour les voyages (Batna, Sétif), les bons moments en routes, CHAWARMA, et les Prières.

Merci **Oualid Chemcham** d'être toujours là pour des dépannages en tous genres (et parfois aux moments les plus cruciaux), d'être toujours là pour te pencher sur un problème et proposer des solutions, d'être déjà là tôt le matin et encore là quand il n'y a plus personne le soir, en bref d'être toujours quelqu'un sur qui on peut compter.

Meri **Ayah Braykat** pour ta gentillesse, précieuses aides, le temps pour les discussions à coté de la poste et pour tes conseils dangereuse.

Je tiens à remercier Mrs **Achour** et **Ali Toudert** mes Project Engineer à MISWACO pour leurs compréhensions, leurs encouragements, et leurs patiences.

Je tiens à remercier Toufik Hariz, Toutou Docteur, Tarik Bitam, Tarik Zaza, Tarik Silami, Adel Agoun, Mourad Deriche , Rafik Bijoutier, Bijoutier , Rabah Informaticien, Ayoub Gouisse, Moumen Abdelhak, .....

Je voudrais exprimer mes remerciements à tous ceux qui ont contribué à ma formation durant mon parcours et surtout les professeurs du Génie des polymères.

J'adresse mes sincères remerciements à toutes les personnes qui de proche ou de loin ont apporté leur soutien moral et matériel.

Enfin je tiens à remercier l'ensemble de **ma famille** et plus particulièrement mes **parents**, mes frères et mes sœurs qui m'ont toujours soutenu et conforté dans mes choix, ainsi que ma **Femme** qui m'a accompagné, notamment lors de mes première pas. Je sais que j'ai beaucoup de chance d'être si bien entouré par vous; où que vous soyez, vous restez toujours près de moi.

**Khalid.**

## LISTE DES FIGURES

- Figure I.1.** Première étape de réaction de soufflage.
- Figure I.2.** Deuxième étape de réaction de soufflage.
- Figure I.3.** Formation d'une liaison Biuret.
- Figure I.4.** Réaction de gélification ou de réticulation.
- Figure I.5.** La formation d'allophanate.
- Figure I.6.** La réaction d'un isocyanate avec un agent nucléophile.
- Figure I.7.** Formation de carbodiimide.
- Figure I.8.** Structure d'un isocyanurate tri- substitué.
- Figure I.9.** Formation des uréthanes.
- Figure I.10.** Equation de la disparition de l'alcool et de l'isocyanate.
- Figure I.11.** L'effet de catalyse par les fonctions OH de l'alcool et d'autocatalyse par la fonction uréthane (u) formée.
- Figure I.12.** Réaction d'isocyanate avec l'eau.
- Figure I.13.** Formation d'urée disubstituée.
- Figure I.14.** Réaction entre un isocyanate et une amine secondaire.
- Figure I.15.** Réactions des fonctions isocyanate en présence d'eau.
- Figure I.16.** Différentes réactions entre les groupes NCO et OH.
- Figure I.17.** Différents structures de Diphénylméthanediisocyanate (MDI).
- Figure I.18.** Isomères du diisocyanate de toluène (TDI) et le taux de réaction relative des divers groupes isocyanate à température ambiante.
- Figure I.19.** Diagramme de la préparation commerciale du TDI.
- Figure I.20.** Structure de Tétraméthylxylènediisocyanate (TMXDI).
- Figure I.21.** Structure d'isophoronediiisocyanate(IPDI).

**Figure I.22.** Structure dicyclohexylméthane 4,4 diisocyanate(H12MDI).

**Figure I.23.** Polyaddition de l'oxyde de propylène.

**Figure I.24.** Exemple d'une réaction d'estérification d'un acide avec un excès contrôlé de diol.

**Figure I.25.** Formation d'isocyanate-Amine complexe.

**Figure I.26.** Formation des complexes hydrogène-Amine Active.

**Figure I.27.** Activation de polyol par la formation d'un complexe avec le catalyseur à étain.

**Figure I.28.** Le premier mécanisme de réaction entre l'alcoolate d'étain et isocyanate.

**Figure I.29.** Le second mécanisme.

**Figure I.30.** Le troisième mécanisme.

**Figure I.31.** La structure d'un type silicone surfactant utilise dans le procédé de la mousse polyuréthane.

**Figure I.32.** Structure de diéthanolamine.

**Figure I.33.** Vue macroscopique des différents stades de formation de mousse.

**Figure II.1.** Projection de la structure cristallographique de la calcite sur le plan de base (la maille élémentaire est représentée en gras)

**Figure II.2.** Projection de la structure cristallographique de l'aragonite sur le plan de base (la maille élémentaire est représentée en gras)

**Figure II.3.** Projection de la structure cristallographique de la vaterite sur le plan de base (la maille élémentaire est représentée en gras)

**Figure III.1.** Images SEM de nette formulation de mousse de polyuréthane (a) et des échantillons des mousses polyuréthane avec l'argile organique : (b) 0,25 % en poids, (C) 0,50 % en poids et (d) 1% d'argile organique.

**Figure III.2.** Effets de tailles de carbonate de calcium et compositions des différentes particules sur la résistance à la traction de la mousse flexible de polyuréthane.

**Figure III.3.** Effets de tailles de carbonate de calcium et compositions des différentes particules sur l'allongement à la rupture de la mousse flexible de polyuréthane.

**Figure III.4.** La morphologie cellulaire de la mousse flexible de polyuréthane non chargée.

**Figure III.5.** La morphologie cellulaire de la mousse souple de polyuréthane renforcé avec du carbonate de calcium avec différentes tailles des particules

**Figure III.6.** Micrographe SEM de mousse souple de polyuréthane rempli de 21% de carbonate de calcium (grossissement de 150 et 500x).

**Figure III.7.** Micrographe SEM de mousse souple de polyuréthane rempli de carbonate à des concentrations de 9, 15 et 21% (grossissement de 50x).

**Figure III.8.** Micrographe SEM d'une section transversale de la mousse de polyuréthane flexible avec du carbonate de calcium (grossissement de 1000x).

**Figure IV.1.** Schéma décrivant le triangle de feu.

**Figure V.1.** Installation d'un procédé RIM.

**Figure V.2.** Les bases de MAXFOAM.

**Figure V.3.** LAADER Berg MAXFOAM machine.

**Figure VI.1.** Structure moléculaire de TCPP.

**Figure VII.1.** Variation de la densité moyenne en fonction de l'addition du Noir de Carbone.

**Figure VII.2.** Variation de la déformation rémanente en fonction de l'addition du Noir de Carbone.

**Figure VII.3.** Variation de la Résistance à la traction en fonction de l'addition du Noir de Carbone.

**Figure VII.4.** Variation de l'Allongement à la rupture en fonction de l'addition du Noir de Carbone.

**Figure VII.5.** Variation de la Résistance à la déchirure en fonction de l'addition du Noir de Carbone.

**Figure VII.6.** Images de microscopie optique de cellules contiennent Noire de Carbone (a) 0%,(b)10%, (c)15%, (d)20%, (e)25%.

**Figure VII.7.** La bordure de plateau.

**Figure VII.8.** Variation de la densité moyenne en fonction de l'addition de carbonate de calcium.

**Figure VII.9.** Variation de la déformation rémanente en fonction de l'addition de carbonate de calcium.

**Figure VII.10.** Variation de la Résistance à la traction en fonction de l'addition de carbonate de calcium.

**Figure VII.11.** Variation de l'Allongement à la rupture en fonction de l'addition de carbonate de calcium.

**Figure VII.12.** Variation de la Résistance à la déchirure en fonction de l'addition de carbonate de calcium.

**Figure VII.13.** Images Microscopiques de cellules contiennent Carbonate de Calcium (a)0%,(b) 10%,(c)20%,(d) 30%,(e)40%,(f) 50%,(g) 60%,(h) 70%.

**Figure VII.14.** Variation de la densité moyenne en fonction de l'addition de VG Suprême.

**Figure VII.15.** Variation de la déformation rémanente en fonction de l'addition de VG Suprême.

**Figure VII.16.** Variation de la Résistance à la traction en fonction de l'addition de VG Suprême.

**Figure VII.17.** Variation de l'Allongement à la rupture en fonction de l'addition de VG Suprême.

**Figure VII.18.** Variation de la Résistance à la déchirure en fonction de l'addition de VG Suprême.

**Figure VII.19.** Images Microscopiques de cellules contiennent VG Suprême (a)0%,(b) 5%,(c)10%.

**Figure VII.20.** Variation de la densité moyenne en fonction de l'addition de Retardateur de flamme.

**Figure VII.21.** Variation de la déformation rémanente en fonction de l'addition de Retardateur de flamme.

**Figure VII.22.** Variation de la Résistance à la traction en fonction de l'addition de Retardateur de flamme.

**Figure VII.23.** Variation de l'Allongement à la rupture en fonction de l'addition de Retardateur de flamme.

**Figure VII.24.** Variation de la Résistance à la déchirure en fonction de l'addition de Retardateur de flamme.

**Figure VII.25.** Images Microscopiques de cellules contiennent Retardateur de flamme (a)0%,(b) 10%,(c)20%,(d) 30%,(e)40%.

**Figure VII.26.** Variation de la densité moyenne en fonction de l'addition du Silicone X par substitution.

**Figure VII.27.** Variation de la déformation rémanente en fonction de l'addition du Silicone X par substitution.

**Figure VII.28.** Variation de la Résistance à la traction en fonction de l'addition du Silicone X par substitution.

**Figure VII.29.** Variation de l'Allongement à la rupture en fonction de l'addition du Silicone X par substitution.

**Figure VII.30.** Variation de la Résistance à la déchirure en fonction de l'addition du Silicone X par substitution.

**Figure VII.31.** Images Microscopiques de cellules contiennent Silicone X par substitution. (a)0%,(b)10%,(c)20%,(d) 25%.

**Figure VII.32.** Variation de la densité moyenne en fonction de l'addition du Silicone X par incorporation.

**Figure VII.33.** Variation de la déformation rémanente en fonction de l'addition du Silicone X par incorporation.

**Figure VII.34.** Variation de la Résistance à la traction en fonction de l'addition du Silicone X par incorporation.

**Figure VII.35.** Variation de l'Allongement à la rupture en fonction de l'addition du Silicone X par incorporation.

**Figure VII.36.** Variation de la Résistance à la déchirure en fonction de l'addition du Silicone X par incorporation.

**Figure VII.37.** Images Microscopiques de cellules contiennent l'addition du Silicone X par incorporation. (a)0 pcr, (b)0.11 ,(c)0.22pcr,(d)0.22pcr silicone X+0.8 silicone L618 ,(e) 0 pcr silicone X+0.67 silicone L618.

**Figure VIII.1.** Histogramme des Pourcentages de gain, et Courbes des coûts des formulations nettes (NetF) et avec l'utilisation de Noir de Carbone (FNC) en fonction de Densité des formulations produites.

**Figure VIII.2.** Histogramme des Pourcentages de gain, et Courbes des couts des formulations : nettes (NetF) et avec l'utilisation Carbonate de Calcium (FCa) en fonction de Densité des formulations produites.

**Figure VIII.3.** Histogramme des Pourcentages de gain, et les Courbes des couts des formulations nettes (NetF) et avec l'utilisation de VG Suprême (FVG) en fonction des Densités des formulations produites.

**Figure VIII.4.** Histogramme des Pourcentages de gain, et Courbes des couts des formulations nettes (NetF) et avec l'utilisation de Retardateur de Flamme (FRF) en fonction de Densité des formulations produites.

**Figure VIII.5.** Histogramme des Pourcentages de Gain, et Courbes des couts des formulations nettes (NetF) et avec Substitution de Silicone X (FSS) en fonction de Densité des formulations produites.

**Figure VIII.6.** Histogramme des Pourcentages de gain, Courbes des couts des formulations nettes (NetF) et avec Incorporation de Silicone X (FIS) en fonction de Densité des formulations produites.

## **LISTE DES TABLEAUX**

- Tableau I.1.** Types des composants et leur gamme d'utilisation dans la mousse PU.
- Tableau I.2.** Différentes types de silicone surfactant.
- Tableau I.3.** Résumant certaines propriétés physiques.
- Tableau I.4.** Résumant certaines Données toxicologiques.
- Tableau II.1.** Comparaison des caractéristiques géométriques de différents renforts microniques et nanométriques.
- Tableau IV.1.** Additifs halogénés utilisés dans les polyuréthanes.
- Tableau IV.2.** Propriétés physiques et mécaniques des mousses testées.
- Tableau V.1.** La fonction et l'avantage de chaque élément.
- Tableau VI.1.** Les Formulations Testées avec l'utilisation de Noir de Carbone.
- Tableau VI.2.** Les Formulations Testées avec l'utilisation de Carbonate de Calcium.
- Tableau VI.3.** Les Formulations Testées avec l'utilisation de VIG SUPREME (Argile Organophile.)
- Tableau VI.4.** Les Formulations Testées avec l'utilisation de Retardateur de Flamme.
- Tableau VI.5.** Les Formulations Testées avec l'utilisation de Silicone X par Substitution.
- Tableau VI.6.** Les Formulations Testées avec l'utilisation de Silicone X par incorporation.
- Tableau VII.1.** Les résultats de l'utilisation de Noir de Carbone.
- Tableau VII.2.** Les résultats de l'utilisation de Carbonate de Calcium.
- Tableau VII.3.** Les résultats de l'utilisation de VG Suprême.
- Tableau VII.4.** Les résultats de l'utilisation de retardateur de flamme.
- Tableau VII.5.** Les résultats de l'utilisation de Silicone X par substitution.

**Tableau VII.6.** Les résultats de l'utilisation de Silicone X par Incorporation.

**Tableau VIII.1.** Les résultats (Volumes et Coûts des blocs obtenus, Gain, Densité) des différents Formulations effectués avec l'utilisation de Noir de Carbone.

**Tableau VIII.2.** Les résultats (Volumes et Coûts des blocs obtenus, Gain, Densité) des différents Formulations effectués avec l'utilisation de Carbonate de Calcium.

**Tableau VIII.3.** Les résultats (Volumes et Coûts des blocs obtenus, Gain, Densité) des différents Formulations effectués avec l'utilisation de VG Suprême.

**Tableau VIII.4.** Les résultats (Volumes et Coûts des blocs obtenus, Gain, Densité) des différents Formulations effectués avec l'utilisation de retardateur de flamme.

**Tableau VIII.5.** Les résultats (Volumes et Coûts des blocs obtenus, Gain, Densité) des différents Formulations effectués avec l'Addition de Silicone X par Substitution.

**Tableau VIII.6.** Les résultats (Volumes et Coûts des blocs obtenus, Gain, Densité) des différents Formulations effectués avec l'Addition de Silicone X par Incorporation.

# TABLE DE MATIERES

<b>DEDICACES.....</b>	i
<b>REMERCIEMENTS.....</b>	ii
<b>LISTE DES FIGURES.....</b>	iv
<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	x
<b>TABLE DE MATIERES.....</b>	xii
<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	1

## CHAPITRE I

### CHIMIE DE MOUSSE POLYURETHANE

I.1. Introduction.....	3
I.2. Historique.....	3
I.3. Chimie de base de la mousse polyuréthane .....	5
I.3.1. La réaction de soufflage.....	5
I.3.2. Réaction de gélification.....	7
I.3.3. Réactions des isocyanates :.....	7
I.3.3.1. Mécanismes réactionnels entre un alcool et un isocyanate.....	7
a. Les isocyanates.....	7
b. Formation des uréthanes :.....	9
c. Catalyse de la réaction.....	9
d. Equation cinétiques.....	10
e. Influence de divers paramètres.....	11
I.3.3.2. Mécanisme réactionnels entre un alcool et un excès d'isocyanates.....	12
Réaction secondaires	
a. Réaction avec l'eau, formation d'urée.....	12
b. Formation d'allophanates et d'isocyanurates.....	13
I.3.4. Les composants de formulation d'une mousse polyuréthane.....	14
I.3.4.1. ISOCYANATE.....	15
I.3.4.1.1. Isocyanates aromatiques.....	15
a. Diphenylméthanediiisocyanate (MDI).....	16
b. Toluène diisocyanate (TDI).....	17
I.3.4.1.2. Isocyanates aliphatiques.....	19
a. Tétraméthylxylènediiisocyanate (TMXDI).....	19
b. Isophoronediiisocyanate (IPDI).....	20
c. Dicyclohexylméthanediiisocyanate (H12MDI).....	21
I.3.4.2. POLYOL.....	21
a. Polyéthers .....	22
b. Polyesters.....	23
c. Acryliques.....	24
d. Polycarbonates aliphatiques.....	24
I.3.4.3. L'EAU.....	25
I.3.4.4. Catalyseurs.....	26
I.3.4.4.1. catalyseur à base d'amine.....	26
a. Formation d'isocyanate-Amine complexe.....	26
b. Formation des complexes hydrogène-Amine Active.....	27
I.3.4.4.2. catalyseurs organométalliques.....	28
I.3.4.5. Surfactants.....	30
I.3.4.6. Agent de réticulation.....	32

I.3.4.7. Agent gonflant auxiliaires.....	32
I.3.4.8. Additives.....	33
I.4. Le processus de moussage.....	34
1.4.1. Initiation des bulles.....	34
1.4.2. Croissance des bulles.....	36
1.4.3. Stabilisation des bulles.....	37
1.4.4. Ouverture de cellule.....	38
I.5. Notice d'information sur des produits polyuréthane - mousse souple.....	38
a. Introduction.....	38
b. Propriétés physiques.....	39
c. Identification des risques d'incendie.....	39
d. Données toxicologiques.....	40
e. Mesures de protection lors de la manipulation, du stockage et du traitement.....	40
f. Considérations relatives aux déchets.....	41

## CHAPITRE II

### INCORPORATION DES CHARGES AUX POLYMERES

II.1. Aperçue générale sur les charges.....	42
II.2. Classifications des charges.....	43
II.2. 1. Classification selon l'origine des charges.....	43
II.2.1.1. Charges organiques.....	43
A) Charges organiques naturelles.....	43
B) Charges organiques synthétiques.....	43
II.2.1.2. Les charges minérales.....	44
II.2. 2. Classification selon l'objet.....	44
II.2.3. Classification selon la couleur des charges.....	45
II.2. 3.1. Charges blanches.....	45
II.2.3.1.1. Les carbonate de calcium.....	45
a. La calcite.....	46
b. L'aragonite.....	46
c. La vatérite.....	47
d. Le carbonate de calcium amorphe (CCA).....	48
II.2.3.2. Charges noires.....	49
II.3. les nanocomposites.....	51
II.4. Interactions polymère-charge.....	52
II.4.1. Effet de taille des particules : du micro au nano.....	53

## CHAPITRE III

### TRAVAUX DES CHERCHEURS SUR L'INCORPORATION DES CHARGE.....56

## CHAPITRE IV

### INFLAMMABILITE DES POLYURETHANES

IV. L'Inflammabilité des Polyuréthanes.....	64
---	----

## CHAPITRE V

### LES PROCEDES DE FABRICATIONS DES MOUSSES POLYURETHANES

V.1. Les Méthodes de Formulation des Mousse Polyuréthane.....	68
V.1.1. Méthode de formulation “One shot”.....	68
V.1.2. Méthode de formulation “Pré-polymère”.....	68
V.1.3. Méthode de formulation “Quasi pré-polymère”.....	69
V.2. Les Méthodes de Formulation des Mousse Polyuréthane.....	69
V.2.1. Fabrication par “coulée souple.....	69
V.2.2. Fabrication par “moulage par injection.....	70
V.2.2.1. Procédé de moulage par réaction et injection (RIM).....	70
V.2.2.2. Procédé mousse en block (SLABSTOCK).....	72

## CHAPITRE VI

### PARTIE EXPERIMENTALE

VI.1. Matières premières.....	78
VI.2. Les produits utilisés.....	78
VI.3. Matériels utilisés.....	81
VI.4. Mode Opérateur.....	81
VI.4.1. La manipulation.....	82
VI.4.2. Formulations testées.....	82
VI.4.2.1. Noir de Carbone.....	83
VI.4.2.2. Carbonate de Calcium.....	84
VI.4.2.3. VG Suprême.....	84
VI.4.2.4. Retardateur de Flamme.....	84
VI.4.2.5. Substitution SILICONE X.....	85
VI.4.2.6. Incorporation SILICONE X.....	85
VI.5. Les tests.....	85
VI.5.1. Les tests au cours de la manipulation.....	85
1. Le temps d’expansion.....	85
2. La hauteur d’expansion.....	85
3. Le retrait.....	85
VI.5.2. Les tests sur les produits finis.....	86
1. Densité.....	86
2. Test de déformation rémanente.....	86
3. Test de traction.....	86
4. Test d’allongement à la rupture.....	86
5. Test de déchirure.....	86
6. Test d’Inflammabilité.....	87

## CHAPITRE VII

### RESULTATS ET DISCUSSIONS

VII. Les résultats au cours de la manipulation et sur Les résultats sur les produits finis.....	89
VII.1.Effet d'addition du Noir de Carbone.....	89
VII.1.1 Les résultats au cours de la manipulation.....	90
VII.1.2. Les résultats sur les produits finis.....	90
1. La densité .....	90
2. Test de déformation rémanente.....	91
3. Test de traction.....	91
4. Test d'allongement à la rupture.....	92
5. Test de déchirure.....	92
6. Images microscopiques.....	93
VII.2 Effet de Carbonate de Calcium.....	96
VII.2.1 Les résultats au cours de la manipulation.....	96
VII.2.2. Les résultats sur les produits finis.....	96
1. La densité .....	97
2. Test de déformation rémanente.....	97
3. Test de traction.....	97
4. Test d'allongement à la rupture.....	98
5. Test de déchirure.....	98
6. Images microscopiques.....	99
VII.3 Effet de VG Suprême.....	103
VII.3.1 Les résultats au cours de la manipulation.....	103
VII.3.2. Les résultats sur les produits finis.....	104
1. La densité .....	104
2. Test de déformation rémanente.....	105
3. Test de traction.....	105
4. Test d'allongement à la rupture.....	105
5. Test de déchirure.....	106
6. Images microscopiques.....	106
VII.4 Effet de Retardateur de Flamme.....	108
VII.4.1 Les résultats au cours de la manipulation.....	108
VII.4.2. Les résultats sur les produits finis.....	109
1. La densité .....	109
2. Test de déformation rémanente.....	110
3. Test de traction.....	110
4. Test d'allongement à la rupture.....	111
5. Test Déchirure.....	111
6. Images microscopiques.....	112
VII.5. Effet de Substitution SILICONE X.....	114
VII.5.1. Les résultats au cours de la manipulation.....	114
VII.5.2. Les résultats sur les produits finis.....	115
1. La densité .....	115

2. Test de déformation rémanente.....	116
3. Test de traction.....	116
4. Test d'allongement à la rupture.....	117
5. Test de déchirure.....	117
6. Images microscopiques.....	118
<b>VII.6. Effet d'Incorporation SILICONE X.....</b>	<b>119</b>
VII.6.1 Les résultats au cours de la manipulation.....	119
VII.6.2. Les résultats sur les produits finis.....	120
1. La densité .....	120
2. Test de déformation rémanente.....	121
3. Test de traction.....	121
4. Test d'allongement à la rupture.....	122
5. Test de déchirure.....	122
6. Images microscopiques.....	124

## **CHAPITRE VIII**

### **ETUDE FINANCIERE**

VIII.1. Introduction.....	126
VIII.2. L'utilisation de Noir de Carbone.....	127
VIII.3. L'utilisation de Carbonate de Calcium.....	129
VIII.4. L'utilisation de VG Suprême (Argile organophile).....	131
VIII.5. L'utilisation de Retardateur de Flamme .....	133
VIII.6. L'utilisation de Silicone X par Substitution .....	135
VIII.7. L'utilisation de Silicone X par Incorporation.....	137
VIII.8. Conclusion.....	138
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>140</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>142</b>
<b>ANNEXE</b>	

## INTRODUCTION GENERALE

Les mousses polyuréthanes sont des matériaux connus et dont l'usage est très répandu. Ces mousses sont généralement préparées à partir de polyisocyanates et de polyéthers polyol. Elles peuvent être distinguées, selon leurs propriétés élastiques, en mousses dites standard et en mousse de haute élasticité. Ces mousses peuvent comprendre également des additifs, tels que notamment des catalyseurs, des tensions actifs et des agents d'expansion. [PAR97]

Les mousses polymères représentent une famille de matériaux technologiquement très prometteurs de par leurs très bonnes propriétés mécaniques rapportées à leur densité. La présence d'un squelette porteur constitué de cellules (ouvertes ou fermées) plus ou moins régulières, leur confère des propriétés mécaniques intéressantes telles que leur capacité d'absorption d'énergie particulièrement utile pour amortir les chocs. L'ajout de renfort dans la matrice polymère a de nombreuses conséquences aussi bien sur la formulation que sur les propriétés de la mousse finale. Ces matériaux alvéolaires sont élaborés à partir de suspensions de polymères fortement renforcées par des charges minérales.

La formulation de ces suspensions doit être ajustée afin de minimiser les problèmes de ségrégation ou de sédimentation tout en respectant les niveaux de réactivité entre les composants chimiques, nécessaires à la bonne formation de la mousse. L'optimisation du procédé de fabrication des mousses nécessite la compréhension des relations entre leur microstructure et leurs propriétés mécaniques. La résistance mécanique de ces mousses dépend à la fois de leur composition, de leur structure (répartition des bulles, forme et résistance des parois des cellules formées) et des propriétés intrinsèques du polymère. [SHA06]

Les polyuréthanes, comme tous les matériaux organiques, sont inflammables. De ce point de vue, la nature chimique et physique du polymère est très importante. La voie choisie pour ignifuger le matériau sera liée à ses propriétés et à son application. Les diverses solutions qui existent pour ignifuger les polyuréthanes peuvent cependant être regroupées en différentes catégories. L'addition de dérivés halogénés, de produits phosphorés ou encore de composés organiques a fait ses preuves. [LEW98]

Lors d'un incendie, des produits de décomposition comme le noir de carbone, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, des hydrocarbures sous forme gazeuse et des produits contenant de l'azote peuvent être produits à des concentrations diverses en fonction des conditions de combustion.

L'objectif de ce travail consiste à l'utilisation de Noir de Carbone, VG suprême, CaCO<sub>3</sub>, un Retardateur de Flamme et une silicone X dans la formulation ; ils sont ajoutés en pourcentages par rapport au poids du Polyol, pour voir leurs effets sur les propriétés mécaniques, La morphologie des cellules et la résistance au feu de la mousse polyuréthane.

La silicone X a été utilisée proportionnellement avec la silicone puis avec incorporation dans la formulation sans varier la valeur de silicone initiale, et les Noir de Carbone, VG suprême, CaCO<sub>3</sub>, et Retardateur de Flamme ont été ajouté par rapport à la quantité de polyol. Les mousses ainsi obtenues ont été soumises à plusieurs techniques de caractérisation (observations lors de la préparation et mesure de propriétés physiques).

Ce mémoire est constitué en sept chapitres distincts, précédés par une introduction générale. Le premier chapitre est consacré à un résumé bibliographique relatif à la chimie de mousse Polyuréthane, les composants de formulation d'une mousse PU et le processus de moussage et l'expansion.

Le deuxième chapitre, comprend une description sur l'effet d'incorporation des charges aux Polymères.

Le troisième chapitre sera consacré aux Travaux des Chercheurs sur l'Incorporation des charges aux polyuréthanes et les mousses polyuréthanes.

Le quatrième chapitre portera sur l'inflammabilité des polyuréthanes et les procédés de fabrication de mousses polyuréthanes au niveau industriel.

Le cinquième chapitre présente plus particulièrement le mode opératoire de fabrication et les matières premières utilisées et les différentes techniques pour leurs caractérisations.

Le sixième chapitre est consacré à la discussion de l'ensemble des résultats obtenus à partir des différents tests effectués.

Le septième chapitre présente l'évaluation financière pour différents couts des formulations produites et les gains obtenus en fonction des différentes densités.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale rassemblant une synthèse des résultats et une présentation de perspectives à envisager lors des études ultérieures complémentaires.

# CHAPITRE I : CHIMIE DE MOUSSE POLYURETHANE

---

## CHIMIE DE MOUSSE POLYURETHANE

### I.1. Introduction

Les polyuréthanes (le terme polyuréthane(s) étant admis depuis 1988) sont des polymères qui contiennent le groupement uréthane. La fonction uréthane est plus rarement appelée fonction carbamate  $R'-NH-CO-O-R$ . Cette liaison résulte de la réaction de condensation entre un composé à hydrogène mobile de type alcool  $R-OH$  et un isocyanate  $R'-N=C=O$ . Pour former un polyuréthane, il faut faire réagir des polyols (au moins deux fonctions alcools par molécule) avec des polyisocyanates (au moins deux fonctions isocyanates par molécule). La réaction d'un diol avec un diisocyanate conduit à un polyuréthane linéaire. [WOO90]



Les matières premières utilisées pour la fabrication des polyuréthanes sont principalement au nombre de trois : les isocyanates, qui forment les segments rigides, les polyols, qui donnent les segments souples, Les extenseurs de chaîne les plus utilisés sont l'éthylène diamine (EDA) qui est très répandu en raison de sa grande stabilité thermique, et le 1,4 butane diol (BTD). Le polyuréthane résultant de cette réaction est appelé un polyuréthane-urée, à cause de la liaison urée présente dans la chaîne principale.

Un des agents d'expansions, le CFC ou fréon (chlorofluorocarbone), a été souvent employé dans les premières expérimentations de fabrication de mousses polyuréthanes. Le cas le plus connu étant celui des mousses utilisées par le sculpteur César dont il argumente lors d'un entretien, le choix du fréon en tant qu'accélérateur du degré d'expansion des mousses. [COL08]

### I.2. Historique

La fonction uréthane, obtenue par l'addition d'un isocyanate sur un alcool, est connue depuis la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle et les réactions des isocyanates sur divers composants présentant un hydrogène mobile ont été étudiées au début du XX<sup>ème</sup> siècle. Ces réactions sont généralement exothermiques. En 1937, Otto Bayer et ses collaborateurs de l'I.G. FARBENINDUSTRIE entreprirent l'étude de la

## CHAPITRE I : CHIMIE DE MOUSSE POLYURETHANE

---

polymérisation des diisocyanates avec les diols et les diamines, en vue de fabriquer des fibres compétitives avec celles des polyamides, puis des matières plastiques.

Ces fibres étaient obtenues par réaction du 1,4-butanediol (BDO) avec l'hexaméthylènediisocyanate (HDI).

Les premières études industrielles avaient été menées sur des isocyanates aliphatiques (HDI), mais le toluène diisocyanate (TDI), issu des travaux menés chez DU PONT DE NEMOURS et chez MONSANTO, d'emploi plus aisé, devait, au début des années 50, susciter une somme considérable de recherches en Europe et aux États-Unis, qui devaient déboucher rapidement sur la fabrication de mousses souples de polyester uréthanes en 1952 (BAYER) et de Polyether-uréthanes en 1956-1957 (Du PONT De NEMOURS, I.C.I. et WYANDOTTE), puis sur de multiples produits. C'est surtout l'emploi d'une large gamme de polyols de natures, masses molaires et fonctionnalités différentes qui ont pu permettre le développement de la très grande diversité de polyuréthanes. [WIL01]

Depuis les années soixante, le matériau à base de polyuréthane, et en particulier les mousses a occupé une place prépondérante dans les créations artistiques.

Dans la décennie 1955-1965, apparurent les mousses de polyuréthane souples et moulées (alvéoles ouverts) ainsi que les mousses rigides (alvéoles fermés). Dans un premier temps, l'isocyanate utilisé était le TDI (toluène diisocyanate). Depuis 1955, il y a eu une substitution du TDI par les MDI (diphénylméthanediisocyanate) dans le cas des mousses souples. Ensuite, la période de 1965 à 1980 fut marquée par un fort développement avec l'apparition des mousses à base de MDI. Et enfin, de 1980 à nos jours, sont apparues les mousses rigides structurales très utilisées dans le domaine du transport (éléments de carrosserie de voitures et de motos, pare-chocs...).

[COL08]

Les mousses, souples et rigides, représentent également un tonnage élevé pour ce polymère dans les secteurs industriels et domestiques, environ 80% de la production totale d'uréthane. Les mousses rigides sont utilisés principalement pour l'isolation thermique dans la réfrigération et la construction, et en partie dans l'industrie automobile. Les Mousses souples trouvent leur application dans le mobilier, l'industrie automobile, pour l'emballage. [SIV07]

# CHAPITRE I : CHIMIE DE MOUSSE POLYURETHANE

## I.3. Chimie de base de la mousse polyuréthane

Il existe deux réactions principales important dans la production de mousses de polyuréthane souple:

La réaction de soufflage et la réaction de gélification. Pour le fabricant, l'équilibre entre les taux respectifs de ces deux réactions prévoit la morphologie à cellules ouvertes dans la mousse qui est très important pour les propriétés physiques.

### I.3.1. La réaction de soufflage

La réaction de l'eau avec des isocyanates est un processus en deux étapes appelé la réaction de soufflage, parce que en plus d'une production des polyurées, un gaz se dégage qui joue un rôle important dans le soufflage de liquide. Agents gonflants auxiliaires peuvent également être utilisés. L'étape initiale de cette réaction, ce qui produit au moyen d'un intermédiaire où un acide carbamique instables à la chaleur est généré.

La décomposition spontanément de l'acide carbamique induit la production thermique de dioxyde de carbone et d'une amine fonctionnelle. La diffusion de dioxyde de carbone dans les bulles qui sont déjà nucléées causant l'expansion de la mousse. En outre, la chaleur produite jouera également un rôle important dans l'expansion du gaz dans le liquide pour former la morphologie cellulaire désiré.

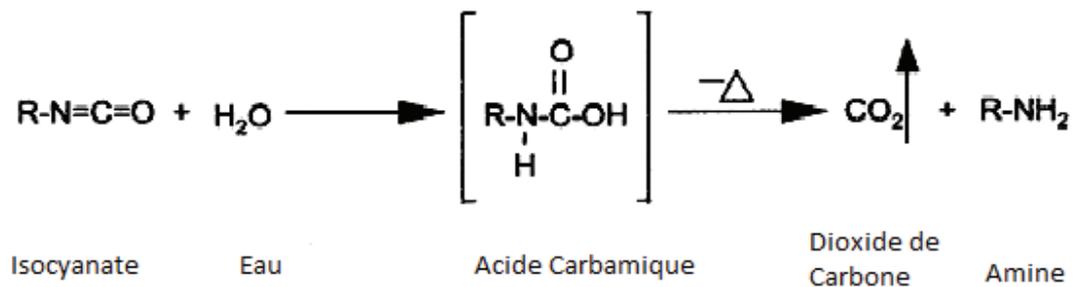


Figure I.1. Première étape de réaction de soufflage. [KAU99]

## CHAPITRE I : CHIMIE DE MOUSSE POLYURETHANE

La deuxième étape de la réaction de soufflage est la réaction entre l'amine et un autre groupe isocyanate pour former une liaison urée disubstituée. Cette réaction peut être aussi une source de liaisons transversales covalentes si l'isocyanate a plus que deux groupes fonctionnels ou si l'amine est polyfonctionnelle (par exemple la diéthanolamine) ont été ajoutés à la formulation.

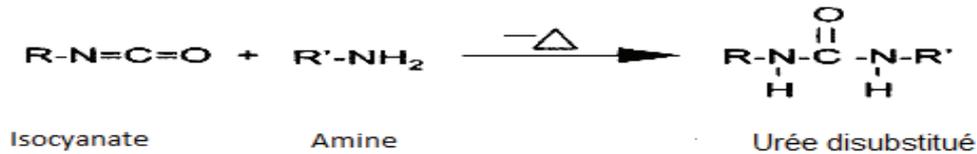


Figure I.2. Deuxième étape de réaction de soufflage. [KAU99]

Il s'agit d'une réaction supplémentaire qui pourrait aussi produire des liaisons covalentes croisées. La formation de liaison biuret, peut se produire si l'un des hydrogènes produit réagit avec l'urée disubstituée une fonctionnalité isocyanate. Toutefois, cette réaction est réversible et ne se produit généralement pas en dessous de 100 ° C, Il a été suggéré que les biurets ne peuvent être obtenus en partie en raison de leur réversibilité, mais aussi parce que de la catalyse des deux réactions souhaitées.

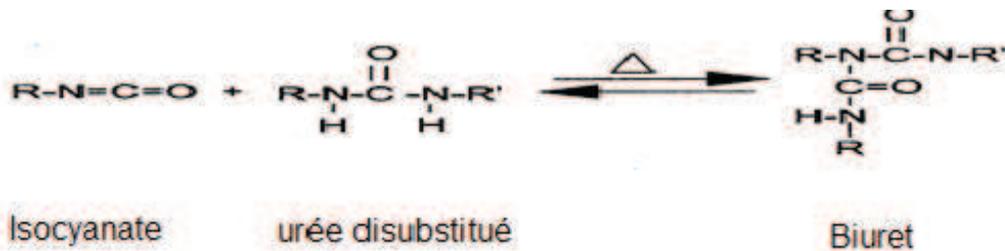


Figure I.3. Formation d'une liaison Biuret. [KAU99]

# CHAPITRE I : CHIMIE DE MOUSSE POLYURETHANE

## 1.3.2. Réaction de gélification

Le polyuréthane est produit par la réaction d'un alcool avec un isocyanate, cette réaction est plus exothermique avec une chaleur d'environ 24 kcal / mol de uréthane.

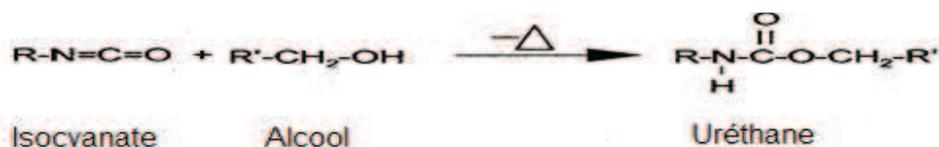


Figure I.4. Réaction de gélification ou de réticulation. [KAU99]

La nature des groupes R et les groupes R' peut varier en fonction de la sélection des composants de la formulation, En général, l'un de ces composants est multifonctionnel, pour que ces réactions conduisent à un réseau covalent.

Autre réaction qui peut résulter de cette production d'uréthane est la formation des allophanates. Cela se produit quand un autre groupe d'isocyanate réagit avec la liaison uréthane à travers l'hydrogène sur l'atome d'azote. [KAU99]



Figure I.5. La formation d'allophanate. [LAP05]

## 1.3.3. Réactions des isocyanates

### 1.3.3.1. Mécanismes réactionnels entre un alcool et un isocyanate.

#### a. Les isocyanates.

Les isocyanates sont des composés qui portent une ou plusieurs fonctions N=C=O. Ces composés sont généralement caractérisés par une réactivité importante. Les réactions mettant en jeu les isocyanates proviennent du fort caractère électrophile de l'atome de carbone, celui-ci étant renforcé dans le cas d'isocyanates aromatiques. Le groupe NCO est donc particulièrement susceptible de

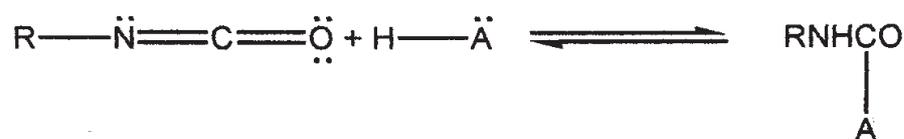
## CHAPITRE I : CHIMIE DE MOUSSE POLYURETHANE

---

subir des attaques d'agents nucléophiles. Même si les données ne peuvent pas être étendues à toutes les réactions, on peut donner un ordre général de réactivité :

Phényl > benzyl > n-alkyl > cyclohexyl > t-butylisocyanate.

La réaction d'un isocyanate avec un agent nucléophile  $\ddot{A}-H$  donne le produit de réaction suivant :



**Figure I.6.** La réaction d'un isocyanate avec un agent nucléophile. [LAP05]

Les isocyanates de grande réactivité sont susceptibles de dimériser, particulièrement en présence d'un catalyseur tel que le triphényl phosphine. Ainsi les isocyanates aromatiques ont tendance à donner des urétidiones spontanément, même pendant leur stockage à température ambiante, à l'état solide et sans catalyseur. La formation des dimères de diisocyanates altère la stœchiométrie calculée initialement pour l'isocyanate, sauf si la température de réaction est suffisante pour décomposer les dimères.

De même que pour la dimérisation, les isocyanates de plus haute réactivité sont plus aptes à trimériser pour former des isocyanurates, qui sont caractérisés par une grande stabilité thermique. De plus, du fait du large spectre de catalyseurs efficaces, leur formation prend souvent place comme réaction secondaire dans les synthèses. La trimérisation est favorisée par des conditions de réaction drastiques, comme la présence de fortes bases, si des isocyanates très réactifs sont utilisés, et elle est fréquemment accompagnée par la dimérisation et la formation de carbodiimide



**Figure I.7.** Formation de carbodiimide. [LAP05]

La structure généralement admise pour le trimère est celle d'un isocyanurate tri-substitué:

## CHAPITRE I : CHIMIE DE MOUSSE POLYURETHANE

---

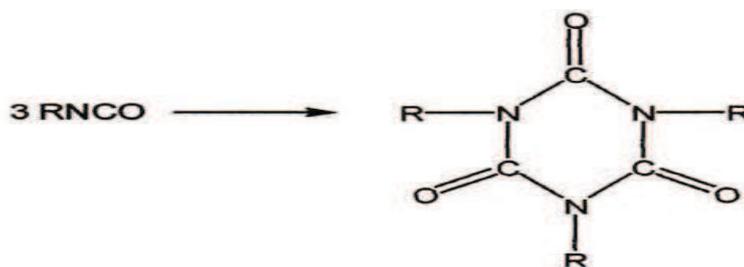


Figure I.8. Structure d'un isocyanurate tri-substitué. [LAP05]

### b. Formation des uréthanes :

Les isocyanates réagissent par condensation sans élimination, ou addition, avec les alcools pour former des uréthanes :

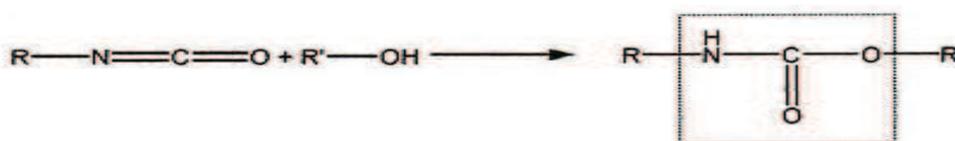


Figure I.9. Formation des uréthanes. [LAP05]

Cette addition a été abondamment étudiée, en particulier pour l'isocyanate de phényle et les mono alcools. Les mécanismes de la réaction d'addition (alcool+isocyanate) non catalysée peuvent se résumer en la formation d'un complexe intermédiaire, suivie de l'attaque de celui-ci par une autre molécule d'alcool.

La cinétique de conversion des alcools en uréthane est généralement suivie par dosage chimique et consiste à doser l'isocyanate résiduel par addition d'un grand excès de n-butylamine suivie d'un dosage acido-basique de l'amine restante.

### c. Catalyse de la réaction

La réaction alcool-isocyanate peut être catalysée par une base de Lewis, en particulier les amines tertiaires, avec formation d'un complexe (isocyanate-amine tertiaire).

Les composés métalliques, et plus précisément les sels d'étain possèdent également un effet catalytique, cependant en tant qu'acide de Lewis, ils sont en général de plus faibles catalyseurs que les bases. Lors des additions ( $R'OH + RNCO$ ) l'effet synergique des mélanges organométallique-amine tertiaire est souvent utilisé. [LAP05]

## CHAPITRE I : CHIMIE DE MOUSSE POLYURETHANE

---

### d. Equation cinétiques.

Le modèle le plus correct pour décrire les cinétiques de la condensation d'un alcool et d'un isocyanate est le modèle du deuxième ordre. La disparition de l'alcool et de l'isocyanate est décrite comme suivante :

$$- d[\text{NCO}]/dt = - d[\text{OH}]/dt = k[\text{NCO}][\text{OH}]$$

**Figure I.10.** Equation de disparition de l'alcool et de l'isocyanate. **[DUR02]**

Où  $k$  représente la constante de vitesse de la réaction du deuxième ordre (en  $\text{l mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Ce modèle cinétique décrit bien les cinétiques de condensations des fonctions OH avec les fonctions NCO jusqu'à des taux de conversion relativement élevés (70-80%). Par la suite, on peut observer une accélération ou un ralentissement de la réaction, suivant les conditions expérimentales. Ce phénomène a été étudié [Sato, 1962] et le modèle suivant **Figure I.11**, tenant compte de l'effet de catalyse par les fonctions OH de l'alcool et d'autocatalyse par la fonction uréthane ( $u$ ) formée a été proposé :

$$- d[\text{NCO}] / dt = - d[\text{OH}] / dt = k_1[\text{NCO}] [\text{OH}]^2 + k_2[u] [\text{NCO}] [\text{OH}]$$

**Figure I.11.** L'effet de catalyse par les fonctions OH de l'alcool et d'autocatalyse par la fonction uréthane ( $u$ ) formée. **[DUR02]**

Où  $k_1$  et  $k_2$  sont respectivement les constantes de vitesse de la réaction catalysée par l'alcool et auto catalysée par la fonction uréthane formée (en  $\text{l mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ). **[DUR02]**

## CHAPITRE I : CHIMIE DE MOUSSE POLYURETHANE

---

### e. Influence de divers paramètres

#### e.i. Nature de l'alcool

L'ordre de réactivité généralement observé pour les alcools vis-à-vis des isocyanates est comme suite : Alcools primaires > alcools secondaires  $\approx$  eau > alcools tertiaires > phénols.

Par ailleurs, le suivi cinétique par spectrométrie IR a permis de mettre en évidence l'auto association des alcools par un pont d'hydrogène. L'alcool est plus réactif à l'état dilué, ce qui amène à penser qu'avant l'association avec l'isocyanate, les alcools se dissocient. Ainsi, tout paramètre qui affectera la capacité d'auto association des alcools influera sur la vitesse de l'addition. Bien sûr, des facteurs comme la rigidité du squelette ou l'encombrement stérique de monoalcools modèles influent sur la vitesse de réaction avec des monoisocyanates.

#### e.ii. Nature de l'isocyanate

La nature du substituant du groupe isocyanate a une grande importance sur la réactivité de cette fonction. Des travaux montrent que l'isocyanate de phényle est 50 fois plus réactif que l'isocyanate d'éthyle vis-à-vis du méthanol. Les isocyanates aromatiques sont plus réactifs que les isocyanates aliphatiques. En effet, la réactivité du groupement NCO augmente lorsqu'il y a conjugaison avec une double liaison du groupe qui le porte. Aussi, des isocyanates d'alcoyle insaturés (en l'occurrence l'isocyanate de 1-propényle ( $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{NCO}$ )) peuvent être aussi réactifs que des isocyanates aromatiques.

Mais l'empêchement stérique dû à un substituant volumineux du groupe porteur de NCO peut affecter la réactivité de l'isocyanate. Ainsi, l'isocyanate de cyclohexyle est moins réactif que les isocyanates aliphatiques ne possédant pas des groupements aussi encombrants qu'un cyclohexane.

#### e.iii. Nature du solvant

Alors que les applications commerciales utilisent des systèmes réactifs en masse, la plupart des études cinétiques ont été faites en solvant. Un changement de solvant peut impliquer des vitesses de réaction différentes, aussi la cinétique calculée lors d'une étude en solution diluée sera différente pour une réaction en masse. Il semble que la vitesse de réaction dépende de la capacité du solvant à former des liaisons hydrogène.

## CHAPITRE I : CHIMIE DE MOUSSE POLYURETHANE

---

### I.3.3.2 Mécanisme réactionnels entre un alcool et un excès d'isocyanate, réaction secondaires.

#### a. réaction avec l'eau, formation d'urée

Lors des réactions  $\text{NCO} + \text{OH}$ , des réactions sont possibles avec l'eau susceptible d'être contenue dans les alcools ou les solvants de réaction, formant ainsi une urée disubstituée :



Figure I.12. Réaction d'isocyanate avec l'eau. [LAP05]

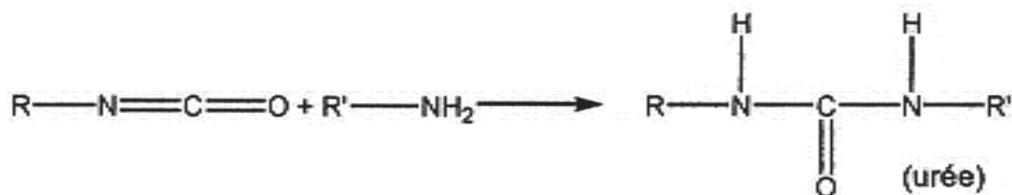


Figure I.13. Formation d'urée disubstituée. [LAP05]

Tous les composés possédant des groupes NH sont potentiellement réactifs avec les isocyanates : les plus basiques d'entre eux sont en général les plus réactifs, à condition que l'encombrement stérique ne soit pas excessif. Ainsi, les amines aliphatiques primaires sont extrêmement réactives de 0° à 25°C, et donnent des urées disubstituées. Les amines aliphatiques secondaires, ainsi que les amines aromatiques primaires, réagissent de façon similaire, même si leur réactivité est un peu plus faible.

## CHAPITRE I : CHIMIE DE MOUSSE POLYURETHANE

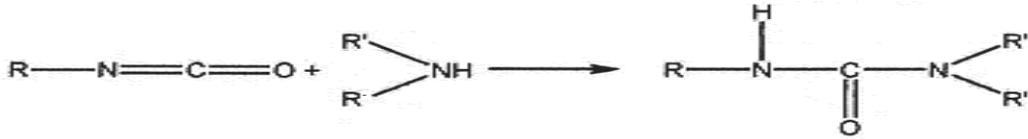


Figure I.14. Réaction entre un isocyanate et une amine secondaire. [LAP05]

Ces réactions sont caractérisées par un effet catalytique prononcé de l'amine elle-même ainsi que de l'urée formée. L'urée peut d'ailleurs elle-même réagir avec un isocyanate, pour donner un biuret substitué.

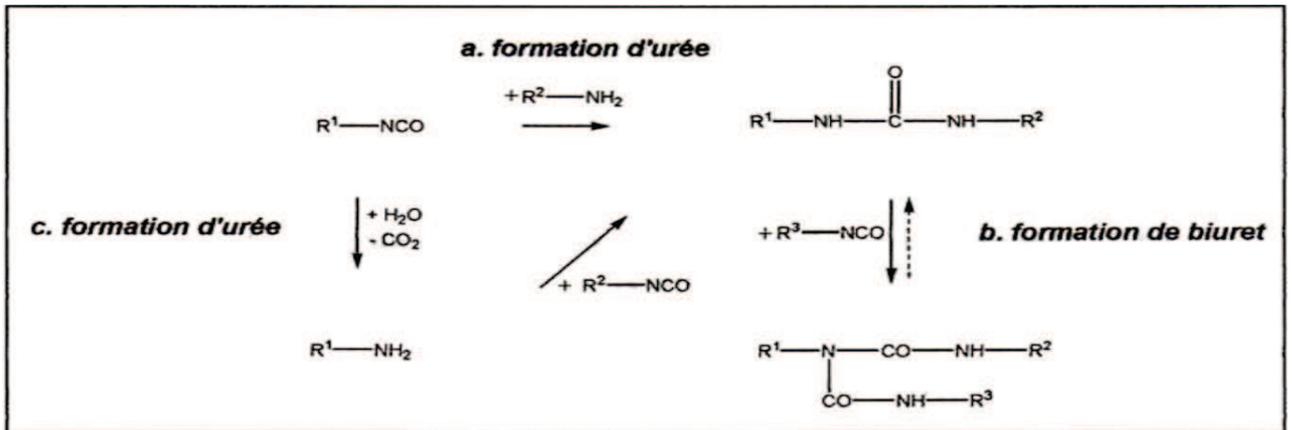


Figure I.15. Réactions des fonctions isocyanate en présence d'eau. [LAP05]

### b. Formation d'allophanates et d'isocyanurates

Suivant les conditions expérimentales (température, excès de réactif, solvant...), et en absence d'eau, d'autres réactions secondaires peuvent se produire lors de l'addition NCO+OH, donnant lieu à la formation d'allophanates et/ou d'isocyanurates.

Il faut noter que la fonction isocyanurate peut se former soit par réaction de trois isocyanates, soit par réaction entre un allophanate et un isocyanate. [LAP05]

# CHAPITRE I : CHIMIE DE MOUSSE POLYURETHANE

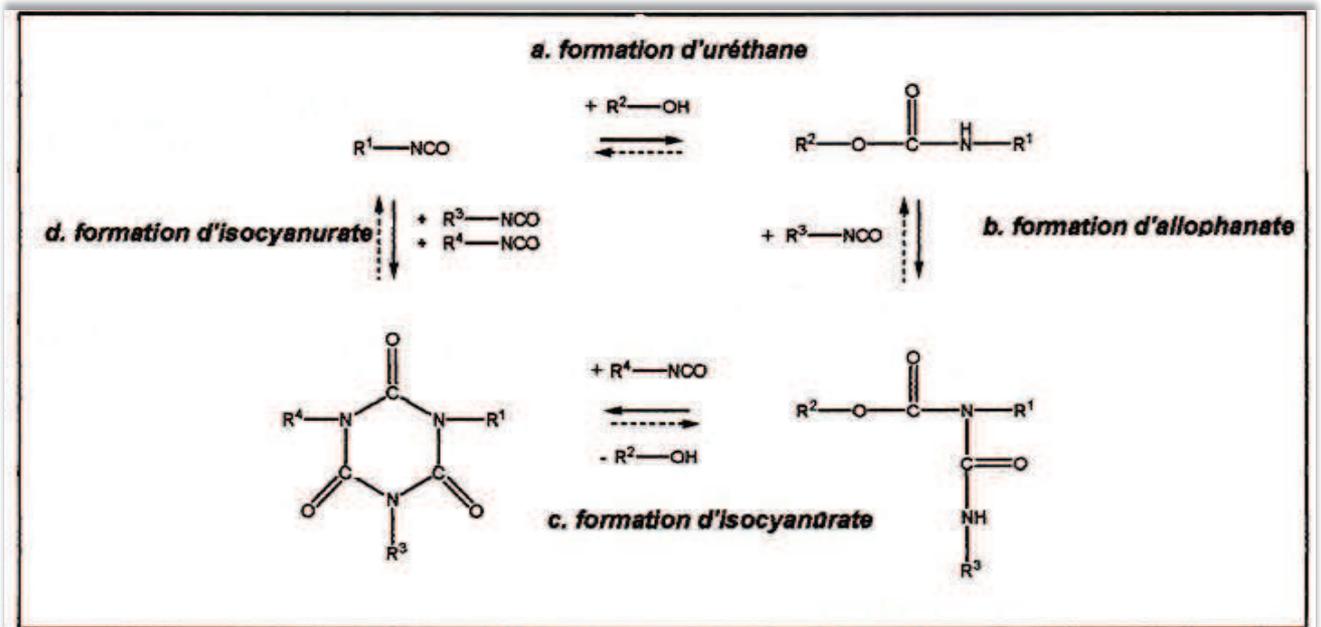


Figure I.16. Différentes réactions entre les groupes NCO et OH. [LAP05]

## 1.3.4. Les composants de formulation d'une mousse polyuréthane

Chaque formulation de mousses de polyuréthane souple a des critères de performance précis, Il ya des nombreux composants nécessaires à une formulation typique pour assurer que le produit sera à cellules ouvertes et continue à satisfaire d'autres exigences. Par exemple, les charges peuvent être ajoutés pour améliorer force, ou un agent tensioactif puissance plus faible peut être utilisé pour fournir une plus grande ouverture des cellules. Un exemple des types de composants qui pourraient être impliqués dans une formulation, et certains types gammes de concentration sont fourni dans le tableau suivant [KAU99] :

Tableau I.1. Type des composants et leur gamme d'utilisation dans la mousse PU [ETA03].

Composants	Poids en PCR
Polyol	100
Eau	1.5-7.5
Charge inorganique	0-150
Silicone surfactant	0.5-5

## CHAPITRE I : CHIMIE DE MOUSSE POLYURETHANE

---

Catalyseur à base d'Amine	0.1-1
Catalyseur organométalliques	0.01-5
Extenseur de Chain	0-10
Agent de réticulation	0-5
Additives	Variable
Agent gonflant auxiliaire	0-35
Isocyanate	25-85

### 1.3.4.1. ISOCYANATES

#### 1.3.4.1.1. Isocyanates aromatiques

Le groupe fonctionnel NCO est directement attaché au noyau aromatique. Celui-ci entraîne une délocalisation des charges négatives sur la fonction NCO, rendant ainsi les isocyanates aromatiques beaucoup plus réactifs que les isocyanates aliphatiques. Ces isocyanates ne nécessitent pas de catalyseur dans les réactions avec les alcools, et ont un coût relativement peu élevé. Mais ils ont le défaut d'engendrer des matériaux sensibles au vieillissement photolytique.

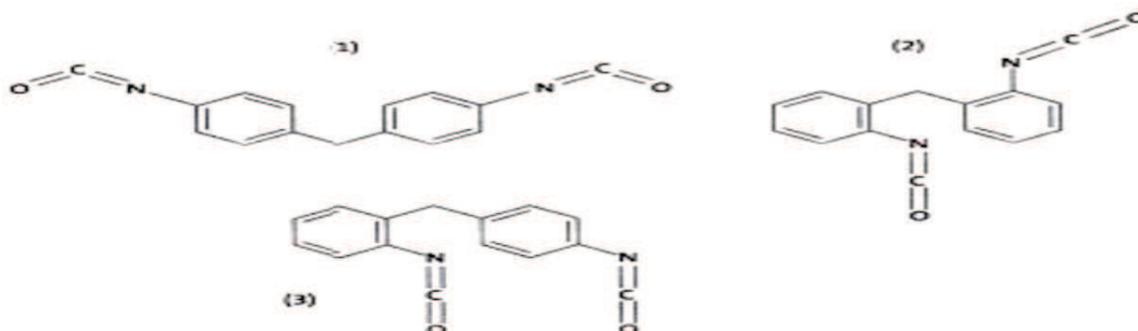
En effet l'oxydation possible des noyaux aromatiques par rayonnement UV peut provoquer un jaunissement de ces matériaux. Ils sont donc plutôt utilisés pour des polyuréthanes à applications spécifiques d'adhésifs ou d'enductions pour lesquelles la couleur n'est pas un aspect essentiel.

Les deux isocyanates aromatiques utilisés dans la synthèse des dispersions aqueuses de polyuréthane sont le diphenylméthanediiisocyanate et le toluène diisocyanate. **[ZOR05]**

## CHAPITRE I : CHIMIE DE MOUSSE POLYURETHANE

---

### a. Diphénylméthanediiisocyanate (MDI)



(1) 4,4'-diisocyanate de diphénylméthane

(2) 2,2'-diisocyanate de diphénylméthane

(3) 2,4'-diisocyanate de diphénylméthane

Figure I.17. Différents structures de Diphénylméthanediiisocyanate (MDI). [DUR02]

fNCO = 2, T de fusion = 43 °C.

Le MDI, dérivé du produit de la condensation de l'aniline avec le formaldéhyde suivie de la transformation des fonctions NH<sub>2</sub> en NCO, possède une structure assez rigide et dimérise spontanément à basse température. Cette dimérisation, bien que lente, altère les propriétés du produit. Ainsi, le MDI ne peut pas être conservé plus de six mois. Sa faible durée de vie est l'inconvénient majeur de cet isocyanate.

La parfaite symétrie du MDI laisse penser que les deux fonctions NCO devraient, en théorie, avoir la même réactivité. Or en pratique, des études cinétiques ont montré que le deuxième groupe NCO est deux fois moins réactif une fois que le premier a réagi.

Le MDI est généralement produit sous la forme 4,4-diphénylméthane diisocyanate. On peut cependant trouver des traces des isomères 2,4 et 2,2.

## CHAPITRE I : CHIMIE DE MOUSSE POLYURETHANE

---

Cet isocyanate, principalement à cause de son caractère aromatique, n'est que peu souvent utilisé dans la synthèse de dispersions aqueuses de polyuréthane. Cependant, certains l'utilisent, notamment en le mélangeant avec des isocyanates aliphatiques. [DUR02]

### b. Toluène diisocyanate (TDI)



**Figure I.18.** Isomères du diisocyanate de toluène (TDI) et le taux de réaction relative des divers groupes isocyanate à température ambiante. [ETA03]

$f_{\text{NCO}} = 2$ , T de fusion = 13 °C.

Le TDI existe sous deux formes isomères, 2,4 et 2,6 toluène diisocyanate, et est généralement commercialisé sous la forme d'un mélange constitué de 80% de la forme 2,4 et de 20% de la forme 2,6 environ. La synthèse du TDI se fait à partir du toluène. Elle inclut une étape de dénitration suivie d'une étape de réduction, donnant les deux isomères du diaminotoluène. Après réaction avec le phosgène, on obtient alors les deux isomères du TDI.

L'inconvénient de cet isocyanate, en plus de sa faible résistance au rayonnement ultra-violet, est sa toxicité (due à sa faible pression de vapeur). En effet, il peut provoquer des gênes de la respiration et une irritation des poumons. C'est pourquoi, même si cet isocyanate peut être utilisé comme monomère, il est généralement transformé en des polymères dérivés, comme, par exemple, le polyoxyde de propylène de poids moléculaire faible (1000) ayant réagi avec deux molécules de TDI. Ainsi on obtient des produits liquides et beaucoup moins toxiques.

## CHAPITRE I : CHIMIE DE MOUSSE POLYURETHANE

Ces produits dérivés ont un taux de dimérisation très faible, et donc une excellente durée de vie. Une fois stockés dans des containers hermétiques, ils peuvent être conservés plusieurs années. La fonction NCO présente sur le carbone 4 est beaucoup plus réactive que celles sur les carbones 2 ou 6. Une fois que le groupe NCO du carbone 4 a réagi, le second NCO est approximativement 8 fois moins réactif que le premier. [DUR02]

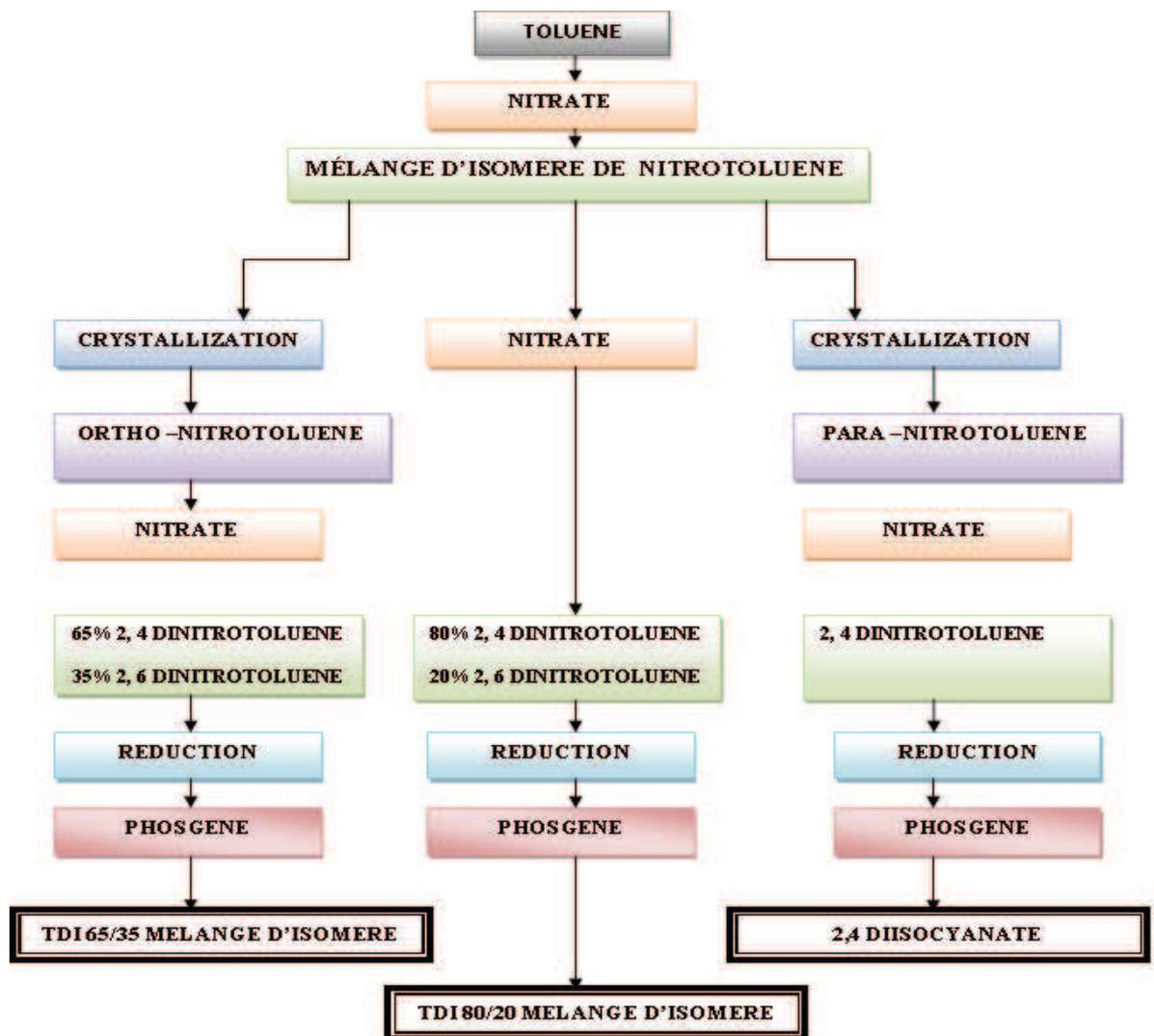


Figure 1.19. Diagramme de la préparation commerciale du TDI. [KAU99]

## CHAPITRE I : CHIMIE DE MOUSSE POLYURETHANE

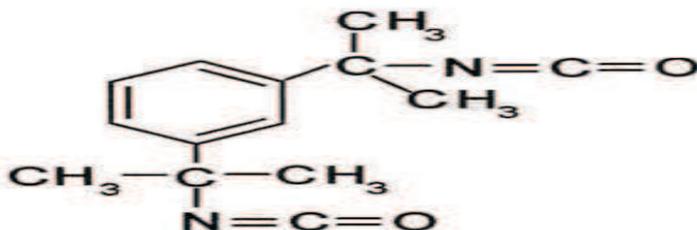
---

### I.3.4.1.2. Isocyanates aliphatiques

La fonction NCO n'est pas directement liée à une double liaison, ce qui confère aux polyuréthanes à base de ces isocyanates une excellente résistance à la lumière et au vieillissement. Le caractère aliphatique entraîne une plus faible réactivité. C'est pourquoi ces isocyanates réagissent plus lentement et nécessitent l'utilisation d'un catalyseur. Leur réactivité avec les groupements carboxyles et avec l'eau est aussi plus faible et il n'y a pas de réaction d'auto condensation.

Ces isocyanates permettent la synthèse de prépolymères à des températures de réaction plus élevées (100-120°C contre 60-80°C pour des isocyanates aromatiques) et possèdent une viscosité plus faible. Pour toutes ces raisons, ils sont généralement préférés aux isocyanates aromatiques pour la formulation de dispersions aqueuses de polyuréthanes, malgré leur coût beaucoup plus élevé. Les trois isocyanates aliphatiques utilisés dans la synthèse des polyuréthanes sont le tétraméthylxylènediisocyanate, l'isophoronediiisocyanate et le dicyclo-hexa-méthyl-méthane diisocyanat.

#### a. Tétraméthylxylènediisocyanate (TMXDI)



#### 1,3- tétraméthylxylènediisocyanate

Figure I.20. Structure de Tétraméthylxylènediisocyanate (TMXDI). [DUR02]

fNCO = 2, T de fusion = -10°C.

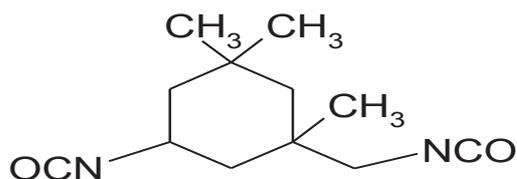
## CHAPITRE I : CHIMIE DE MOUSSE POLYURETHANE

---

La synthèse de cet isocyanate est basée sur la thermolyse d'une biurée. Cette thermolyse génère un acide isocyanique qui réagit avec une diamine pour former l'isocyanate. Les autres produits de cette réaction sont recyclés au cours de la réaction (alcools, diéthylamines) à l'exception de l'azote, qu'il faut éliminer.

Le TMXDI peut se trouver sous la forme de deux isomères, 1,3 et 1,4. Le p-TMXDI (isomère 1,4) est utilisé dans la fabrication de produits polyuréthane rigide, alors que le m-TMXDI (isomère 1,3) est celui utilisé dans la synthèse de dispersions aqueuses de polyuréthane, puisqu'il est liquide contrairement au p-TMXDI.

### b. Isophoronediiisocyanate (IPDI)



**Figure I.21.** Structure d'isophoronediiisocyanate(IPDI). [DUR02]

$f_{NCO} = 2$ , T de fusion =  $-60^{\circ}\text{C}$ .

L'IPDI est obtenu par phosgénation de l'isophorone diamine. On le trouve généralement sous la forme d'un mélange 75/25 des isomères bateau et chaise. Il s'agit d'un diisocyanate cycloaliphatique asymétrique.

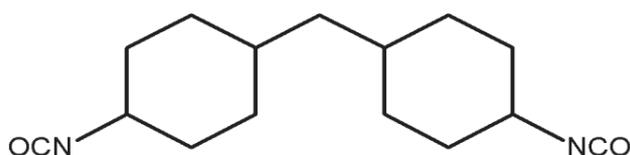
Les deux fonctions isocyanates occupent une position différente sur la molécule. Le groupement NCO attaché directement au cycle est appelé « groupement primaire », celui relié au cycle par l'intermédiaire d'un groupe CH<sub>2</sub> est appelé « groupement secondaire ». Ces deux fonctions réagissent différemment suivant les conditions de synthèse et les catalyseurs utilisés.

## CHAPITRE I : CHIMIE DE MOUSSE POLYURETHANE

---

Le principal avantage de l'IPDI, en plus du fait qu'il permet la fabrication de produits séchant rapidement et résistants au jaunissement, est son faible coût, qui en fait l'un des isocyanates les plus utilisés dans la synthèse des polyuréthanes.

### c. Dicyclohexylméthanediiisocyanate (H12MDI)



**Figure I.22.** Structure dicyclohexylméthane 4,4 diisocyanate(H12MDI). [DUR02]

$f_{\text{NCO}} = 2$ ,  $T$  de fusion =  $-71^{\circ}\text{C}$ .

LE H12MDI est un isocyanate aliphatique "secondaire", synthétisé par la phosgénation de l'amine précurseur préparée par l'hydrogénation du méthylène diphénylamine. Il est donc l'homologue aliphatique du MDI.

On le trouve généralement sous la forme d'un mélange 80/20 de stéréo isomères bateau/chaise. Il réagit lentement, comme tous les isocyanates aliphatiques. Il est lui aussi couramment utilisé dans la synthèse de dispersions aqueuses de polyuréthane.

#### 1.3.4.2. Polyols

Plusieurs types de polyols peuvent être choisis, suivant l'utilisation finale, le procédé de fabrication utilisé, le coût... Les principales familles chimiques sont les polyéthers et les polyesters. Mais des polyols plus spécifiques, comme les polymères acryliques ou les polycarbonates diols sont parfois utilisés pour conférer aux dispersions aqueuses des propriétés particulières.

## CHAPITRE I : CHIMIE DE MOUSSE POLYURETHANE

### a. Polyéthers

Les polyéthers hydroxylés sont en général obtenus par la polyaddition, anionique ou cationique, de monomères cycliques, comme l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène ou encore le tétrahydrofurane. Le cas de la polymérisation linéaire anionique de l'oxyde de propylène est détaillé dans la figure.

Les masses molaires des polyols polyéthers utilisés dans la synthèse de polyuréthanes varient de 250 à 8000. Leur fonctionnalité peut aller de 2 à 7 en fonction de la nature de la molécule utilisée comme amorceur. Les groupements terminaux de ces diols polyéthers peuvent être primaires ou secondaires.

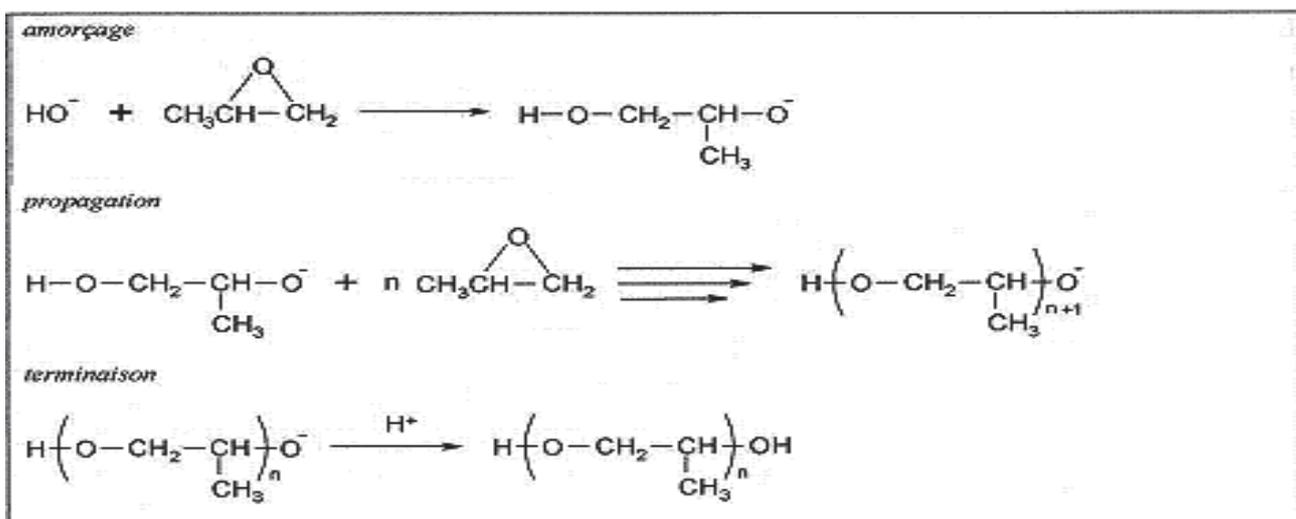


Figure I.23. Polyaddition de l'oxyde de propylène. [DUR02]

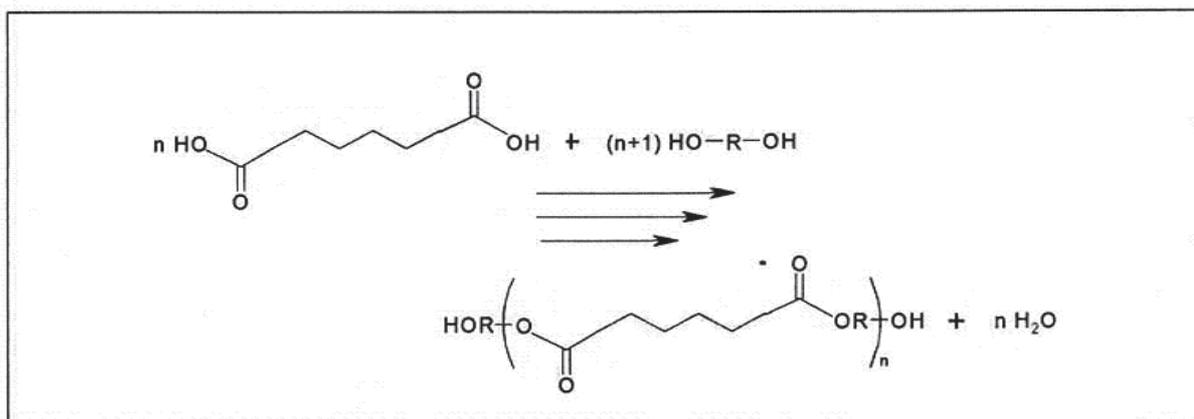
Cependant, le principal avantage de cette famille de polyols est leur coût, particulièrement bas, à cause de la grande disponibilité des matières premières utilisées dans leur fabrication.

Les autres caractéristiques physiques des polyéthers sont une faible température de transition vitreuse, une excellente résistance à l'hydrolyse, une adhésion modeste et une faible résistance à la traction.

## CHAPITRE I : CHIMIE DE MOUSSE POLYURETHANE

### b. Polyesters

Les polyesters polyols sont obtenus par l'utilisation d'un excès d'alcool di- ou polyfonctionnel dans leur polyestérification avec des diacides ou des anhydrides carboxyliques, ce qui produit des chaînes polyester avec des groupements terminaux hydroxyles (**Figure II.6**).



**Figure I.24.** Réaction d'estérification d'un acide avec un excès contrôlé de diol. [DUR02]

La grande variété de matières premières disponibles permet un large choix de produits finis, avec propriétés diversifiées. Bien qu'il soit possible de produire des polyesters insaturés ou saturés par la sélection d'acides ou anhydrides appropriés, seuls les polyesters saturés, qui ont une meilleure durabilité, sont utilisés pour les dispersions de polyuréthanes. Ces chaînes polymères sont généralement linéaires ou faiblement ramifiées, suivant le type de monomère, avec des masses moléculaires allant de 1000 à 10000.

La sélection des matières premières et les conditions de polymérisation permettent de fabriquer des polyesters avec de groupements hydroxyles terminaux primaires ou secondaires.

Les polyesters ont une bonne flexibilité, et une bonne résistance chimique. Un des avantages des polyesters par rapport aux polyéthers est que le rayonnement UV n'entraîne pas la formation de groupements peroxydes. Ils ont aussi une stabilité à l'hydrolyse correcte et un prix modéré, mais supérieur à celui des polyéthers.

## CHAPITRE I : CHIMIE DE MOUSSE POLYURETHANE

---

### c. Acryliques

Les polymères acryliques sont une grande famille de polymères dérivés des acides acrylique et méthacrylique, ou de leurs esters polymérisés.

Ces polymères peuvent avoir des propriétés physiques très différentes, suivant les monomères et le procédé de fabrication utilisé. Les oligomères acryliques à fonction hydroxyle sont le plus souvent utilisées pour des produits à haute performance, pour leur brillant élevé, leur excellente résistance chimique et leur durabilité.

Les polymères acryliques sont synthétisés par une simple réaction de polyaddition et leur poids moléculaire est facilement contrôlable. La fonctionnalité hydroxyle est donnée par le 2-hydroxyéthyl acrylate (HEA), ou l'hydroxyéthyl méthacrylate (HEMA), bien que d'autres monomères puissent aussi être utilisés.

Cette polyaddition radicalaire donne des polymères ayant un degré de polymérisation très élevé, ce qui n'est pas souhaité pour les dispersions aqueuses de polyuréthanes. Pour contrôler le degré de polymérisation (DP), il est indispensable d'utiliser des agents de transfert, comme les thiols. De plus, afin de contrôler le taux de groupements OH dans la chaîne, il est possible de fabriquer des copolymères avec l'HEA ou l'HEMA et des monomères acryliques sans groupements OH.

### d. Polycarbonates aliphatiques

Il y a principalement deux modes de synthèse des polycarbonates aliphatiques, soit par une copolymérisation directe d'éthers cycliques avec le CO<sub>2</sub>, soit par une polymérisation par ouverture de cycle à partir de carbonates cycliques.

La première publication sur les polycarbonates de haut poids moléculaire, traite de la copolymérisation de l'oxyde de propylène (R=CH<sub>3</sub>) avec CO<sub>2</sub>. Depuis, la copolymérisation des éthers cycliques avec le CO<sub>2</sub> a été abondamment étudiée. Cette réaction des éthers cycliques avec le CO<sub>2</sub> peut aussi être utilisée pour former des carbonates cycliques. Alors, une approche alternative à la copolymérisation est la polymérisation par ouverture du cycle du carbonate cyclique qui contient la structure du polycarbonate souhaité.

## CHAPITRE I : CHIMIE DE MOUSSE POLYURETHANE

---

Les polycarbonates diols sont généralement obtenus soit par polycondensation du phosgène avec des diols, soit par transestérification de carbonates cycliques avec des diols. Mais d'autres méthodes de synthèse de polycarbonates diols sont encore étudiées, comme par exemple la glycolyse du polypropylène carbonate de haut poids moléculaire, ou plus récemment, la polymérisation par ouverture de cycle du triméthylène carbonate et du néopentyl carbonate.

Les polycarbonates ont une utilisation majeure dans l'élaboration des matériaux à haute valeur ajoutée, grâce à leurs propriétés optiques et leur stabilité (notamment stabilité thermique).

Les polycarbonates diols sont utilisés dans les élastomères polyuréthanes et dans les dispersions aqueuses de polyuréthanes souvent en combinaison avec des polyéthers diols.

Le principal avantage des polyuréthanes contenant des groupements carbonates est leur résistance à l'eau élevée, en comparaison avec les polyuréthanes à base de polyester. Cela vient du fait que l'hydrolyse des groupements carbonate ne produit pas d'acides, évitant ainsi l'autocatalyse de l'hydrolyse (qui a lieu dans le cas des esters). **[DUR02]**

### **I.3.4.3. Eau**

L'eau est ajoutée à ces formulations à réagir avec l'isocyanate, cette réaction produit des polyurées, dioxyde de carbone et de la chaleur. La diffusion de dioxyde de carbone résulte en bulles de gaz dans le polyol (considéré comme agent gonflant chimique).

Le Contrôle de la quantité d'air contenue dans le polyol brut est une façon de contrôler le nombre de sites de nucléation dans le mélange réactionnel. L'initiation rapide des petites bulles augmente soit par la diffusion du gaz dioxyde de carbone ou par coalescence avec d'autres bulles. **[ETA03]**

# CHAPITRE I : CHIMIE DE MOUSSE POLYURETHANE

## I.3.4.4. Les catalyseurs

### I.3.4.4.1. Catalyseur à base d'amine

Les amines tertiaires sont les plus couramment utilisées en mousse de polyuréthane. Généralement considéré comme catalyseurs de soufflage, la plupart des amines offrent également une contribution à la réaction de gélification.

L'activité catalytique des amines est due à la présence d'une paire d'électrons libres sur l'atome d'azote.



L'encombrement stérique autour de l'atome d'azote et les effets électroniques des groupes substituant sont les principaux facteurs influençant l'activité catalytique de différentes amines. Le type et la concentration de catalyseur amine peuvent être sélectionnés pour satisfaire les exigences du processus tels que le temps de crémage, le profil de nucléation, le temps de gélification et même l'état de la surface de la peau extérieure.

En général, les bonnes exigences pour une activité catalytique consistent en :

Le catalyseur est un nucléophile fort, capable d'attaquer le carbone du groupe isocyanate. Le catalyseur est capable de former facilement une complexe amine hydrogène actif. Le catalyseur est soluble dans l'eau et forme des liaisons hydrogène stables avec de l'eau.

#### a. Formation d'isocyanate-Amine complexe.

Le premier mécanisme proposé par Baker et Holdsworth en 1947, il consiste à l'attaque nucléophile réversible sur l'atome de carbone par l'amine pour former un complexe activé. Avec les isocyanates aromatiques du carbonyle et des groupes aromatiques ont tous deux modérés électro-effets.

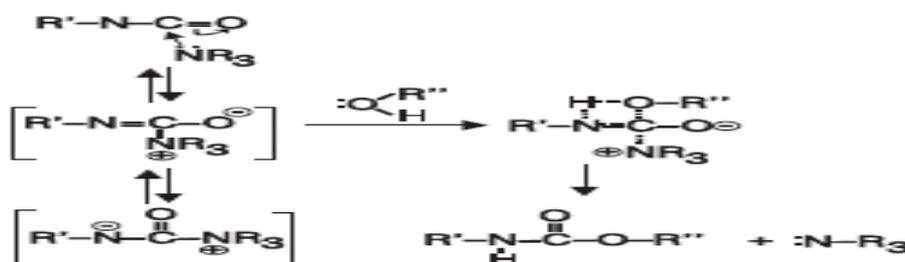


Figure I.25. Formation d'isocyanate-Amine complexe. [SIV07]

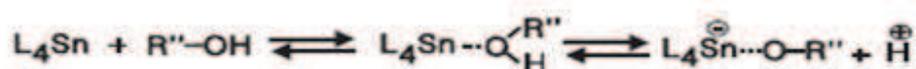


## CHAPITRE I : CHIMIE DE MOUSSE POLYURETHANE

### I.3.4.4.2. Catalyseurs organométalliques

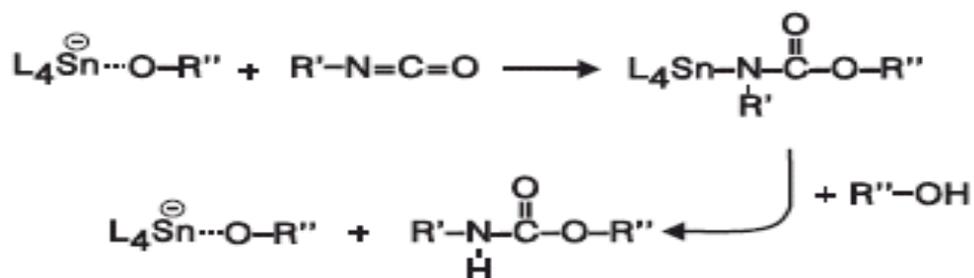
La réaction de gélification entre l'isocyanate et le polyol est favorisée par des catalyseurs organométalliques. Parmi les nombreux métaux disponibles, composés de l'étain sont les plus largement utilisés. Ces composés agissent comme des acides de Lewis et sont généralement utilisés pour fonctionner en interaction avec des sites de base dans les composés d'isocyanates et de polyols.

Trois mécanismes complémentaires pour la formation du complexe activé peuvent être envisagés. Dans le premier, le polyol est activé par la formation d'un complexe avec le catalyseur à étain.



**Figure I.27.** Activation de polyol par la formation d'un complexe avec le catalyseur à étain. [LEE09]

''L'' symbolise un ligand substituant de la molécule d'étain. De l'adduit alcool étain, l'alcoolate d'étain peut réagir avec un isocyanate pour donner un carbamate, qui réagit ensuite avec un polyol supplémentaire pour propager le polymère et régénérer l'espèce catalytique.



**Figure I.28.** Le premier mécanisme de réaction entre l'alcoolate d'étain et isocyanate.

## CHAPITRE I : CHIMIE DE MOUSSE POLYURETHANE

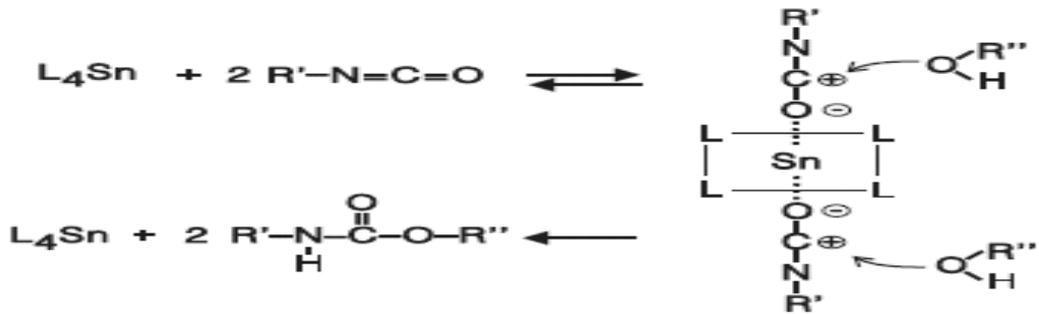


Figure I.29. Le second mécanisme. [LEE09]

Le troisième mécanisme tient compte de la synergie observée expérimentalement entre les composés organométalliques et de catalyseurs aux amines tertiaires qui sont plus forts que les bases de Lewis isocyanates et d'alcools, et leur complexation de composés métalliques est attendue. Ce complexe d'étain-amine accepte alors une molécule de polyol pour continuer à activer le complexe et pour promouvoir la formation d'un alcoolate d'étain.

Un groupe carboxylate laissé accepter le proton et ouvre une position pour l'insertion d'un groupe isocyanate. Une réaction subséquente avec un polyol supplémentaire propage le polymère et régénère l'espèce catalytique.

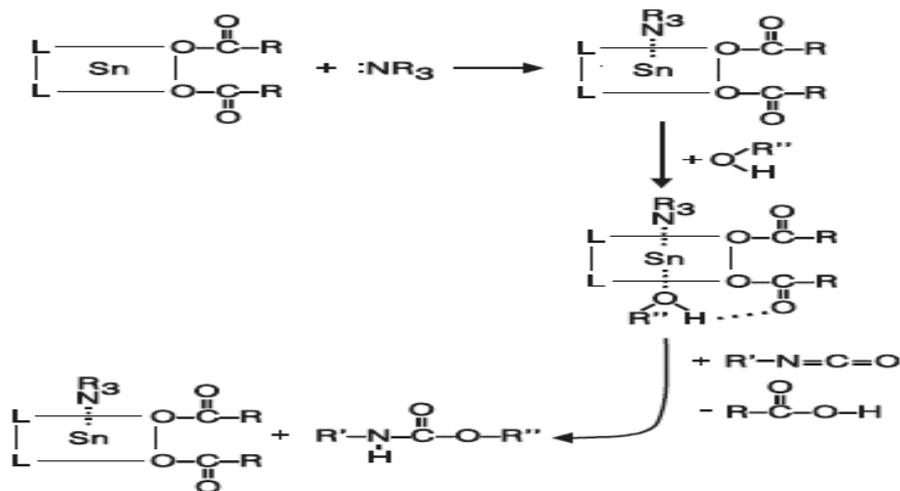


Figure I.30. Le troisième mécanisme. [LEE09]

## CHAPITRE I : CHIMIE DE MOUSSE POLYURETHANE

Quelque type organométallique commercialisé :

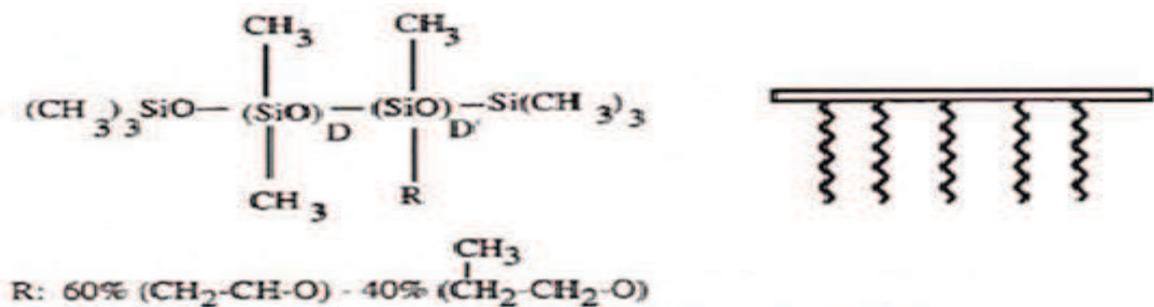
Tindiacetate ;tindioctoate ;dialkyltin ;dibutyllaurate,dibutyltin

diacetate,stannousoctoate,dibutylmecraptide, dibutyl tin thiocarboxylate,dibutyl tin malate,dioctyl tin mercaptide,dioctyl tin thicarboxlate,phenylmercury,silverpropionate ou tin octenaoate. [LEE09]

### I.3.4.5. Surfactants (tensioactifs)

Les copolymères greffés constitués d'un polydiméthyl siloxane et les groupes d'oxyde de polyéthylène, oxyde de propylène qui sont utilisés comme agents tensioactifs pour stabiliser les cellules de mousse dans le polyuréthane souple lors du processus de formation de la mousse.

Les propriétés mécaniques de la mousse de polyuréthane dur telles que la perméabilité de l'air et de la taille des cellules sont considérablement influencées par la structure de la silicone tensioactive entrant dans la formulation.



**Figure I.31.** La structure d'un type silicone surfactant utilise dans le procédé de

La mousse polyuréthane. [ZHA99]

Il est démontré que la silicone surfactant a un important impact sur la génération de cellules et la phase de la stabilisation des cellules ouvertes. Une série de tensioactifs siliconés avec différentes structures a été testée. Les agents de surface ayant une teneur en silicone plus élevée fournissent une tension de surface inférieure et aident l'augmentation de nombre de bulles d'air introduites lors du mélange. [ZHA99]

En conséquence la mousse de polyuréthane produite contient plus de silicone tensioactif a une structure cellulaire de plus petite taille.

## CHAPITRE I : CHIMIE DE MOUSSE POLYURETHANE

Il est également montré que le tensioactif siliconé peut :

- Lancer la nucléation des bulles
- Stabiliser la structure cellulaire
- Emulsifier les ingrédients incompatibles
- Réduire la tension de surface. [NIE04]

La différence entre elle réside dans la longueur le squelette de silicone et le pourcentage de polyéther.  
Exemple [ZHA99] ;

**Tableau I.2.** Différentes types de silicone surfactant. [CLA08]

Structure de Surfactant	X	Y	Taux de silicone/polyéthere	longueur de chaine siloxane
<i>MD<sub>1</sub>D<sub>1</sub><sup>a</sup>M<sup>a</sup></i>	119	21	0.324	142
<i>MD<sub>1</sub>D<sub>1</sub><sup>a</sup>M</i>	85	15	0.326	102
<i>MD<sub>1</sub>D<sub>1</sub><sup>a</sup>M</i>	51	9	0.331	62
<i>MD<sub>1</sub>D<sub>1</sub><sup>a</sup>M</i>	54	6	0.501	62
<i>MD<sub>1</sub>D<sub>1</sub><sup>a</sup>M</i>	57	3	1.013	62
<i>MD<sub>1</sub>D<sub>1</sub><sup>a</sup>M<sup>b</sup></i>	51	9	0.124	62

Quelques types de silicone surfactants commercialisés :

Polyalkylsiloxane, polyoxyalkylene polyol-modified dimethylpolysiloxane, glycol-modified dimethylpolysiloxane, polyhydrosiloxane. [CLA08]

### I.3.4.6. Agents de réticulation

Dans les systèmes de polyuréthane, des agents de réticulation sont généralement des molécules à chaîne courte contenant des amines ou fonctions hydroxyle et ayant une fonctionnalité supérieure à trois.

Ils peuvent être ajoutés à ces systèmes pour fournir une augmentation de la charge ou la stabilité de mousse initial.

## CHAPITRE I : CHIMIE DE MOUSSE POLYURETHANE

---



**Figure I.32.** Structure de diéthanolamine. [SAW04]

Ces agents sont les plus souvent appliqués dans les formulations de mousse moulée. Afin de permettre l'ouverture des cellules à se produire, l'activité de surface inférieure doivent être utilisés. Toutefois, les tensioactifs ne sont pas assez puissants pour stabiliser complètement la mousse, et les agents de réticulation sont ajoutés pour fournir un degré supplémentaire de stabilité dimensionnelle.

Quelque type des agents de réticulation commercialisés :

Ethylène glycol, diethylene glycol, propylene glycol, dipropylene glycol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, neopentyl glycol, glycerol, trimethylolpropane. [SAW04]

### I.3.4.7. Agents gonflants auxiliaires

La réaction de l'eau et l'isocyanate fournit le mécanisme principal de soufflage pour les mousses de polyuréthane souple, certains produits nécessitent l'utilisation des agents gonflants auxiliaires pour atteindre les niveaux souhaités de densité apparente.

Ces agents gonflants sont des solvants de bas point d'ébullition qui sont inertes dans les réactions chimiques. Comme les réactions très exothermiques procédant l'expansion, la température dans les mélanges atteint ou dépasse 130 ° C en deux minutes. Cette hausse de température suffit pour vaporiser les solvants à faible point d'ébullition, en fournissant de gaz supplémentaires pour développer la mousse. L'évaporation de ces fluides supplémentaires absorbe beaucoup de chaleur nécessaire pour accroître la quantité de gaz dans la structure cellulaire et par conséquent, ces formulations emploient généralement des niveaux plus élevés de catalyseur pour promouvoir des niveaux accrus de génération de la chaleur. [MIY93]

En termes de traitement, l'agent gonflant auxiliaire de meilleur choix est encore le chlorofluorocarbone 11 (CFC 11), mais les préoccupations environnementales en ce qui concerne la couche d'ozone ont fait de son utilisation intenable. Une alternative à CFC 11 est d'utiliser

## CHAPITRE I : CHIMIE DE MOUSSE POLYURETHANE

---

fluorocarbures halogénés chlorés (HCFC- 123 et HCFC-141) qui sont déclarées d'avoir un faible potentiel d'appauvrissement de la couche d'ozone. Toutefois, la production à grande échelle de ces agents est difficile et sont aussi en train de disparaître en raison de préoccupations environnementales. [CHI97]

Par conséquent, trouver des alternatives est une grande priorité pour les fabricants de mousse. La technologie existe actuellement pour l'utilisation de chlorure de méthylène et de l'acétone, mais chacun de ces produits inclut leurs propres risques. Le processus de chlorure de méthylène actuellement disponible nécessitant l'ajout de catalyseurs d'action retardée dans les formulations pour obtenir les produits désirés. L'utilisation de dioxyde de carbone liquide est de plus en plus populaire. Ces agents ne sont que ceux qui sont recherchés, et beaucoup d'autres sont également en cours d'évaluations. [KAU99]

### I.3.4.8. Les additifs

Afin d'obtenir des propriétés spécifiques, il est parfois nécessaire d'inclure un additif. Certains additifs sont utilisés pour rendre le produit plus attrayant pour les consommateurs. Par exemple les colorants peuvent être ajoutés à dissimuler le jaunissement de produits ou la réalisation d'une spécification.

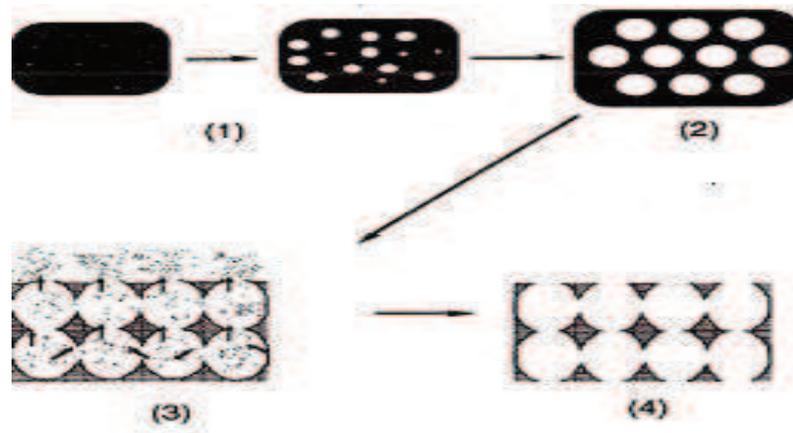
D'autres additifs sont inclus à l'amélioration de la performance de produits tels que les retardateurs de flamme, des agents antistatiques, bactériostatiques, ou des stabilisants UV pour dissimuler le jaunissement de la mousse. [BEC04]

Enfin, certains additifs peuvent être nécessaires dans des applications spéciales. Par exemple, des plastifiants pour réduire la viscosité dans le moule, l'ouvre-cellule pour améliorer les mécanismes de rupture de la paroi cellulaire, et des comptabilisant pour améliorer l'émulsification. [CLA98]

# CHAPITRE I : CHIMIE DE MOUSSE POLYURETHANE

---

## I.4. Le processus de moussage et l'expansion:



**Figure I.33.** Vue microscopique des différents stades de formation de mousse. [ZHA99]

Les quatre stades du processus de la de formation de mousse sont les suivants:

- (1) Génération de bulles et de la croissance,
- (2) Formation de réseau de bulles (expansion de la mousse),
- (3) Séparation micro phase urée (polymère renfort) et l'ouverture des cellules,
- (4) Durcissement final. [ZHA99]

### I.4.1. Initiation des bulles

La densité des cellules dans une mousse a non seulement des effets directs sur ses propriétés physiques, mais qu'un plus grand nombre de cellules par unité de volume se traduit par une mousse stable et plus visqueuse. Pour gérer ce paramètre important, il est donc important de comprendre et contrôler le mécanisme de nucléation dans la mousse. Avant d'être mis sur un convoyeur de blocs de mousse ou dans un moule, le mélange réactif est essentiellement une phase liquide continue. Gaz de Bulles dans la mousse peut se développer et que les gaz se diffusent entre eux, et qui peuvent provenir de cinq sources principales:

## CHAPITRE I : CHIMIE DE MOUSSE POLYURETHANE

---

- 1) Gaz dégagé par les réactions de moussage,
- 2) Gaz entraînés dans le liquide pendant le mélange,
- 3) Gaz dissous dans le liquide des réactifs,
- 4) Auxiliaires agents gonflants de vaporisation,
- 5) Gaz dégagé par la décomposition thermique des additifs ou composants.

Kanner et Decker ont montré que l'évolution de dioxyde de carbone des réactions (source 1) ne se produit pas dans ces systèmes. L'Auto-nucléation a été démontré qu'elle est absente sur une large gamme de conditions, beaucoup sont plus favorables à la nucléation que ceux qui sont existant sur la production des lignes de mousse.

Ils ont montré que les bulles sont introduites physiquement par un mélange d'air dans le mélange, et que cet entraînement produit plus de bulles pour tenir compte de toutes les cellules présentes dans une mousse de polyuréthane.

Leurs travaux ont également montré que les nouvelles petites bulles ne s'assemblent pas, à tout moment pendant le processus de formation de mousse comme on s'y attendrait si l'auto-nucléation de dioxyde de carbone se produit.

D'autres chercheurs ont présenté un traitement thermodynamique qui a montré que la nucléation des bulles dans les mousses de polyuréthane nécessite plus d'énergie qui est disponible par tout mécanisme autre que l'entraînement mécanique lorsqu'en considèrent le nombre des bulles produites dans la mousse.

La recherche a montré que s'il n'ya pas un gaz suffisamment dissous dans les composants avant de le mélanger (Source trois), des mousses pauvres ou incohérentes seront produites. Cela peut se produire si une formulation est utilisée trop tôt après sa prise. **[KAU99]**

En raison de l'importance du nombre de cellules sur les propriétés finales de la mousse, les fabricants tentent de contrôler la quantité de gaz dissous et entraînés dans le système. Trop de dissolution ou gaz entraîné peut facilement conduire à des problèmes dans la structure cellulaire.

## CHAPITRE I : CHIMIE DE MOUSSE POLYURETHANE

---

### I.4.2. Croissance des bulles

Le gaz dissous dans la phase liquide peut résulter de plusieurs sources. Une fois le liquide est saturé en gaz, le gaz additionné évolue dans le système et sera une phase distincte. Tel que discuté, la nucléation de molécules dans une nouvelle phase n'a pas été observée à se produire, ce qui indique que le premier débouché pour les molécules de gaz du liquide est déjà existant. Ainsi, la croissance des bulles est promue de la diffusion du gaz dans les bulles et l'expansion des phases de gaz en raison de l'augmentation de la température de la mousse.

L'autre mécanisme important de la croissance de la bulle est une conséquence de l'énergie de surface libre en courbes interfaces gaz-liquide. Ceci est lié par la relation de Laplace montré dans l'équation où :

$$DP=2g / Rc$$

**DP** : est l'excès de pression dans la bulle par rapport au liquide qui l'entoure,

**g** : est la tension de surface du liquide,

**Rc** : est le rayon critique de la bulle.

Le résultat de l'équation est que les petites bulles sont plus à la pression que les grandes bulles.

Tous les mousses réelles commencent par une distribution de tailles de bulles, mais la diffusion des bulles plus petites ensemble est vite dans les plus grandes. Il est observé que le temps de réaction augmente, la taille moyenne des bulles d'un système poly dispersé augmente, mais le nombre total de bulles diminue.

De toute évidence, la coalescence de bulles n'est pas le seul mécanisme de croissance de la bulle ou toute tentative de produire une mousse se traduirait par une seule grande cellule. Cela est particulièrement improbable, compte tenu de l'accroissement de la viscosité de la phase de polyol comme le produit de réaction de gélification. D'autre part, ces informations ne fournissent qu'un savoir utile.

## CHAPITRE I : CHIMIE DE MOUSSE POLYURETHANE

---

Si la tension de surface du liquide peut être réduite, la pression force motrice aux fusionner sera réduite, conduisant à une plus mousse stable composée de plus petite taille moyenne de cellules. Dans l'ensemble, il est considéré que l'évolution du dioxyde de carbone, la chaleur de la réaction exothermique, et coalescence tous travaillent ensemble pour contribuer à la vitesse de croissance de bulle.

### I.4.3. Stabilisation des bulles

Il est évident que si le processus de croissance cellulaire n'a pas été interrompu la survie des cellules va augmenter très grande et le matériau constituant les puits atteint les limites de rupture.

Toutes les cellules se diviseraient en une autre et toute la structure de la mousse s'effondrerait.

Dans l'autre extrême, il peut arriver que tous les gaz des cellules diffusent lentement dans l'atmosphère, la pression dans les cellules diminue progressivement et les cellules deviennent progressivement plus petites et disparaissent si l'énergie de déformation élastique dans la masse des parois cellulaires est le principal facteur contrôlant la taille des bulles (thermoplastiques, par exemple).

Le Contrôle de la croissance et la stabilisation de la cellule est essentielle dans la production cellulaire. Ceci est accompli par solidification soudaine ou une réduction progressive de la déformabilité de la matrice polymérique de sorte que la pression à l'intérieur des cellules ne sera pas suffisante pour provoquer plus de déformation des parois.

Toutefois, une nouvelle réduction de la déformabilité de la matrice, plus suffisante pour la stabilisation de mousse; est nécessaire pour donner une résistance mécanique au produit cellulaire avec le système Polymère thermoplastique, à la fois la stabilisation des cellules et le renforcement des parois cellulaires sont atteints par le refroidissement contrôlé et progressif du polymère qui augmente la viscosité et le module des parois cellulaires.

## CHAPITRE I : CHIMIE DE MOUSSE POLYURETHANE

---

### I.4.4. Ouverture de cellule

Il ya deux types des mousses de polymères cellulaires ouverts et fermées. Dans le type de cellule fermée, chaque cellule est individuelle, généralement la forme sphérique, et entièrement fermée par les parois plastiques. Ce type de structure cellulaire a une bonne propriété d'isolation ainsi que le degré élevé de flottabilité.

Dans le type de cellules ouvertes, toutes les cellules sont inter reliés. Ce deuxième type de structure cellulaire est connu pour son pouvoir absorbant et de l'action capillaire. Un produit cellulaire est composé de solide-gaz ; une phase continue de polymère et une phase gazeuse continue ou discrète, créée par un agent moussant.

La structure cellulaire dépend de la nature du processus de la cellule-mousse, d'où les additifs (agents moussants) sont utilisés dans les processus d'expansion. **[DOU07]**

### I.5. Notice d'information sur des produits polyuréthane –mousse souple

#### a. Introduction

Les mousses polyuréthane soit mousse PUR polyéther, PUR polyester, PUR HR (haute résistance) et mousse moulée polymérisée à chaud ou à froid doivent être considérées comme des matériaux ou des produits. Elles sont considérées comme des polymères industriels et ne sont classées ni comme produits dangereux, ni comme mélanges de substances dangereuses.

La mousse est un produit de polyaddition d'isocyanate, de polyol de type polyéther ou polyester et d'eau, contrôlée par des catalyseurs, des stabilisants et autres substances, aboutissant à une mousse de polyuréthane réticulée.

L'isocyanate et le polyol réagissent complètement lors de la fabrication, et la mousse obtenue ne contient pas d'isocyanate sous forme libre. Il n'y a pas aucun étiquetage n'est actuellement exigé pour ce produit à la classification, à l'emballage et à l'étiquetage des substances dangereuses.

## CHAPITRE I : CHIMIE DE MOUSSE POLYURETHANE

---

### b. Propriétés physiques

**Tableau I.3.** Certaines propriétés physiques. [REC01]

Forme physique	Solide, matériau volumineu, plus ou moins élastique
Masse spécifique	Variable selon la fabrication
Solubilité dans l'eau	10 à 600 Kg/m <sup>3</sup>
Odeur	Sans odeur ou odeur douce
Point d'éclair	Entre 315°C et 370 °C
Température de décomposition	Au-dessus de 180°C
Energie thermique	28000 KJ/Kg
Stabilité et réactivité	Le produit est stable à des température comprises entre -40°C et +120 °C

### c. Identification des risques d'incendie

La mousse est un matériau combustible avec un point d'auto- inflammation entre 370°C et 427°C et il provoque, en brûlant, une chaleur intense et une fumée épaisse. Elle peut également fondre lorsqu'elle est chauffée de cette T° et peut générer des produits de décomposition inflammables. Lors d'un incendie, des produits de décomposition comme le noir de carbone, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, des hydrocarbures sous forme gazeuse et des produits contenant de l'azote peuvent être produits à des concentrations diverses en fonction des conditions de combustion. Des gaz corrosifs peuvent également être produits si la qualité de mousse considérée contient des retardateurs de flamme. On utilise des extincteurs appropriés comme l'eau, CO<sub>2</sub>, poudre sèche, mousse liquide. Des termes comme des ignifugeants ou contient des retardateurs de flamme sont parfois utilisés pour décrire une amélioration de la résistance à l'inflammation dans des essais à petite échelle et ils ne reflètent pas les risques encourus dans des conditions d'incendies de l'échelle industrielle.

## CHAPITRE I : CHIMIE DE MOUSSE POLYURETHANE

---

### d. Données toxicologiques.

Tableau I.4. Certaines Données toxicologiques. [REC01]

Orale	Il n'existe aucune preuve de la toxicité de la mousse PU sous forme orale DL50 (orale chez les rats) > 5000 mg/Kg
Inhalation	L'inhalation chronique des particules de poussière de PU peut provoquer une infection des poumons, une obstruction des voies aériennes et une fibrose
Contact avec la peau	Aucun effet négatif connu à la suite d'un contact avec de la mousse de PU
Contact avec les yeux	Les particules de poussières peuvent provoquer une irritation mécanique. Rincez à l'eau pour enlever la poussière
Contamination microbiologique	La mousse de PU est stérile après sa fabrication

### e. Mesures de protection lors de la manipulation, du stockage et du traitement

La mousse PU à une température normale ne présente aucun risque pour la santé. Aucun équipement ou vêtement de protection particulier n'est nécessaire lors de la manipulation de la mousse, car elle n'irrite pas la peau, les yeux ou le système respiratoire, sauf lors de procédés produisant de la poussière. Sous réserve d'une ventilation générale adéquate, aucune précaution particulière ne s'impose lors de la plupart des opérations de manipulation et de découpe. Une aspiration locale est nécessaire lors de certaine opération, par exemple en cas de génération de poussière provenant d'opération de polissage et de flochage ou en cas de génération de fumée produite par l'enduction à chaud, le formage à chaud ou la découpe au fil chaud.

## CHAPITRE I : CHIMIE DE MOUSSE POLYURETHANE

---

Pour le stockage il faut stocker à l'écart de source chaleur (allumettes, cigarettes, flamme nue, chauffage électrique ...). Les rayons ultraviolets peuvent provoquer une décoloration en surface. Cette décoloration n'affecte pas les propriétés de la mousse.

Il faut utiliser à la cour de la manipulation des lunettes, gants, superflus et des casques.

### **f. Considération relatives aux déchets**

Les chutes de production et les découpes de mousse de PU peuvent généralement être recyclées par différentes méthode si elles ne sont pas contaminées par des matières étrangères. Il existe une option de recyclage par réagglomération si certaines conditions techniques et économiques sont remplies.

Si le recyclage n'est pas possible les déchets ou ordures à base de mousse PU peuvent être jetés dans des décharges agréées ou être incinérés dans des conditions contrôlées. **[REC01]**

## CHAPITRE II : INCORPORATION DES CHARGES AUX POLYMERES

---

### INCORPORATION DES CHARGES AUX POLYMERES

#### II.1. Aperçue générale sur les charges

Les polymères sont souvent mélangés à des petites particules solides qui peuvent améliorer leurs propriétés et réduire leur cout: ce sont les charges. Les charges peuvent être des charges minérales (carbonate de calcium, kaolin, talc, silice, trihydrate d'alumine, ...), des poudres métalliques (aluminium, cuivre, fer, ...), des sous-produits organiques (à base de bois, de riz, de blé, ...) ou des composés inorganiques synthétiques.

En ajoutant des charges aux polymères beaucoup de ses caractéristiques peuvent être améliorées il est ainsi possible:

- d'augmenter la résistance à l'abrasion
- d'augmenter la résistance à la déchirure
- d'augmenter la rigidité
- d'augmenter le module élastique et la limite élastique lorsque les particules ont beaucoup d'interactions avec le polymère
- d'augmenter la conductivité thermique
- de diminuer la dilatation thermique, le retrait des polymères.
- de diminuer le gonflement de la matrice du fait des liaisons matrices charges.
- de réduire l'effet exothermique qui se produit lors de la cuisson du polymère.
- de réduire les pertes en poids
- d'améliorer la résistance au feu
- d'augmenter la viscosité **[STO85]**

## CHAPITRE II : INCORPORATION DES CHARGES AUX POLYMERES

---

### II.2. Classification des charges

Il n'y a pas un système unique et pratique pour classifier les charges Particulaires destinées à l'industrie des polymères et pour faciliter leur distinction on assiste généralement à des classifications d'ordre technique.

#### II.2.1. Classification selon l'origine des charges

##### II.2.1.1. Charges organiques

Elles sont moins coûteuses, elles s'emploient pour les résines phénoplastes et aminoplastes ainsi que les résines thermodurcissables. Ces charges améliorent la résistance au choc et diminuent le retrait au moulage, elles donnent des produits d'une grande régularité de surface et de brillance moyenne

On peut les diviser en deux classes :

##### A) Charges organiques naturelles

- Charges cellulosiques, utilisées en tant que charges des résines thermodurcissables (phénoplastes et aminoplastes) et thermoplastiques. Les avantages de ces matières cellulosiques sont leur coût peu élevé et leur faible densité.
- Farine de bois et de coton.
- Farine d'écorce de fruit et de noyaux.
- Fibres végétales.
- Pâte de cellulose.
- Amidons.

##### B) Charges organiques synthétiques

On constate souvent une amélioration des caractéristiques des résines contenant des charges synthétiques sous forme de poudres de polymères comme par exemple : l'addition de matières thermoplastiques finement divisées, telle que le polyéthylène, à un taux entre 1 et 2% améliore les caractéristiques de surface des résines polyester.

## CHAPITRE II : INCORPORATION DES CHARGES AUX POLYMERES

---

### II.2.1.2. Les charges minérales

Ces charges offrent certains avantages par rapport aux charges organiques, mais les deux types de charges sont à plusieurs points de vue complémentaires l'un avec l'autre. Leurs principaux avantages par rapport aux charges organiques résident en ce qu'elles confèrent une plus grande résistance à la chaleur, à l'eau et à l'électricité. Elles possèdent également une meilleure stabilité dimensionnelle et une plus grande résistance aux produits chimiques. Dans cette classe, on trouve les craies, les carbonates, les silices, les talcs, la wollastonite, les argiles, les alumino-silicates, les oxydes, les hydrates métalliques et le verre. [BOU10]

Les argiles et les aluminosilicates sont constitués d'une grande partie de silice (42 à 70%) et de l'alumine (14 à 45%). On trouve dans cette catégorie : la vermiculite, le mica et le kaolin.

### II.2.2. Classification selon l'objet

Lorsque la charge considérée améliore les propriétés. On dit qu'elle est renforçante. Lorsque son rôle est simplement de diminuer le prix de revient des mélanges, on dit qu'elle est inerte ou diluante.

Une charge renforçante est une charge qui, par addition au polymère, augmente son module et ses propriétés ultimes, contrainte à la rupture, résistance à la déchirure et à l'usure, et surtout l'énergie de rupture qui est un critère important de renforcement.

La classification des charges en type inertes et renforçantes est seulement une convention qui est réellement non convenable et inadéquate. Actuellement, il n'existe pas de charge complètement inerte car les propriétés du polymère changent toujours par addition de la charge. L'amélioration dans quelques propriétés est souvent accompagnée par une détérioration dans d'autre.

Généralement, chaque charge peut être considérée comme étant active et qui ajuste la valeur demandée pour une propriété donnée. Cependant, la détérioration dans les propriétés ne peut être d'une façon ambiguë. Par exemple si 30% de charge sont ajoutés au polymère et la détérioration de la propriété observée n'est qu'à 20%, mais le prix diminue par plus de 30%, on peut considérer ceci comme un effet d'amélioration causé par la charge. Cependant, ceci est seulement une approche purement pratique. [RAM04]

## CHAPITRE II : INCORPORATION DES CHARGES AUX POLYMERES

---

### II.2.3. Classification selon la couleur des charges

Un autre classement est basé sur la couleur, c'est -à- dire à la possibilité qu'elles ont ou non de donner des mélanges clairs.

#### II.2.3.1. Charges blanches

Les charges blanches comprennent la plupart des charges minérales ayant des compositions chimiques différentes. En premier lieu, elles ont été utilisées dans le caoutchouc naturel principalement dans le but d'obtenir des couleurs claires et des produits bon marché.

Ces charges étaient le calcaire, l'oxyde de zinc, les barytes, l'acier, l'oxyde de plomb, l'argile, le mica, le talc, l'amiante, le carbonate de calcium précipité, la silice et le carbonate de magnésium. Ces charges inertes ou faiblement renforçantes ont été satisfaisante jusqu'au début de 1940. Mais l'introduction de nouveaux polymères nécessitant un renforcement adéquat surtout après 1950 avec une consommation croissante, a provoqué le développement et la production des charges blanches renforçantes.

La classification des charges blanches ne peut pas être établie convenablement à cause de la différence dans la composition chimique, la structure et la méthode de production. En plus les différentes charges blanches produites de la même manière ne se comportent pas de la même façon, ainsi leur classification selon le procédé de production n'est pas un critère fiable. **[RAM04]**

##### II.2.3.1.1. Les carbonate de calcium

Le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) est le composé le plus répandu (en termes de distribution géographique et d'abondance) dans les précipités minéraux d'origine biologique (organismes marins et géologiques). Les poudres de  $\text{CaCO}_3$ , peu coûteuses, sont largement utilisées en tant que charge dans le caoutchouc, le plastique, l'industrie du papier, les encres d'impression, les cosmétiques, les dentifrices et l'industrie agro-alimentaire. Par ailleurs, de nombreuses études se sont intéressées au carbonate de calcium dans le but d'éviter la formation de calcaire dans les installations industrielles.

Le carbonate de calcium est un composé ionique qui existe sous six formes allotropiques différentes, classées ici par ordre de stabilité décroissante en solution : la calcite, l'aragonite, la vaterite, le  $\text{CaCO}_3$  monohydrate, le  $\text{CaCO}_3$  hexa hydraté et le  $\text{CaCO}_3$  amorphe.

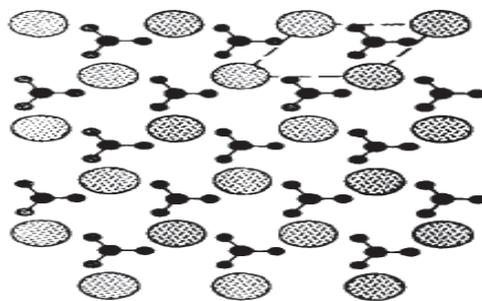
## CHAPITRE II : INCORPORATION DES CHARGES AUX POLYMERES

---

Ce paragraphe s'intéresse de manière plus détaillée aux quatre formes de carbonate de calcium impliquées dans les différentes études qui sont présentées dans les chapitres suivants. Nous ne présenterons donc pas les polymorphes hydratés.

### a. La calcite:

La calcite est le polymorphe thermodynamiquement stable du carbonate de calcium ; on la trouve sous de nombreuses formes dans la nature. Elle cristallise dans le système rhomboédrique (groupe d'espace  $R\bar{3}c$ ) et ses paramètres cristallographiques sont  $a = 6,361 \text{ \AA}$  et  $\alpha = 46^\circ 6'$ . La **figure II-1** représente sa structure cristallographique, constituée de plans d'ions calcium perpendiculaires à l'axe  $c$ . Les plans sont distants les uns des autres de  $3,028 \text{ \AA}$  et les ions  $\text{Ca}^{2+}$  y sont disposés en triangles équilatéraux, à  $4,96 \text{ \AA}$  de distance les uns des autres. Les plans de calcium sont séparés, à équidistance, par un plan d'ions carbonate. De ce fait, les ions calcium sont entourés de six oxygène chacun. La maille élémentaire, représentée en gras sur la **figure II-1**, contient deux motifs  $\text{CaCO}_3$ . Les cristaux de calcite prennent la forme de rhomboèdres presque cubiques.



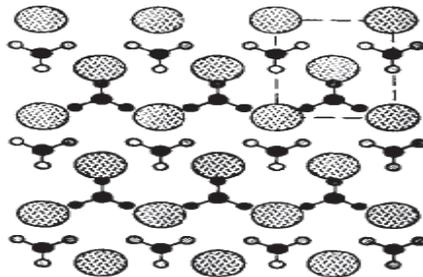
**Figure II.1.** Projection de la structure cristallographique de la calcite sur le plan de base (la maille élémentaire est représentée en gras). [TAD09]

## CHAPITRE II : INCORPORATION DES CHARGES AUX POLYMERES

---

### b. L'aragonite :

Cette forme métastable du carbonate de calcium est le composant principal de la perle, du Corail, et des coquilles de nombreux êtres vivants. L'aragonite cristallise sous la forme orthorhombique ses paramètres de maille sont :  $a = 4,94 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,94 \text{ \AA}$  et  $c = 5,72 \text{ \AA}$ . La **figure II-2** représente sa structure cristallographique. L'aragonite est également constituée d'un empilement de plans d'ions calcium, disposés en triangles équilatéraux. Mais à la différence de la calcite, les plans de calcium sont séparés par deux plans d'ions carbonate, ce qui fait que chaque ion calcium est entouré de neuf anions oxygène. La maille élémentaire contient quatre motifs  $\text{CaCO}_3$ . Ses cristaux ont généralement l'aspect de bouquet d'aiguilles.



**Figure II.2.** Projection de la structure cristallographique de l'aragonite sur le plan de base (la maille élémentaire est représentée en gras). [TAD09]

### c. La vatérité:

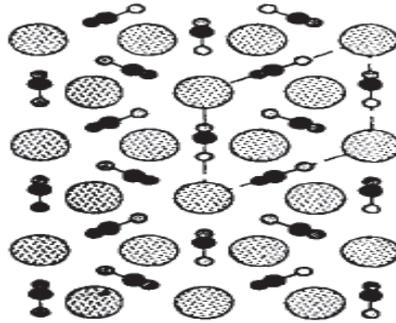
Contrairement à la calcite et à l'aragonite, il y a très peu d'occurrence de la vatérité dans des minéraux naturels. En effet, exposée à l'eau, la vatérité est très instable et recristallise généralement sous forme de calcite. On en trouve toutefois dans les coquilles d'escargots.

La vatérité cristallise dans le système hexagonal. Ses paramètres de maille sont :  $a = 4,12 \text{ \AA}$  etc =  $8,556 \text{ \AA}$ . Sa structure cristallographique est représentée **figure II-3**.

## CHAPITRE II : INCORPORATION DES CHARGES AUX POLYMERES

---

Les groupements carbonate sont ici alignés parallèlement à l'axe c. Ses cristaux se présentent sous forme d'aiguilles, de fleurs, ou encore de lentilles. **Figure II-3** : Projection de la structure cristallographique de la vaterite sur le plan de base (la maille élémentaire est représentée en gras).



**Figure II.3.** Projection de la structure cristallographique de la vaterite sur le plan de base (la maille élémentaire est représentée en gras). [TAD09]

### d. Le carbonate de calcium amorphe (CCA) :

Le carbonate de calcium amorphe ou CCA se présente généralement sous forme colloïdale. C'est le seul polymorphe non cristallisé de  $\text{CaCO}_3$  ; il est isotrope à la lumière polarisée et son diffractogramme de rayons X présente un halo diffus. Cependant, le CCA est caractérisé par un ordre à courte distance. Très soluble ( $\log K_s \sim -6$  à  $25^\circ\text{C}$ ) le carbonate de calcium amorphe est difficile à stabiliser dans les conditions normales de température et de pression.

Pourtant, il est assez commun à l'état naturel et semble jouer un rôle prépondérant dans les mécanismes bio minéralisation de certains organismes marins et de certaines plantes. Précurseur de la formation de phases plus stables (aragonite, calcite), c'est également la forme sous laquelle le  $\text{CaCO}_3$  est stocké temporairement dans les organismes.

Ainsi, il est mobilisable à tout moment, par exemple lors des mues de certains crustacés, qui nécessitent de grandes réserves de carbonate de calcium. Levi-Kalis man et Coll ont montré qu'il n'existe pas « un » carbonate de calcium amorphe mais plusieurs CCA, qui diffèrent par leurs organisations à courte distance par la présence de composés mineurs (phosphate, magnésium,

## CHAPITRE II : INCORPORATION DES CHARGES AUX POLYMERES

---

macromolécules...) susceptibles de stabiliser la phase amorphe. Si les êtres vivants arrivent à toujours reproduire in-vivo la même variété, il est difficile de synthétiser du CCA de manière reproductible en laboratoire. [TAD09]

### II.2.3.2. Charges noires

L'introduction du noir de carbone dans le caoutchouc naturel a révolutionné l'industrie pneumatique en permettant une augmentation considérable du kilométrage. Cette grande découverte de 1910 était à l'origine du développement de la technologie du noir de carbone.

Avant 1940, il était utilisé en parallèle avec les charges blanches, surtout dans les domaines techniques où la couleur des produits n'était importante. A ce temps, l'industrie des caoutchoucs n'utilisait que le naturel qui cristallise sous l'effet des contraintes et possède de ce fait un caractère auto renforçant. Après l'introduction du caoutchouc synthétique, leurs utilisations croissantes ont nécessité le développement et la production de nouveaux grades de noir de carbone qui seront capables de les renforcer. Ces derniers diffèrent dans le degré d'agglomération, dimension de la particule, nature chimique de la surface et caractère renforçant. Les types de noir de carbone les plus importants sont les « Channel blacks » qui sont obtenus par combustion du gaz naturel avec des quantités limitées en air, laissant le carbone se déposer sur des surfaces de fer refroidies donnant ainsi des particules ayant 200 à 300 Å de diamètre et les « Furnace blacks » qui ont tendance à remplacer les « Channel blacks » dans de nombreuses applications, ils sont obtenus par combustion incomplète du gaz ou bien du pétrole dans un four avec une élimination du noir de carbone par centrifugation et précipitation électrostatique. Avec ce procédé, les particules ont des diamètres de 300 à 800 Å. Les noirs de carbone ayant de grosses particules (thermal blacks, acétylène blacks, lamp blacks) généralement ne sont pas utilisés comme charges renforçantes dans le caoutchouc.

Concernant leur structure, ils sont constitués de feuilles de noyaux aromatiques condensés. Par ailleurs, la surface des particules est oxydée et comporte des fonctions diverses en particulier phénoliques. La microscopie électronique a montré que les noirs de carbone sont sphériques avec une tendance, dans certains cas, de s'aligner pour donner des structures continues avec formation de chaînes. Des mesures de surfaces par absorption d'azote indiquent que les particules sont relativement non poreuses. Les surfaces des particules contiennent des corps surtout hydrogénés et oxygénés qui sont absorbés donnant un pH (2.5-11) pour les différents noirs. [COL04]

## CHAPITRE II : INCORPORATION DES CHARGES AUX POLYMERES

---

Les trois paramètres suivants : dimensions des particules, pH, et la tendance à s'agglomérer ou former des chaînes restent déterminants dans le renforcement des caoutchoucs surtout parce que dans les plastiques ou ils sont généralement en faibles doses peuvent aussi agir comme colorants ou bien stabilisants. [FUN06]

Les paramètres qui permettent de caractériser les charges sont :

- **La structure** : La structure de la charge se définit selon différentes échelles de taille. La structure primaire de la plupart des charges nanométriques découle du regroupement lors de la synthèse de particules élémentaires sous forme d'agrégat indivisible. Une attraction plus faible existe aussi entre les agrégats conduisant à la formation d'une structure secondaire sous forme d'agglomérats. La structure secondaire est destructible sous l'effet d'une action mécanique comme par exemple lors du malaxage ou au cours de sollicitations.

- **La surface Spécifique** : C'est la surface développée de la charge par unité de masse. Plus la taille de la particule est petite plus la surface spécifique est grande. Elle est de 10 à 40 m<sup>2</sup>/g pour les kaolins, de quelques m<sup>2</sup>/g à 150 m<sup>2</sup>/g pour les noirs de carbone et elle peut atteindre 400 m<sup>2</sup>/g pour certaines silices. On verra ultérieurement que plus la surface spécifique est grande plus le renforcement potentiel est important.

- **L'activité chimique de surface** : Elle permet de contrôler la compatibilité (dispersion et formation d'interactions) entre la charge et la matrice. L'énergie de surface détermine les interactions charge - charge et polymère – charge. Elle comprend deux composantes :

$$\gamma = \gamma_s^d + \gamma_s^{sp}$$

Où  $\gamma_s^d$  est la composante dispersive correspondant aux interactions entre la matrice et la charge,  $\gamma_s^{sp}$  est la composante spécifique ou polaire dont dépendent souvent les interactions charge – charge.

Les noirs de carbone s'incorporent très facilement dans les élastomères hydrocarbonés du fait de leurs natures chimiques proches, comme la silice dans les silicones. La chimie de surface de la charge permet grâce à différents traitements de surface de moduler l'activité chimique de celle-ci. Ainsi, dans le cas de noirs de carbone, le traitement de la charge est possible par acide, par

## CHAPITRE II : INCORPORATION DES CHARGES AUX POLYMERES

---

plasma, par l'ozone. Ces traitements modifient la charge dans sa totalité et ne permettent que de limiter le nombre d'interactions.

Dans le cas de la silice, son incorporation au sein d'élastomères hydrocarbonés nécessite généralement l'utilisation d'un traitement de surface afin d'améliorer leur compatibilité. Un tel traitement peut être réalisé par greffage de chaînes alkyles par estérification en milieu alcoolique. On utilise souvent le greffage de molécules silanes qui peuvent jouer selon leur nature le rôle soit d'agents de recouvrement qui permettent de limiter les interactions, soit d'agents de couplage qui permettent l'établissement de liaisons covalentes avec la silice. La différence entre ces deux voies (estérification ou utilisation de silanes) est que la première est un traitement global de la surface alors que la seconde permet de contrôler le traitement de surface en variant la quantité (surface traitée) et la fonctionnalité du greffage (formation de liaison covalente ou non).

Les trois paramètres caractéristiques des charges que sont la structure, la surface spécifique et l'activité chimique vont être déterminants lors de l'incorporation et la dispersion de la charge au sein de la matrice. Ainsi, dans le cas de charges renforçantes avec une grande surface spécifique et une structure élevée, la mise en œuvre nécessite un très fort cisaillement afin de désagglomérer et de mouiller le maximum de surface de charges. **[THO04]**

### II.3. les nanocomposites

La formulation des polymères par mélange avec des charges minérales est presque aussi ancienne que les polymères eux-mêmes. Des charges telles que le carbonate de calcium, le talc ou le kaolin sont aujourd'hui couramment utilisées pour ajuster le profil des performances d'un matériau polymère au besoin d'une application. Mais ces deux dernières décennies ont vu l'émergence de charges minérales de dimensions de plus en plus petites pour augmenter les performances globales du matériau.

Les nanomatériaux sont généralement considérés comme le domaine des nanosciences qui a profité de l'évolution la plus étonnante de ces dernières années : tant au niveau de la recherche fondamentale, de la recherche appliquée, que du transfert des technologies, ils ont su mobiliser un nombre toujours croissant de scientifiques et d'ingénieurs. Dans ce contexte, les matériaux nanocomposites à matrice polymère et à charge lamellaire occupent une place particulière et constituent une classe de matériaux à part entière. Bien qu'ils aient la même composition que les

## CHAPITRE II : INCORPORATION DES CHARGES AUX POLYMERES

---

composites, notamment concernant la nature de la matrice, leur différence réside dans la taille des composants et dans le fait que certaines propriétés spécifiques n'apparaissent qu'à l'échelle du nanomètre.

Les nanocomposites sont des complexes comportant des matériaux de différents types dans lesquels la dimension de référence pour l'une des phases présentes est de l'ordre du nanomètre, c'est-à-dire très inférieure à celle des composites usuels. Ils sont constitués d'une dispersion de nano charges, dans une matrice polymère.

Les dimensions de ces charges individuels sont de l'ordre du nanomètre, ce qui leur confère un coefficient de surface très élevé (de 100 à 1000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) et un très grand facteur de forme ( $L/e > 100$ ). Ces caractéristiques ont une influence déterminante sur leurs propriétés puisque les interactions entre phases prennent alors le pas sur la constitution chimique pour régir les caractéristiques physiques du matériau et pour quelques pour cent de charges seulement. **[IBA03]**

### II.4. Interactions polymère-charge

Les interactions polymère-charge peuvent être de nature physique (liaisons hydrogène, Van der Waals) ou chimique (liaison covalente) en fonction de la nature des constituants et des additifs introduits dans le réacteur.

Dans le cas des élastomères renforcés par de la silice précipitée présentant certains agents de couplage, il a été montré qu'une couche de polymère lié, ou immobilisé, se développait à la surface des charges. Les propriétés finales du composite dépendront de celles de ses constituants (nature de la matrice, forme et dimensions du renfort) mais également de cette interphase.

Selon le type d'interactions entre polymère et charge, on peut obtenir du polymère :

- chimiquement lié, ou chimisorbé : le polymère n'est alors pas extractible par un bon solvant.
- physisorbé : bien que présentant des interactions importantes avec les charges, ce polymère reste soluble. **[RAM04]**

Ces interactions charges-matrice, et la notion même de renforcement en général, dépendent de 3 facteurs concernant les charges : la surface spécifique, l'activité chimique, et la structure géométrique.

## CHAPITRE II : INCORPORATION DES CHARGES AUX POLYMERES

### II.4.1. Effet de taille des particules : du micro au nano

L'introduction de particules de taille nanométrique dans une matrice polymère présente plusieurs avantages directs comparés aux charges microniques classiques.

Tout d'abord, du fait du faible prix au kg des nano-renforts et d'un procédé de fabrication très peu modifié, **le coût global de revient** d'un nanocomposites diffère très peu en général de celui de la matrice et ce, pour des améliorations de propriétés potentiellement importantes. Ensuite, la **taille du renfort** rend l'utilisation des nanocomposites intéressante pour de nombreuses applications qui nécessitent la transparence du matériau, un bon aspect de surface et une bonne tenue en température, comme par exemple dans l'optoélectronique et dans l'emballage alimentaire.

L'utilisation de nanocharges permet également la **combinaison d'un faible poids avec de hautes performances**. En effet, les grandes surfaces développées par les nanocharges (Tableau II.1) confèrent aux nanocomposites un rapport poids/performance meilleur que celui des matériaux composites classiques. [VER06]

**Tableau II.1.** Comparaison des caractéristiques géométriques de différents renforts microniques et nanométriques. [VER06]

Géométrie	Renfort	Dimension Caractéristiques	Facteur de forme ( $L/\phi$ , $L/e$ )	Surface ( $m^2/g$ )
Sphérique	Noir de carbone	250 nm	1	7-12
	Silice pyrogénées	$\Phi=5-40nm$		50-400
Tubulaire	Nanotube de Carbone	$\Phi=1-50nm$ $L=10-100\mu m$	>1000	100-400
Lamellaire	Talc	$L=1-20\mu m$	5-20	2-35
	Montmorillonite	$L=0.6-1\mu m$	600-1000	700-800

Par exemple lors de l'ajout de renfort dans une matrice polymère, de nombreux paramètres géométriques (taille, distribution du renfort, ...), moléculaires (longueur des chaînes, motif de

## CHAPITRE II : INCORPORATION DES CHARGES AUX POLYMERES

---

constitution, ...), ou encore d'interactions entre le renfort et la matrice, jouent un rôle sur le comportement macroscopique du composite.

Pour les renforts de taille microniques, la matrice apparaît comme une phase homogène et continue. Ainsi, seule la géométrie du renfort et les affinités qu'il aura avec la matrice influenceront les propriétés du microcomposite.

Au contraire, il sera difficile de faire abstraction des **paramètres moléculaires de la matrice** dans le cas de renforts nanométriques. En effet, la longueur des chaînes, leur mobilité au voisinage du nano renfort, ..., vont devenir des éléments importants dans la compréhension des propriétés des nanocomposites. [VER03] De même que, pour une fraction volumique donnée de renfort, les **interactions inter particules** seront plus nombreuses et les particules plus proches quand la taille des particules est plus petite. De plus, la diminution de la taille des particules conduit à une **augmentation de leur surface spécifique (Tableau. II.1)**. Par exemple, à même pourcentage volumique de renfort introduit dans la matrice, 20 fois plus de surface est développée par un renfort nanométrique comme l'argile que par un renfort microniques classique comme le talc.

De fait, les interactions qui vont avoir lieu entre les nanocharges et les chaînes macromoléculaires vont être exacerbées par le biais de ces grandes surfaces spécifiques développées. Elles pourront entre autres :

- être **réactives vis-à-vis de la matrice**, et ainsi participer à sa polymérisation, comme par exemple lors de la vulcanisation d'élastomères chargés par des particules de noir de carbone.
- avoir un **effet nucléant** et favoriser la croissance préférentielle de phase cristalline dans le cas de matrices semi-cristallines.
- provoquer la **formation de liaisons covalentes** à l'interface.

## CHAPITRE II : INCORPORATION DES CHARGES AUX POLYMERES

---

Aussi, les grandes surfaces interfaciales proposées par les nano-renforts, peuvent conduire à la **formation d'une troisième phase** dans le composite entre le renfort et la matrice, appelée **interphase**. Néanmoins, de nombreux travaux mettent en évidence de nettes améliorations des propriétés des nanocomposites pour des taux de charge très faibles (<5%). **[GUT10]**

Enfin, les **propriétés variées des renforts** (module élastique, stabilité thermique, etc...) et leur **géométrie** (plaquette, tubulaire, sphérique) permettent le **développement de matériaux multifonctionnels** promettant des combinaisons infinies des propriétés. Par exemple, l'insertion de particules rigides dans une matrice ductile peut améliorer la stabilité thermique de la matrice afin par exemple de minimiser le retrait de la matrice.

À l'inverse, des particules molles dans une matrice rigide permettent d'obtenir un système plus ductile tout en gardant une bonne rigidité (ex : amélioration des propriétés choc).

De même, le **facteur de forme** élevé de certains renforts permet également d'améliorer les propriétés barrière aux gaz de films (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) et représente une alternative aux emballages multicouches.

### LES TRAVAUX DES CHERCHEURS SUR L'INCORPORATION DES CHARGES

Les propriétés des polyuréthanes chargés dépendent du taux d'interactions polymère-charge. **Feldman** et **Lacasse** ont montré que le degré d'interaction entre charge et polymère dépend de leur taille, leurs propriétés de surface et particulièrement du travail d'adhésion  $W_a$  du polymère avec les charges et du travail de cohésion  $W_c$  du polymère.

En effet si  $W_c > W_a$ , les charges ne s'interagissent pas fortement avec le polymère, d'où de possibles fractures inter faciales sous contrainte et un renforcement faible de la matrice. **[FEL94]**

De façon générale, le renforcement sera d'autant plus grand que la différence  $W_a - W_c$  est importante. La taille des charges peut aussi jouer un rôle dans le renforcement des matrices.

Les Charges sont utilisées dans de nombreux matériaux composites pour améliorer les propriétés mécaniques, la couleur, et le coût des matériaux **[BOY04]**. En particulier, dans la mousse de polyuréthane flexible, la présence de charge peut créer des fractions de vide et améliorer des sites de nucléation, sur les interfaces polymère / charge, où les gaz peuvent être piégées **[CHE02]**. La charge servira de surfaces solides pour la nucléation hétérogène de cellules. Ce processus de nucléation dépend de la géométrie et des énergies de surface entre solide-liquide, gaz-solide et gaz-liquide présent dans le système **[KLE91]**.

Pour ces raisons, l'utilisation de plusieurs charges pour obtenir des propriétés améliorées dans la mousse a été largement étudiée. Les plus nobles comprennent des matières inorganiques telles que le carbonate de calcium, la dolomite, de la silice d'aluminium, le dioxyde de titane et le talc **[NUN00]**, tandis que certains matériaux organiques peuvent utilisés comme charge par exemple le noir de carbone et les fibres naturelles **[MOT02]**.

Des modifications de surface de noir de carbone (NC) ont été effectuées par **Peng et al.**, **[MAO10]**, pour étudier l'effet de sa dispersion. L'observation par microscopie optique, microscopie électronique à balayage et à transmission ont montré que les modifications de surface améliorent efficacement la dispersion de polyol de polyéther en NC dans les mousses composites finales. Les résultats présentaient une conductivité, module de stockage amélioré, et une augmentation des températures de transition vitreuse. Les résistances à la compression diminuent avec l'augmentation de pourcentage de charge.

### CHAPITRE III: LES TRAVAUX DES CHERCHEURS SUR L'INORPORATION DES CHARGES

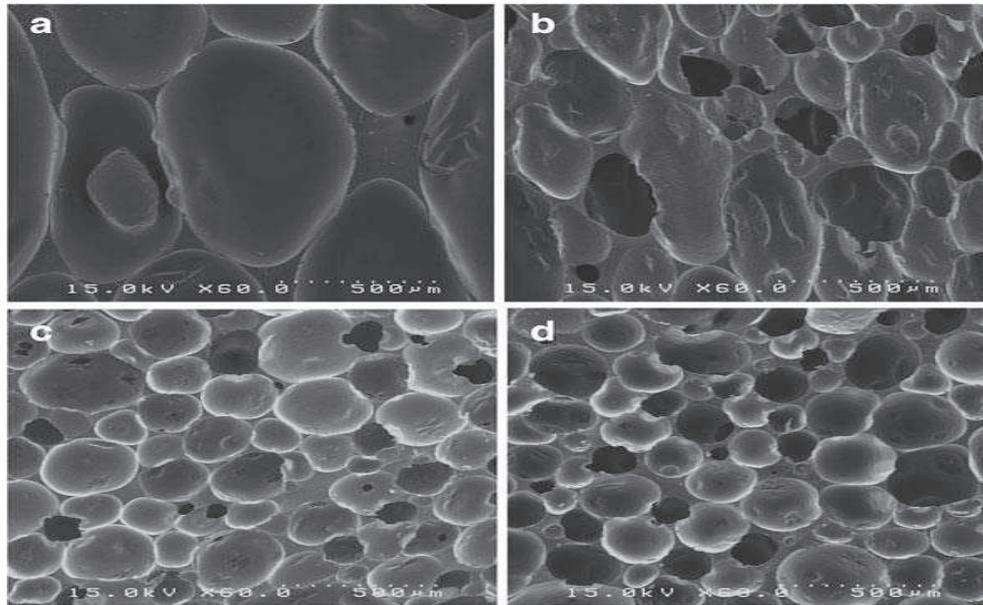
---

Les charges inorganiques sont disponibles en taille nano, micro et macro. Leurs effets sur les mousses plastiques dépendent fortement de leur taille, rapport d'aspect, morphologie hybride, et la qualité de dispersion [FUJ06]. Il est également bien connu que les charges augmentent la densité des cellules et diminue la taille des cellules.

Effets de diverses argiles organiques de taille nano sur les propriétés thermomécaniques et de la morphologie de la mousse de polyuréthane ont été étudiés par **Chang et al.**, [CHA02]. L'étude montre que la plupart des couches d'argile ont été dispersées de façon homogène dans la matrice polymère. En outre, l'addition de seulement une petite quantité d'argile organique a été suffisante pour améliorer la stabilité thermique et les propriétés mécaniques de la mousse.

Selon le travail de **Jahanmardi et al.**, [REZ13] Ils sont synthétisés des mousses flexibles de polyuréthane chargés avec nanoargile modifiée par un processus réactif en deux étapes . Diffraction des rayons X (XRD), microscopie électronique à balayage (MEB), et des essais de traction et de compression ont été utilisées pour étudier la dispersion de l'argile, la morphologie cellulaire, les propriétés de traction, et la stabilité dimensionnelle, respectivement.

Les images au MEB des mousses préparées ont montré que l'incorporation d'argile dans les présentent une réduction de la taille des cellules, ainsi qu'une augmentation de la densité cellulaire, et un module de traction améliorée. Ces phénomènes ont été expliqués sur la base de promotion de la nucléation. Les résultats obtenus à partir des essais de compression ont montré que l'incorporation d'argile dans les mousses de polyuréthane conduit à une détérioration de leur stabilité dimensionnelle. Les résultats obtenus à partir des études mécaniques ont été interprétés sur la base d'interactions physiques et chimiques entre la surface de l'argile et des chaînes de polyuréthane.



**Figure III.1.** Images SEM de formulation de mousse de polyuréthane (a) et des échantillons des mousses polyuréthane avec l'argile organique : (b) 0,25 % en poids, (C) 0,50 % en poids et (d) 1% d'argile organique. **[REZ13]**

Plusieurs études ont été menées sur la pertinence de carbonate de calcium en tant que charge composite en mousse flexible de polyuréthane. Les nobles sont les œuvres de **Sabina et al.**, **[SAB<sup>1</sup>08]**, **[SAB<sup>2</sup>08]** et **Latinwo et al.** **[LAT<sup>1</sup>10]**, **[LAT<sup>2</sup>10]**

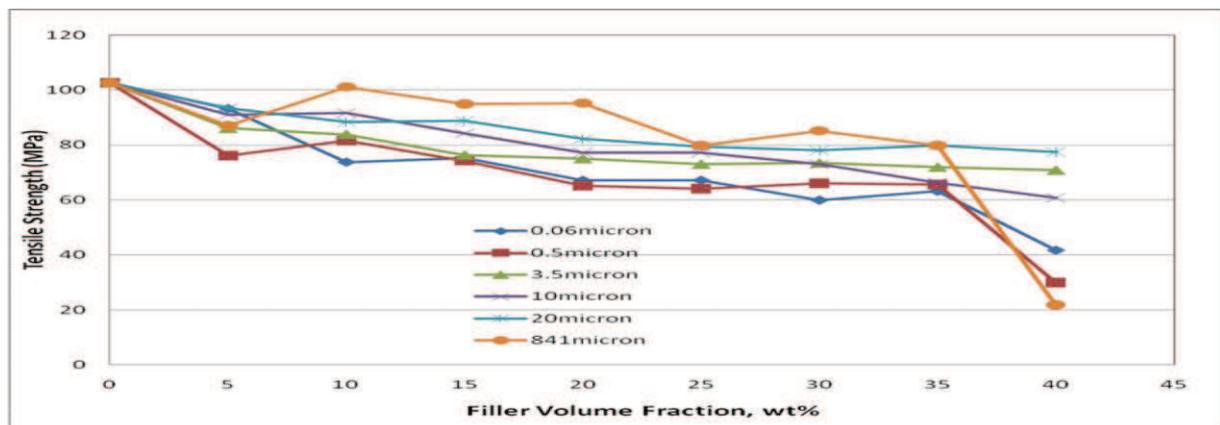
Dans le travail de **Michel et al.**, **[SMI03]** des mousses polyuréthane composites, formulées à partir de suspensions constituées de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) et de silice colloïdale (SC), ont été étudiées. Le but de ce travail a été d'explorer d'une part l'influence des fractions volumiques en charge minérales ( $\phi_{cc}$ ) et colloïdales ( $\phi_{sc}$ ) sur les propriétés rhéométriques et sur la stabilité des mélanges avant moussage. D'autre part, ce travail traite de l'influence du renforcement sur les propriétés mécaniques et sur la structure des mousses solides. Pour les suspensions sans silice colloïdale, un seuil d'écoulement et une période de stabilité sont détectés pour une fraction volumique au-delà d'environ 28,2% en  $\text{CaCO}_3$ . Une concentration optimale en  $\text{CaCO}_3$  a été déterminée ( $\phi_{cc} = 46,2\%$ ) du point de vue de la mise en œuvre et de la stabilité. L'ajout de silice colloïdale dans les suspensions entraîne l'augmentation du seuil d'écoulement et de la stabilité, mais ne modifie pas les propriétés mécaniques des mousses.

## CHAPITRE III: LES TRAVAUX DES CHERCHEURS SUR L'INORPORATION DES CHARGES

**Latinwo et. al. [LAT<sup>1</sup>10]**, ont étudié l'effet de différentes compositions de CaCO<sub>3</sub> et des distributions de taille de particule sur les propriétés mécaniques de la mousse flexible de polyuréthane. Le carbonate de calcium de six différentes tailles de particules (0,06, 0,5, 3,5, 10, 20 et 841µm). Une gamme de concentration de 0 - 40% en poids de ces charges a été ajoutée à la formulation de mousse, avec d'autres ingrédients chimiques ajustée pour obtenir une densité ciblée de 25 kg/m<sup>3</sup>. L'essentiel est de réduire la quantité de polyol dans la formulation, dans la mesure il ne détériore pas la qualité de la mousse.

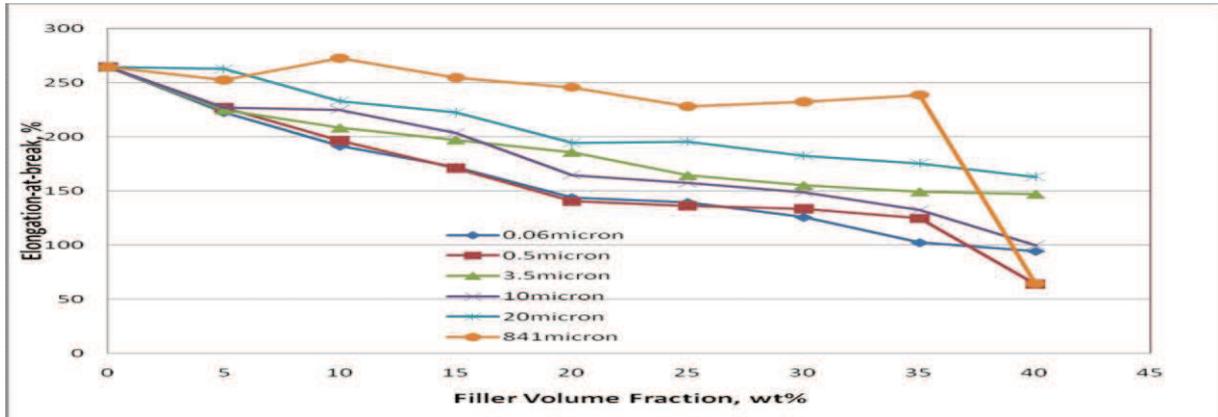
Les observations suivantes ont été faites dans cette étude:

1. Cette étude a confirmé la faisabilité technique de la production d'une variété de qualités de mousse de polyuréthane flexible, utilisant des charges fines et grosses.
2. La teneur en matière de charge et des tailles de particules fortement affectées les structures de géométrie de cellule de la mousse.
4. Selon les expériences, elles ont montré une réduction des propriétés de résistance et d'allongement à la rupture avec l'addition de charges à toutes les concentrations et à toutes les tailles de particules. Ceci est dû à la géométrie de la cellule imperfection et l'expansion de la masse de mousse, qui se séparent les entretoises de cellules de mousse.

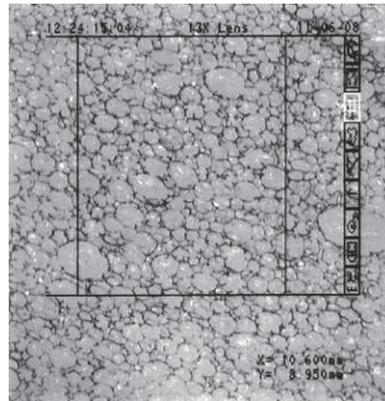


**Figure III.2.** Effets de tailles de carbonate de calcium et compositions des différentes particules sur la résistance à la traction de la mousse flexible de polyuréthane. [LAT<sup>1</sup>10]

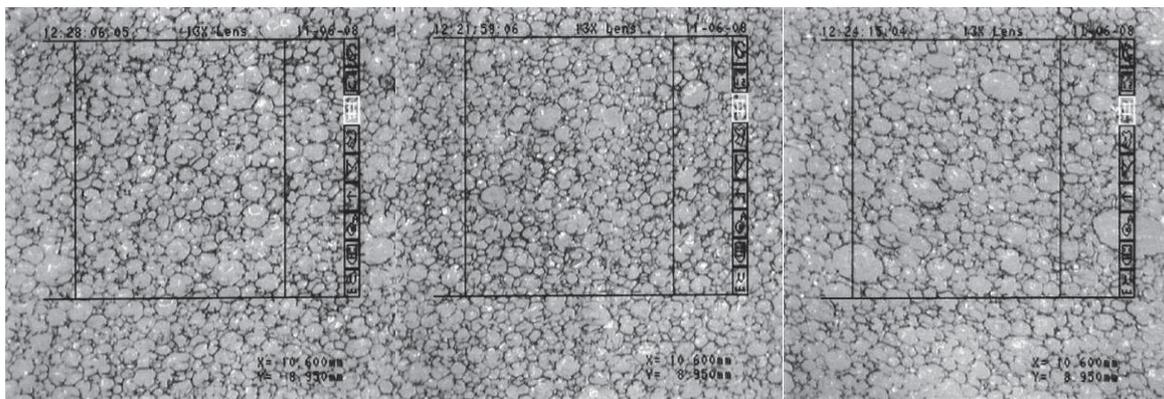
## CHAPITRE III: LES TRAVAUX DES CHERCHEURS SUR L'INORPORATION DES CHARGES



**Figure III. 3.** Effets de tailles de carbonate de calcium et compositions des différentes particules sur l'allongement à la rupture de la mousse flexible de polyuréthane. [LAT<sup>10</sup>]



**Figure III.4.** La morphologie cellulaire de la mousse flexible de polyuréthane non chargée. [LAT<sup>10</sup>]



B: 0.06µm, 15% en poids. C: 3.5µm, 15% en poids. D: 841µm, 15% en poids.

**Figure III.5.** La morphologie cellulaire de la mousse flexible de polyuréthane renforcé avec du carbonate de calcium avec différentes tailles des particules. [LAT<sup>10</sup>]

## CHAPITRE III: LES TRAVAUX DES CHERCHEURS SUR L'INORPORATION DES CHARGES

---

Il a été observé selon la **Figure III.4**, qu'une mousse non chargée, présente des structures cellulaires irrégulières. L'addition de charge dans les mousses flexibles de polyuréthane (**Figure III.5**) crée une interface de charge/ polymère vers laquelle les gaz ont été piégés. Microvides se sont formés à l'intérieure de la mousse.

Ces microvides abaissent l'énergie d'activation nécessaire pour la nucléation des cellules. Cette énergie négligeable de nucléation et la présence de nombreux microvides préexistants sont causés par la nucléation cellulaire rapide, et la formation spontanée d'un grand nombre de cellules, plus uniformes à l'intérieur de la mousse. Cependant, avec différentes tailles de particules de charge avec les mêmes concentrations, les mousses sont des structures cellulaires plus uniformes à 0,06 et 3,5  $\mu\text{m}$  tailles de particules que celles à 841  $\mu\text{m}$ .

D'autres travaux réalisés par **Latinwo et al.**, [**LAT<sup>2</sup>10**], ou un procédé de moussage discontinu a été utilisé pour étudier les effets de deux types de charges calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) et de dolomie ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) sur les propriétés morphologiques et mécaniques de mousse flexible de polyuréthane. Les tailles de particules des matières de charge: 6 nm, 3,5  $\mu\text{m}$  et 0,84  $\mu\text{m}$  varient dans un intervalle de concentration de 0 - 40% en poids. Ils ont constatés que l'influence des charges sur la dureté de polyuréthane dépend fortement de la teneur et de la taille des particules des charges. L'addition d'une charge jusqu'à 20 - 35% en poids et de taille nano, améliore la dureté de la mousse beaucoup plus que les charges à l'échelle micro et macro.

La résistance à la traction et l'allongement à la rupture ont été toutefois réduits avec une augmentation de la quantité de la charge dans la matrice de polyuréthane pour toutes les tailles de particules. L'examen morphologique de la mousse a révélé que les caractéristiques de la géométrie de la cellule exercent une influence significative sur les caractéristiques mécaniques observées.

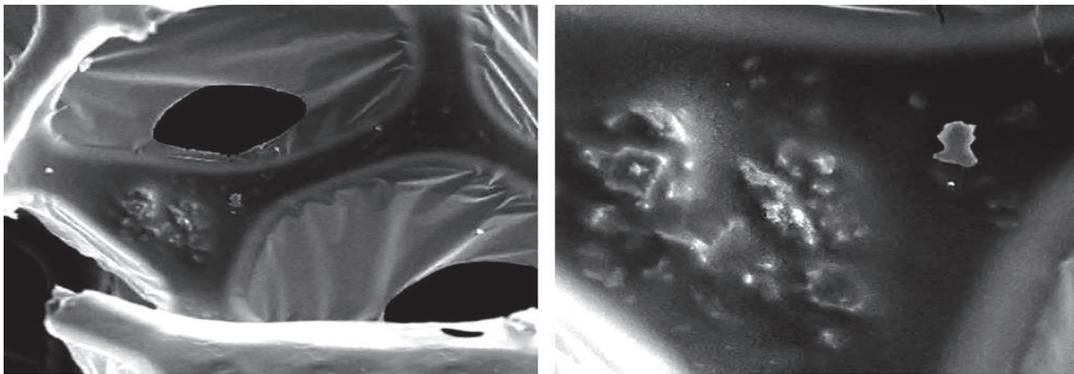
**Osman et al.**, [**OSM04**] dans leurs étude, ils ont montré que l'addition de carbonate de calcium dans la formulation de mousse a augmenté la vitesse de soufflage / gaz entre le toluène-di-isocyanate et de l'eau avec réduction du temps d'expansion.

### CHAPITRE III: LES TRAVAUX DES CHERCHEURS SUR L'INORPORATION DES CHARGES

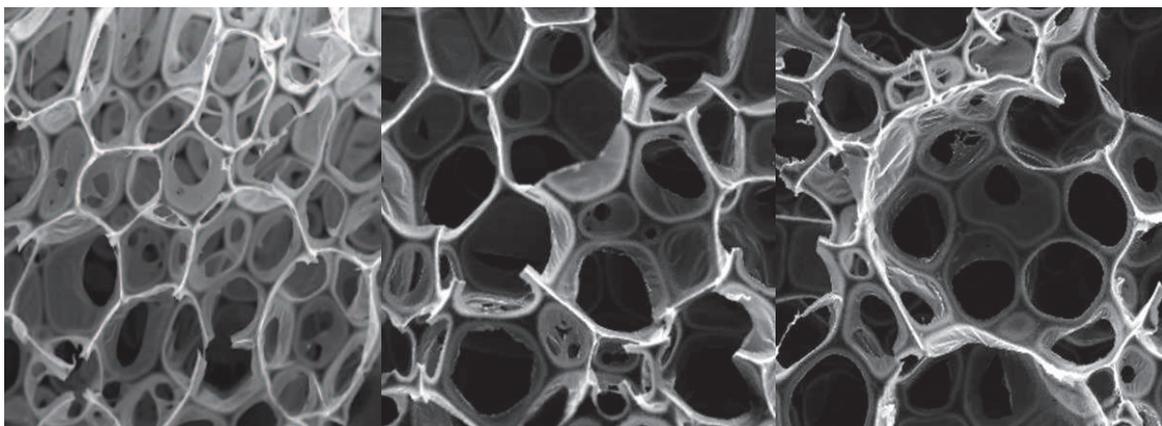
---

Toutefois, les caractéristiques de résistance à la traction de la mousse ne sont pas affectées par la présence de la charge. Si une charge de carbonate de calcium est correctement introduite dans la formulation de mousse, la résistance à la traction souhaitée et la qualité élastique de la mousse peuvent être obtenues, et en effet l'amélioration de manière significative de la capacité de la résilience de la mousse souhaitée.

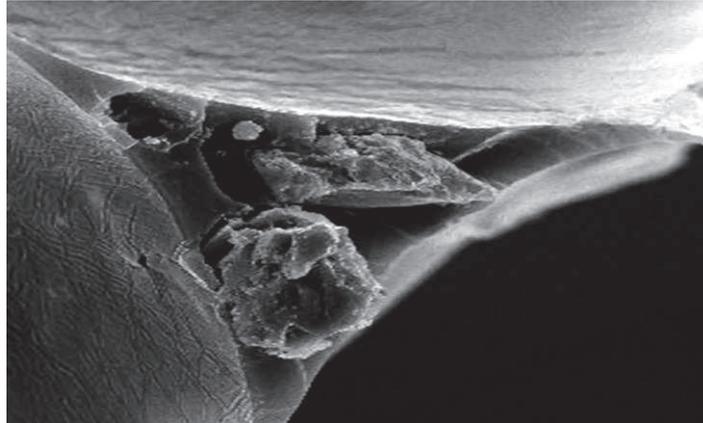
Sabina et. al., [SAB'08], [SAB<sup>2</sup>08] ont étudié les propriétés physico-chimiques de la mousse flexible de polyuréthane contenant du CaCO<sub>3</sub> et ils ont constaté que l'excès de CaCO<sub>3</sub> utilisé dans l'industrie provoque l'augmentation de l'hystérésis, ainsi que provoque des déformations permanentes et nuire à la qualité du produit final.



**Figure III.6.** Micrographe SEM de mousse souple de polyuréthane chargé de 21% de carbonate de calcium (grossissement de 150 et 500x). [SAB'08]



**Figure III.7.** Micrographe SEM de mousse souple de polyuréthane chargé de carbonate à des concentrations de 9, 15 et 21% (grossissement de 50x). [SAB'08]



**Figure III.8.** Micrographe SEM d'une section transversale de la mousse de polyuréthane flexible avec du carbonate de calcium (grossissement de 1000x). [SAB'08]

Selon les figures sous dessus, le carbonate de calcium ajouté est aggloméré en quelques points dans la matrice de polymère et non uniformément répartie de façon homogène, comme cela est nécessaire pour promouvoir un renforcement efficace.

Même si l'utilisation de quantités excessives de charge provoque l'enrichissement, il est également responsable pour les dommages à la matrice (**Figure III.7**), provoquant une perte de la caractéristique morphologie polyédrique de la mousse. Les figures montrent la détérioration de la morphologie lors des concentrations plus élevées sont ajoutés.

### L'INFLAMMABILITE DES POLYURETHANES

#### IV.1. L'Inflammabilité des Polyuréthanes

Le développement d'un feu est très complexe et dépend de nombreux paramètres tels que la localisation de l'incendie dans une pièce ou encore les conditions de ventilation. Le fuel, le comburant et la chaleur sont les constituants du triangle de feu :

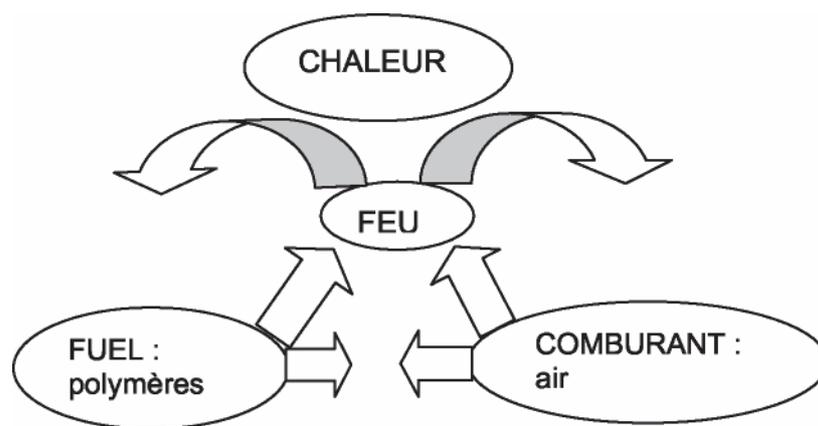


Figure IV.1. Schéma décrivant le triangle de feu. [LEW98]

Le fuel (le polymère) est, en général, en contact avec le comburant (l'air) mais l'inflammation n'aura lieu que dans l'éventualité d'une élévation de température ou de la concentration en combustibles. Après ignition, la combustion sera entretenue uniquement si la chaleur rétrocedée au polymère est suffisante pour permettre l'évaporation du fuel, c'est-à-dire la formation de fragments à partir des chaînes de polymère, qui vont pouvoir alimenter la flamme. [LEW98]

L'ignifugation d'un matériau consiste à perturber le cycle de combustion précédemment décrit et peut donc se faire de différentes manières. Il faut limiter autant que possible l'inflammabilité, les dégagements de fumées et la propagation du feu. Pour ce faire, plusieurs voies s'offrent à nous. Il est possible :

-soit de modifier le monomère et/ou le polymère par greffage de fonctions spécifiques réactives. Cette voie est très efficace, mais peut se révéler coûteuse.

- soit d'ajouter au cours de la synthèse, de la mise en œuvre ou de la mise en forme du polymère des ignifugeants plus communément appelés agents retardateurs de flamme (FR).

## CHAPITRE IV: L'INFLAMMABILITE DES POLYURETHANES

Les polyuréthanes, comme tous les matériaux organiques, sont inflammables. De ce point de vue, la nature chimique et physique du polymère est très importante. La voie choisie pour ignifuger le matériau sera liée à ses propriétés et à son application. Les diverses solutions qui existent pour ignifuger les polyuréthanes peuvent cependant être regroupées en différentes catégories. L'addition de dérivés halogénés, de produits phosphorés ou encore de composés organiques a fait ses preuves. [WIL90]

Le **tableau IV.1** rassemble les composés halogénés couramment utilisés dans les PU. Ils peuvent être classés en deux catégories : les additifs non fonctionnels incorporés au polymère par simple mélange et les ignifugeants réactifs qui possèdent des fonctions leur permettant de réagir avec les iso cyanates ou les diols lors de la réaction de synthèse des PU.

Additifs non fonctionnels	Ignifugeants réactifs
Tris (2-chloropropyl)phosphate, Tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP), Tris(2,3-dichloropropyl)phosphate , Tetra bis(2-chloroethyl)-2,2-bis- (chloromethyl)propylène phosphate	Tris(polyolhalogéné)-phosphonates Dibromonéopentyl glycol  Polyester et polyetherdiolsbromés Tétrabromobisphénol A

Parmi les additifs non fonctionnels, les esters de phosphate chlorés sont largement utilisés car ils présentent un effet sur l'ignition des matériaux et sur la vitesse de propagation du feu sans effet négatif sur la mise en œuvre et sur les propriétés.

Une approche consistant à combiner le phosphore et un halogène dans des composés distincts a également trouvé des adeptes car elle permet d'éviter les problèmes d'oxydation de la matière mise en évidence par une coloration rousse de celle-ci. [RAV<sup>1</sup> 98]

L'utilisation des systèmes halogénés pose évidemment un problème en termes de toxicité. D'une part une exposition répétée à ce type de composés peut présenter un danger pour les utilisateurs et/ou les fabricants. Ainsi le caractère cancérigène potentiel du TDCPP, tris-(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate a été démontré. D'autre part, les quantités de fumées et de CO dégagées lors d'un incendie augmentent de façon considérable lorsque le matériau contient des composés halogénés. [RAV<sup>2</sup>98]

## CHAPITRE IV: L'INFLAMMABILITE DES POLYURETHANES

---

La mélamine ( $C_3H_6N_6$ ) est également utilisée en combinaison avec les composés halogénés. Son action a lieu de façon prédominante en phase gaz (dissociation endothermique, effet de dilution du fuel par l'ammoniac...). Enfin l'oxyde d'antimoine ( $Sb_2O_3$ ) peut également être combiné à un composé halogéné. Les composés phosphorés constituent une classe à part entière d'additifs « fier retardant » pour polyuréthanes. [SCH00]

Ils sont, comme dans le cas des dérivés halogénés, classés en deux catégories : les additifs non fonctionnels et les ignifugeants réactifs. Dans ce dernier cas, leur incorporation à un taux de charge de seulement 1.5% à 2% en masse permet d'obtenir de bonnes propriétés au feu. Différentes méthodes ont été décrites dans la littérature pour synthétiser des ignifugeants réactifs tel que les phosphates diols, des aminoalkyl phosphate diols, des phosphonates diols ou des diphosphonates diols. [WEI95]

Le polyphosphate d'ammonium ainsi que certains composés organophosphorés, comme par exemple le diméthylméthylphosphonate (DMMP) améliorent les propriétés au feu du polyuréthane. Il est possible également d'augmenter le retard au feu du PU en le synthétisant avec différentes quantités de poly (bispropoxyphosphazène). Les retardateurs de flamme phosphorés agissent au niveau du mécanisme de dégradation des PU. L'inflammation dépend de la volatilité des hydrocarbures dégagés par le matériau. Les isocyanates relativement volatils comme le TDI (diisocyanate de toluène) contribuent à alimenter la flamme en combustible ; à l'inverse, les isocyanates plus lourds restent dans le polymère et subissent, avec les dérivés phosphorés, des réactions secondaires conduisant à la formation d'un matériau carboné expansé en phase condensée. [WAN99]

L'utilisation de composés inorganiques tels que le trihydroxyde d'aluminium (ATH) ou le dihydroxyde de magnésium ( $Mg(OH)_2$ ), donne également des performances au feu intéressantes dans les PU. Ils présentent les avantages de ne pas libérer de produits toxiques lors de la combustion et d'être relativement peu coûteux.

Cependant afin d'être efficaces, ces composés doivent être utilisés à des taux de charges très importants (souvent supérieurs à 60% en masse) ce qui pose évidemment des problèmes en termes de mise en œuvre (distribution non homogène de l'additif dans le polymère...) et de tenue mécanique. Une combinaison entre le trioxyde d'aluminium et le trioxyde de molybdène ( $MoO_3$ ) permet l'amélioration des propriétés de retard au feu des PU ainsi que la diminution de l'émission de fumées. [PIN00]

## CHAPITRE IV: L'INFLAMMABILITE DES POLYURETHANES

---

Des charges inertes sont dans certains cas ajoutées aux matériaux pour leur donner des propriétés spécifiques. Des charges conventionnelles telles que le sulfate de baryum ( $\text{BaSO}_4$ ) ou le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) ont un effet relativement important sur l'inflammabilité d'un PU.

**Christopher et al., [CHR01]** ont utilisés l'analyse thermogravimétrique pour étudier le comportement de décomposition thermique d'une mousse flexible de polyuréthane avec un retardateur de flamme commerciale (FR).

Les effets de la vitesse de chauffage et de la réaction de l'atmosphère sur le processus de décomposition thermique ont été étudiés à trois vitesses différentes de chauffage allant de  $5^\circ \text{C} / \text{min}$  à  $20^\circ \text{C} / \text{min}$ .

Les résultats des analyses thermiques ont montré que les additifs de retardateurs de flamme composés du phosphore et bromés ont agi dans la phase gazeuse et solide. En outre, ont diminué la stabilité thermique et augmentent la formation de charbon dans la température allant de  $300^\circ \text{C}$  à  $400^\circ \text{C}$ .

**Konig et al., [KON08]** se sont intéressés à l'influence de la mélamine sur la synthèse de la mousse PU et les propriétés spécifiques des matériels découlant. En particulier, l'augmentation de la viscosité et la capacité calorifique de mélamine conduit à une diminution de la croissance de moussage et la hauteur d'expansion avec l'augmentation de la teneur en mélamine.

Les propriétés mécaniques telles que la densité et la résistance à la compression augmente avec l'augmentation de la teneur en mélamine. Autres propriétés comme résistance à la traction et l'allongement baisse en raison de l'intégration de la mélamine dans la matrice PU, ce qui affaiblit la structure.

**Onuegbu et al., [ONU12]** ont étudiés L'efficacité de sulfate d'aluminium et de potassium (alun) comme un retardateur de flamme avec concentrations variant de celui-ci: 0%, 0,1%, 0,2%, 0,3%, 0,4% et 0,5% dans les formulations de la mousse. Le comportement au feu pour les mousses produites, ont été étudiés et les résultats sont comparées par rapport à la formulation initiale. Les résultats de l'étude ont montré qu'avec l'augmentation de concentration de potassium de sulfate d'aluminium; conduisent à l'augmentation du temps d'allumage, du module, et la formation de charbon.

## CHAPITRE IV: L'INFLAMMABILITE DES POLYURETHANES

---

Dans le travail de **Wolska et al., [ANN<sup>1</sup> 12]** le but était d'évaluer la possibilité d'améliorer la stabilité et l'inflammabilité thermique de FPF par l'ajout de Fyrol PNX et EG charges.

La densité apparente, la dureté, la flexibilité et les résultats de contrainte irréversibles ont montré que l'addition de graphite et de phosphore font de légères modifications des propriétés mécaniques, qui restent dans les normes acceptables. Ils ont trouvées que la réduction de la quantité de Fyrol PNX et le remplacer par la même quantité d'EG, des valeurs similaires de l'inflammabilité linéaire obtenues, avec une augmentation simultanée de la stabilité thermique.

Comme ils ont déterminés que l'addition de charges à la mousse flexible de polyuréthane, conduit à une détérioration des propriétés physiques et mécaniques. Ils indiquent que la présence de charges dans les mousses provoque des modifications inappropriées dans la structure de mousse de polyuréthane flexible.

Le but de travail de **Wolska et al., [ANN<sup>2</sup> 12]** était de vérifier l'influence de graphite et des charges à base de bois sur l'inflammabilité des mousses flexibles de polyuréthane (FPF). Graphite expansible (EG) et la cellulose des charges (C) ont été ajoutés à FPFs pour améliorer leur stabilité thermique et de réduire leur inflammabilité.

Des essais d'inflammabilité linéaires et combustion de pyrolyse de flux calorimétrie (PCFC) ont été effectuées pour évaluer l'inflammabilité de ces matériaux. Il a été constaté que l'addition de cellulose n'améliore pas la réaction au feu, mais une combinaison de deux charges EG et C mélangés entre eux, a réussi à obtenir une légère réduction de l'inflammabilité, comme confirmé par l'essai d'inflammabilité linéaire et PCFC.

Le travail **Onuegbu et al., [ONU11]** basé sur l'étude des effets des ignifuges sur des échantillons de mousse flexible polyuréthane. Les échantillons ont été préparés en mélangeant 5 ml, 10 ml, 16 ml, 24 ml et 30 ml de paraffine chlorée dans les formulations de mousse.

Les résultats ont montré qu'une augmentation du taux de propagation de la flamme, la durée de flamme et le temps de contact avec la croissance du volume de paraffine chlorée.

## CHAPITRE V : LES METHODES DE FORMULATION ET DE FABRICATION DES MOUSSES POLYURETHANES.

---

### LES METHODES DE FORMULATION ET DE FABRICATION DES MOUSSES POLYURETHANES

#### V.1. Les Méthodes de Formulation des Mousses Polyuréthanes

La formulation d'une mousse en polyuréthane peut être réalisée suivant trois principales méthodes:

La méthode "One shot", la méthode "Pré-polymère" et la méthode "Quasi pré-polymère".

##### V.1.1. Méthode de formulation "One shot"

Dans la méthode "One shot", tous les composants (polyols, isocyanates, surfactants, eau ou solvants volatils et catalyseurs) sont mélangés simultanément. Ainsi, la réaction se produit très rapidement en une seule étape. Cependant, le mélange de tous les composants au même moment peut s'avérer compliqué à réaliser à cause des réactions entre les différents composants. Il est donc préférable de réduire au maximum le nombre d'ingrédients participants à la synthèse. De plus, les réactions qui ont lieu dans la méthode "One shot" sont exothermiques et les températures sont élevées qu'il est possible que l'intérieur des mousses obtenues soit carbonisé. Pour cette raison, les méthodes "Pré-polymère" et "Quasi pré-polymère" ont été développées.

L'avantage de la méthode "One shot" est son faible coût de production, elle est donc utilisée principalement pour la production de grands volumes de mousse de polyuréthane.

##### V.1.2. Méthode de formulation "Pré-polymère"

La méthode "Pré-polymère" consiste à faire réagir la totalité du polyol prévu dans la formulation avec un excès d'isocyanate. Les quantités des deux composants sont généralement calculées pour avoir deux terminaisons isocyanate pour chaque terminaison polyol. Les deux composants réagissent entre eux pour produire un prépolymère avec des terminaisons isocyanate. Le produit résultant est un pré-polymère comportant de 1 à 15 % de groupements isocyanate libres. C'est seulement après la réalisation du pré-polymère, qui contient déjà la totalité du polyol et de l'isocyanate, que les agents moussants, les catalyseurs et les additifs sont ajoutés. Cette méthode de préparation est la plus courante dans l'industrie des mousses de polyuréthane. En effet, elle permet de contrôler facilement les propriétés

## CHAPITRE V : LES METHODES DE FORMULATION ET DE FABRICATION DES MOUSSES POLYURETHANES.

---

physicochimiques du polymère final en faisant varier les quantités des composants ajoutés au pré-polymère.

Cette méthode qui permet une bonne formation initiale des nodules de réticulation confère une bonne régularité structurale.

### **V.1.3. Méthode de formulation “Quasi pré-polymère”**

Dans la méthode “Quasi pré-polymère”, seule une partie du polyol prévu dans la formulation du polyuréthane est utilisée dans la première réaction avec la totalité de l’isocyanate. Comme pour la méthode précédente, le pré-polymère qui se forme est constitué par des chaînes avec des terminaisons isocyanate. L’expansion est ensuite provoquée par addition du polyol restant déjà mélangé aux catalyseurs, aux additifs et aux agents moussants.

### **V.2. Les Méthodes de Fabrication des Mousse Polyuréthanes**

La mise en forme de la résine obtenue peut-être réalisée selon deux techniques :

La fabrication en “coulée souple” et le “moulage par injection”

#### **V.2.1. Méthode de fabrication par “coulée souple”**

La “coulée souple” est un des procédés de fabrication industrielle des mousses polyuréthanes. Ce procédé continu vise à fabriquer de grands blocs de mousse. Il est utilisé pour la production de mousses souples comme pour la production de mousses rigides. Le mélange liquide, dont l’expansion débute très vite, est déposé en continu par une tête de coulée sur une bande transporteuse. La bande de mousse peut facilement atteindre rapidement plusieurs mètres de largeur et de hauteur tout en conservant une assez bonne homogénéité de la densité et de la taille des cellules. Tout au long de la coulée, la bande de mousse est entraînée, à une vitesse de plusieurs mètres par minute, avant d’être découpée en blocs. Les blocs sont ensuite stockés pendant environ 24 heures, temps nécessaire au polyuréthane pour achever sa polymérisation et appelé temps de mûrissement. Après la période de mûrissement, les blocs de mousse sont, soit découpés de nouveau en blocs plus petits, soit découpés en feuilles et conditionnés en rouleaux. Ce procédé qui demande un gros équipement initial et beaucoup d’espace est utilisé pour la production de matelas, coussins, oreillers, matériaux d’emballage, éponges et panneaux d’isolation.

## CHAPITRE V : LES METHODES DE FORMULATION ET DE FABRICATION DES MOUSSES POLYURETHANES.

---

### V.2.2. Méthode de fabrication par “moulage par injection”

À la différence de la “coulée souple”, le procédé par injection est un procédé séquentiel : ouverture du moule, injection, fermeture du moule, expansion, démoulage. Il est employé pour la fabrication de petites pièces ou de pièces avec des géométries bien spécifiques ou complexes. Une quantité bien déterminée de la résine obtenue est déposée par une tête d’injection dans le fond du moule. L’expansion du mélange débute très rapidement, elle est contrôlée et limitée au volume du moule. Des événements doivent être placés sur le moule afin de permettre à l’air initialement présent dans le moule de s’en échapper. Les mousses sont démoulées dès que le polyuréthane a une tenue mécanique suffisante. Les blocs sont ensuite stockés pour le mûrissement pendant environ 24 heures. Les coûts de production associés à ce procédé sont moins élevés que les coûts d’une fabrication en “coulée souple”. En revanche, le principal défaut observé est l’obtention d’une microstructure cellulaire moins homogène que celle obtenue par “coulée souple”.

#### V.2.2.1. Procédé de moulage par réaction et injection (RIM)

Le RIM est un procédé discontinu de mise en forme des matériaux synthétiques polymérique à partir d’au moins deux composés chimiques liquides, réagissant rapidement et qui sont mélangés sous haute pression et à contre-courant. Ce sont les polyuréthanes qui se sont surtout transformés par cette technique, qui vient en complément des techniques courantes, à basse pression. Le principe des machines RIM ne diffère en rien, apparemment des machines de moussage de PU. **[BOS85]**

La réaction se fait est composé par :

- 1-Stockage de matières premières.
- 2-Dosage des réactifs.
- 3-Mélanges des réactifs dans la tête de mélange.
- 4-Remplissage du moule.
- 5-Gélification des produits.
- 6-Récupération du produit fini après ouverture du moule.

## CHAPITRE V : LES METHODES DE FORMULATION ET DE FABRICATION DES MOUSSES POLYURETHANES.

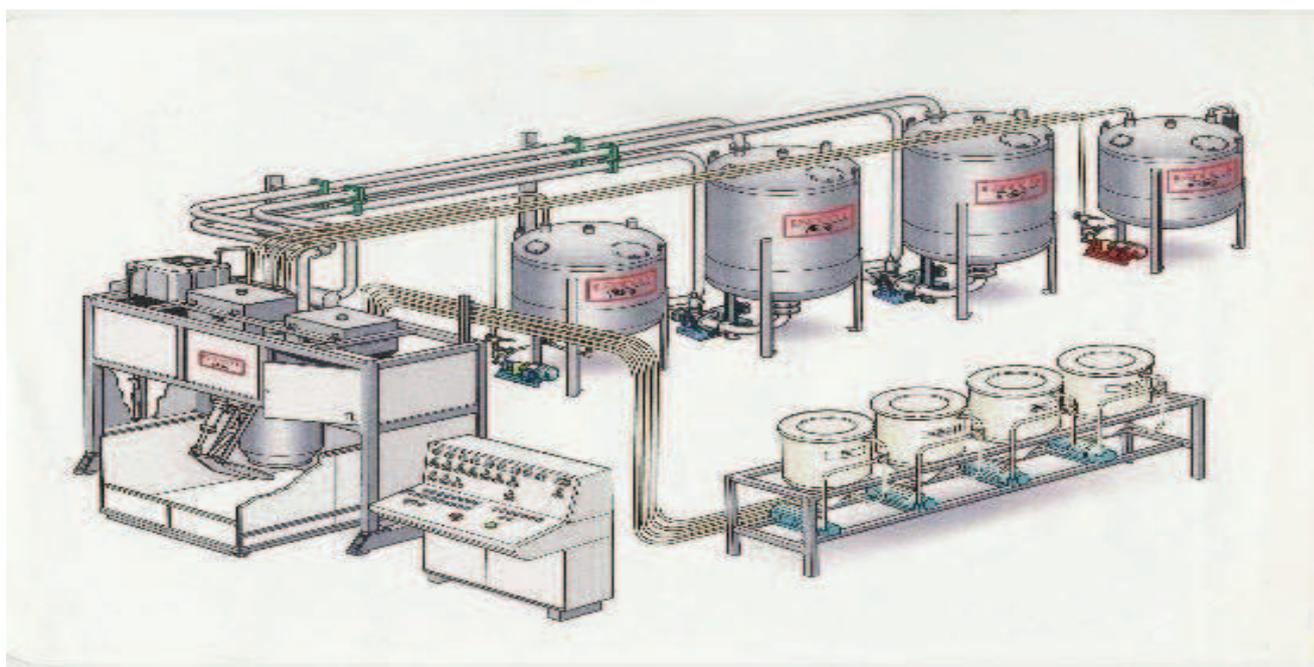
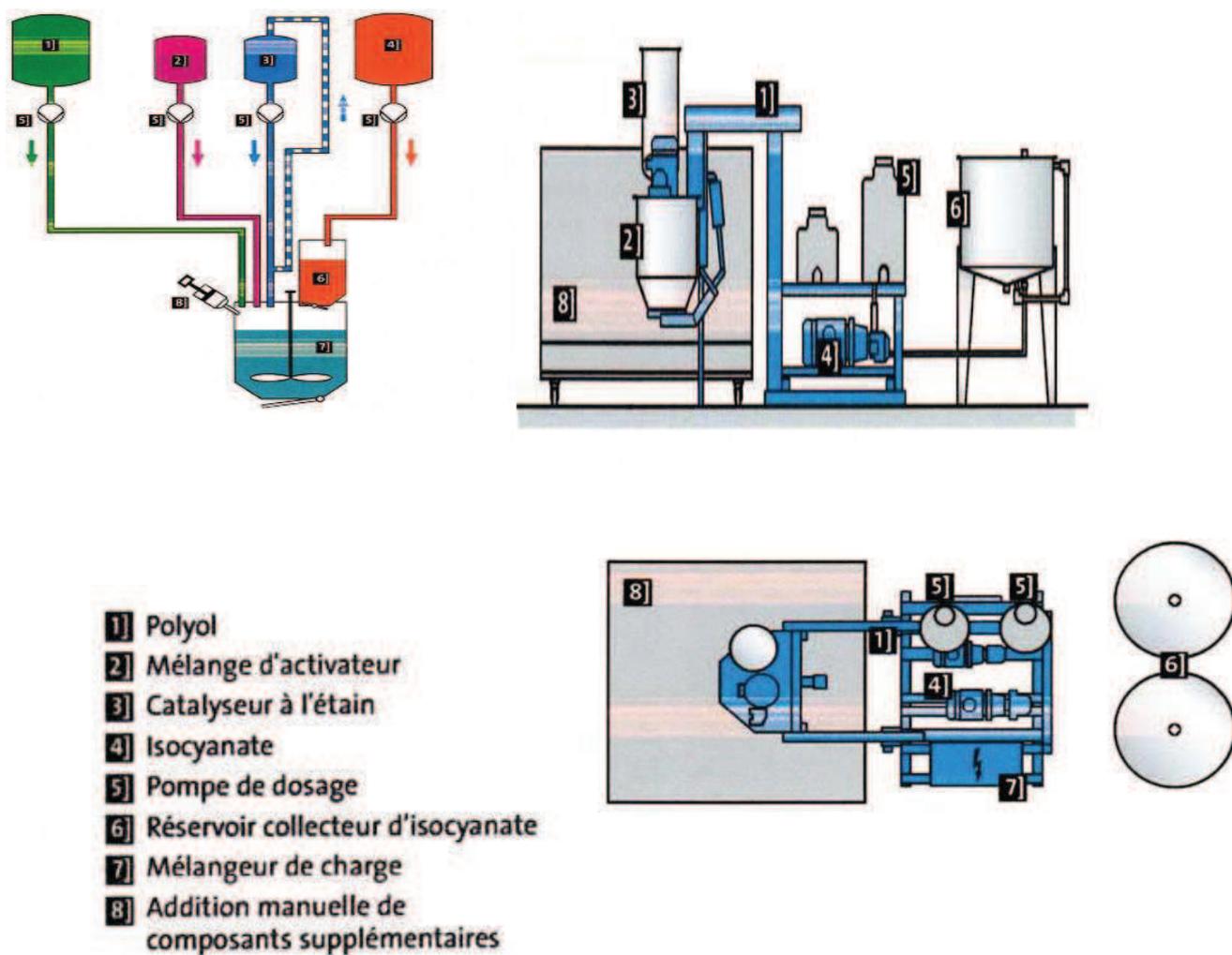


Figure V.1. Installation d'un procédé RIM. [BOS85]

## CHAPITRE V : LES METHODES DE FORMULATION ET DE FABRICATION DES MOUSSES POLYURETHANES.

---

### V.2.2.2. Procédé mousse en block (SLABSTOCK)

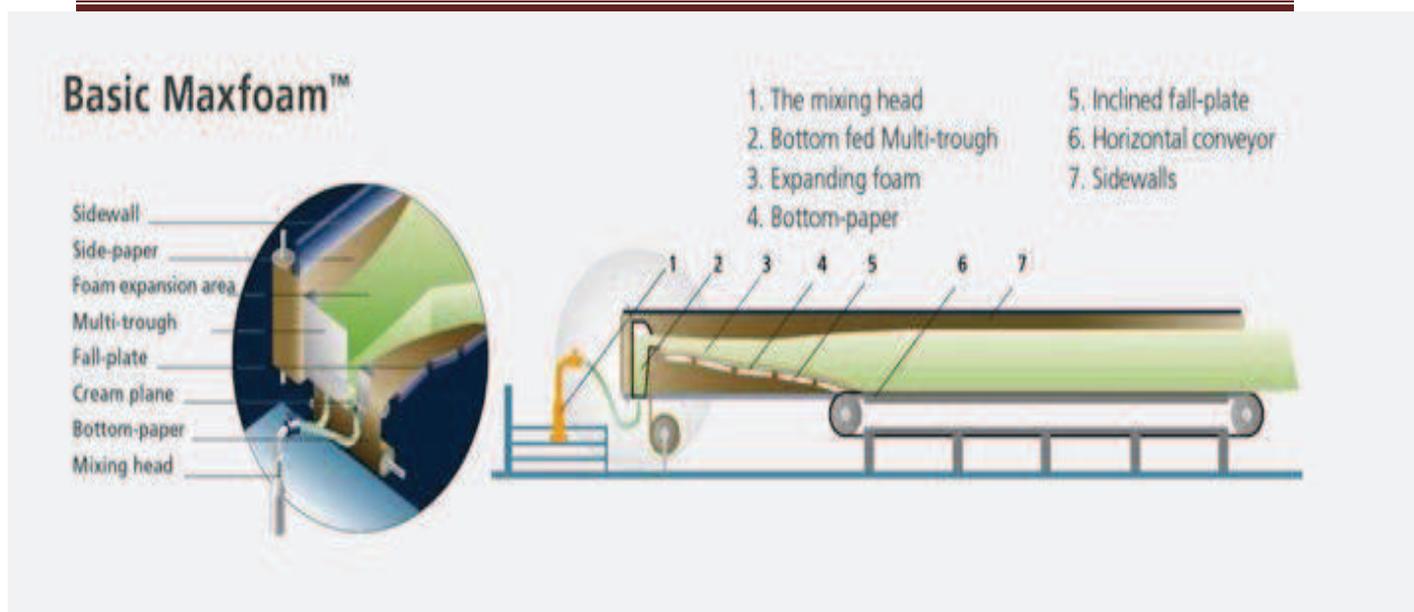
Le procédé de fabrication des mousse en bloc ou SLABSTOCK est un procédé continue le plus moderne et le plus efficace.

Un aspect clé du processus Maxfoamest l'utilisation de la gravité dans la production des mousses de la meilleure qualité du monde. Avec d'autres techniques de production de mousse, la répartition et la densité sont inégales car les cellules au fond et aux niveaux inférieurs de la mousse ne peuvent pas se développer dans les mêmes proportions que les cellules se trouvant au sommet et aux nVeaux plus élevés de la mousse. [CAN09] Le processus unique Maxfoam permet aux cellules de se développer uniformément, aussi bien vers le haut que vers le bas, pour créer une mousse lisse et régulière sans gaspillage de matières premières.

Le processus Maxfoam™, inventé par Laader Berg®, repose sur un certain nombre de composants combinés afin d'obtenir de la mousse d'excellente qualité. Maxfoam™ est basé sur un certain nombre de composants, y compris:

- Le mélangeur
- Multi-auge à chargement par le bas.
- Plaque de coulée recouverte de papier de fond
- Convoyeur horizontal avec parois latérales.

## CHAPITRE V : LES METHODES DE FORMULATION ET DE FABRICATION DES MOUSSES POLYURETHANES.



**Figure V.2.** Les bases de MAXFOAM. [LAA09]

Le processus Maxfoam se présente comme suit :

Dans une machine Maxfoam™ les produits chimiques liquides récemment mélangés sont acheminés du mélangeur vers la multi-auge à chargement par le bas. La réaction initiale a lieu avant que la mousse en expansion ne s'écoule sur le papier de fond qui glisse sur une plaque de coulée inclinée.

La multi-auge de moussage distribue uniformément la mousse en crème entre les parois latérales. La sortie de la multi-auge est réglée à 70 % de la hauteur du bloc final et le volume de l'auge est ajusté à la formulation et au débit. La plaque de coulée est adaptée à la longueur et à la configuration nécessaire de sorte à permettre à la mousse d'atteindre le convoyeur horizontal sous forme d'un bloc complètement expansé. Certains tronçons, longueurs et angles de la plaque de coulée ont été conçus de façon à s'adapter à la formulation et au débit. L'expansion de la mousse se produit sur la plaque de coulée inclinée, au moyen des forces de gravité qui s'exercent vers le bas, ce qui élimine les frottements entre la mousse et le papier latéral. L'expansion complète de la mousse est achevée à l'extrémité de la plaque de coulée. « Maxfoam™ » est le processus de moussage le plus utilisé au monde. [LAA09]

## CHAPITRE V : LES METHODES DE FORMULATION ET DE FABRICATION DES MOUSSES POLYURETHANES.

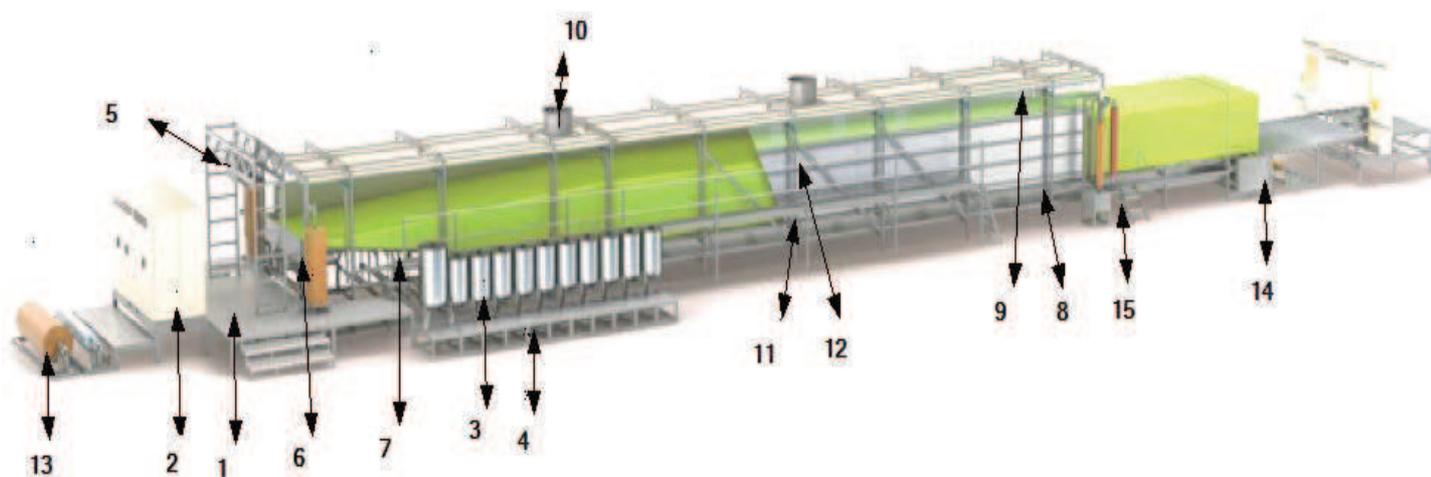


Figure V.3. LAADER Berg MAXFOAM machine. [LAA09]

Tableau V.3. La fonction et l'avantage de chaque élément.

	Function	Avantage
1 Plate-forme d'opération	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Donne à l'opérateur la position correcte pour démarrer la machine</li> <li>• Soutient le tableau de bord et le mélangeur</li> <li>• Surface anti dérapage</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Surface de travail efficace pour l'opérateur</li> <li>• Accès facile à l'auge</li> <li>• Accès facile à toutes les commandes et instruments</li> <li>• Permet au papier inférieur d'être placé derrière la plate-forme</li> </ul>
2 Tableau de commande	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Contrôle toutes les variables du processus</li> <li>• Instruments analogiques et dégitant ou, PC</li> <li>• Démarrer, arrêter, régler.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Facile de régler et de surveiller les variables</li> <li>• L'information en temps réel pendant le moussage</li> <li>• Production sûre et sécurisée</li> </ul>
3 Cuves d'additifs	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Volume conçu pour la production journalière</li> <li>• Une cuve pour chaque produit chimique</li> <li>• En acier inoxydable</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Aucune fuite</li> <li>• Facile à nettoyer</li> <li>• Aucune influence sur les produits chimiques</li> <li>• Aucun vieillissement – longue vie</li> <li>• Remplissage facile</li> </ul>

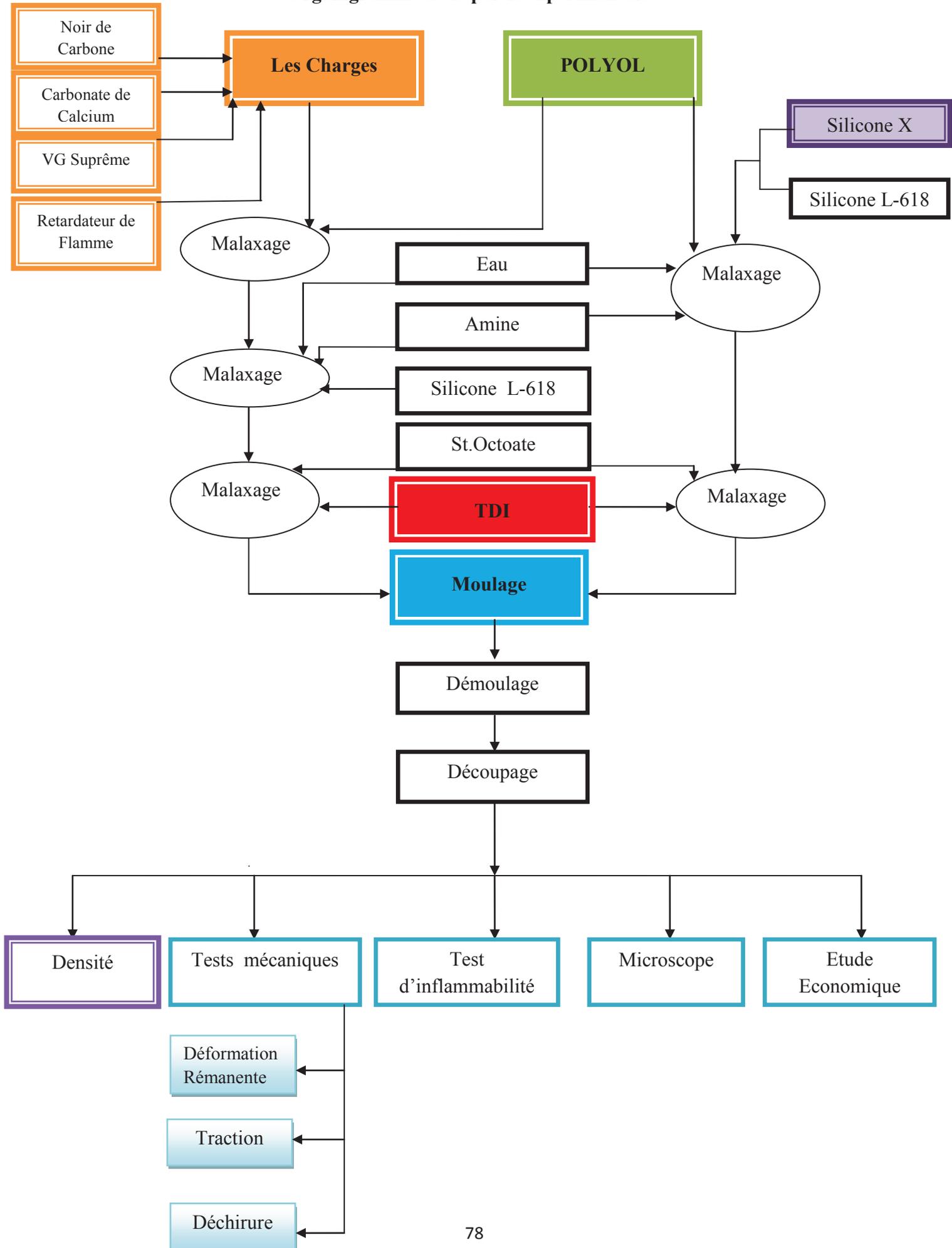
## CHAPITRE V : LES METHODES DE FORMULATION ET DE FABRICATION DES MOUSSES POLYURETHANES.

4 Dosage chimique	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dose les produits chimiques à la quantité exigée</li> <li>• Recirculation au réservoir via le contrôle de pression</li> <li>• Les pompes et les variateurs de fréquence sont adaptés au débit chimique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dosage précis</li> <li>• Nveau de pression exigé pour chaque jet</li> <li>• Facile à calibrer</li> <li>• Longue vie</li> </ul>
5 Mélangeur	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mélange tous les produits chimiques</li> <li>• Régulation de la pression du mélangeur</li> <li>• Régulation de la vitesse du mélangeur</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Contrôle de la taille des cellules</li> <li>• Moins de trous d'épingle</li> <li>• Mélange optimal</li> <li>• Auto-nettoyage</li> <li>• Volume conçu pour le débit</li> </ul>
6 Multi-auge	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Distribution du produit chimique au-dessus de la plaque de coulée.</li> <li>• Point de départ de l'écémage.</li> <li>• Volume conçu pour un large éventail de débits et de formulations.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Une auge pour tous les débits et largeurs.</li> <li>• Moins de trous d'épingle.</li> <li>• Aucun nettoyage.</li> <li>• Donne un meilleur profil pour les blocs hauts.</li> <li>• Facile à utiliser.</li> </ul>
7 Plaque de coulée	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Soutient le papier inférieur de l'auge au convoyeur</li> <li>• Largeur et angle réglables</li> <li>• Adapté au profil d'élévation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fait un bloc avec la partie supérieure plate</li> <li>• Donne une meilleure distribution de densité</li> <li>• Utilise les forces de gravité lors de l'expansion de la mousse</li> <li>• Élimine le frottement entre le papier latéral et l'élévation de la mousse</li> </ul>
8 Convoyeur	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Déplace la mousse à la vitesse exigée</li> <li>• Transporte le bloc de mousse</li> <li>• Le motoréducteur et la variation de fréquence ajustent la vitesse et gardent la vitesse constante une fois fixée</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vitesse constante</li> <li>• Hauteur taille constante du bloc</li> <li>• Structure uniforme de la mousse</li> <li>• Surface du convoyeur lisse dû à l'utilisation des profilés en aluminium</li> </ul>
9 Tunnel de moussage	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Transporte la mousse PU</li> <li>• Soutient la mousse Jusqu'à ce qu'elle soit autoportante</li> <li>• Tunnel fermé</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Qualité de bloc stable</li> <li>• Côtés des blocs doux</li> <li>• Aucune peau latérale</li> <li>• Milieu de travail excellent</li> </ul>

## CHAPITRE V : LES METHODES DE FORMULATION ET DE FABRICATION DES MOUSSES POLYURETHANES.

10  Ventilation	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Extrait les gaz du tunnel de moussage</li> <li>• Des points de ventilation sont adaptés à la taille et à la longueur du tunnel de moussage</li> <li>• Débit variable du ventilateur</li> <li>• Favorable à l'environnement</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Un minimum de gaz dans la zone de travail</li> <li>• Contrôlé par l'armoire de contrôle</li> <li>• Aucune perturbation de la surface du bloc de mousse</li> </ul>
11  Passerelles	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Donnent accès aux fenêtres d'inspection aux deux côtés</li> <li>• Donnent accès aux rouleaux du Flat max, du tapis, du Square max, et du Pinto max</li> <li>• Surface anti dérapage</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Zone de travail sécurisé</li> <li>• Accès facile pour inspecter la production de mousse</li> </ul>
12  Fenêtres d'inspection	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Toutes les fenêtres sont coulissantes</li> <li>• Fenêtres sur toute la longueur du tunnel des 2 côtés</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Permettent l'inspection de la mousse lors de toutes les phases du processus, et de prélever des échantillons de mousse</li> <li>• Accès au papier latéral</li> <li>• Les fenêtres permettent la fermeture du tunnel pour une meilleure ventilation</li> </ul>
13  Alimentation de papier latéral et de fond	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Soutient les rouleaux de papier pendant le déroulement</li> <li>• Tension du papier constante</li> <li>• Ajustement pour maintenir le papier droit</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Maintient le papier droit</li> <li>• Garde le papier tendu, plat, et sans plis.</li> </ul>
14  Unité de rembobinage du papier de fond	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rebobine le papier utilisé pendant le moussage</li> <li>• Ajuste la tension du papier</li> <li>• Fermeture automatique / Noyau en acier réutilisable</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tension toujours correcte, grâce au contrôle du couple du moteur électrique</li> <li>• Le papier rebobiné est facile à enlever durant le moussage</li> <li>• Aucun mandrin en carton n'est nécessaire</li> </ul>
15  Unité de rembobinage du papier latéral	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rebobine le papier utilisé pendant la production de mousse</li> <li>• Ajuste la tension du papier</li> <li>• Fermeture automatique / Noyau en acier réutilisable</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tension toujours correcte, grâce au contrôle du couple du moteur électrique</li> <li>• Le papier rebobiné est facile à enlever durant le moussage</li> <li>• Aucun mandrin en carton n'est nécessaire</li> </ul>

### Organigramme de la partie expérimentale :



## PARTIE EXPERIMENTALE

### VI.1. Matières premières

1. Polyol.
2. Isocyanate.
3. Surfactant.
4. Catalyseur à base amine.
5. Catalyseur à base organométallique.
6. Eau de robinet.
7. Noir de Carbone.
8. VG Supreme ( Argile Organophile).
9. Silicone X.
10. Carbonate de Calcium CaCO<sub>3</sub>.
11. Retardateur de Flamme.

### VI.2. Les Produits Utilisés

#### 1. ARCOL-POLYOL1107 produit par le groupement BAYER

C'est un trifonctionnel propylène oxyde/éthylène oxyde polyéther polyol pour la production des produits à base de Polyuréthane.

Propriété spécifique	Valeur	Unité de mesure	Méthode
Nombre d'hydroxyle de insaturés	48 ± 2	MgKOH/g	PET-11-00
	max. 50.0	mEq/Kg	PET-18-00
La teneur en eau	max. 0.100	% en poids	PET - 19-00
Couleur APHA	max.40		PET-06-00
Densité	approx. 1.02	g/cm <sup>3</sup>	DIN 51757

#### 2. LUPRANAT T80 produit par le groupement BASF

Type	80/20 2.4-2.6 diisocyanate toluene
Etat	liquide clair de faible viscosité à la température ambiante
Utilisation	Comme matière première pour enduit de polyuréthane et colles

### Propriétés spécifiques

Pureté	≥ 99.5 %
part de 2.4-TDI	79.5-81.5 %
chlore hydrolysable	≤ 0.01 %
Acidité	≤ 0.004 %
Part d'isocyanate	≥ 48 %
Point de solidification	14 °C
Point d'ébullition	250 °C
Densité à 25°C	1.22 g/ml
Viscosité à 25°C	3 mPa.s

### 3.Niax\* silicone L-618 produit par le groupement MOMENTIVE

Spécialement conçue et formulée pour assurer la stabilité de la mousse optimale avec bénéfice coût / performance supérieur . Ce tensioactif siliconé offre une grande latitude de traitement dans toutes les catégories de mousses conventionnel flexible

Densité, 25 ° C	1.0313
Viscosité à 25 ° C, cSt	530
Point d'éclair, ° C (° F)	220 (104)
Coefficient d'expansion, par ° C	7.6 x 10 <sup>-4</sup>

### 4.Amine TEDA L- 33 produit par la société TOSOH

Triethylenediamine 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octane,c'est un catalyseur a base d'amine pour contrôler la réactions d'expansion et de gélification dans la production de mousse flexible,semi rigide et rigide polyuréthane.

### 5.Confort SO-07 produit par la société CONFORTCHEM

C'est un organométalliqueUtilisé avec polyol polyéther

### 6.Eau de Robinet

### 7.NOIR de CARBONE produit par la société PREMTEC

Il est utilisé comme un additif de taille de 110 µm dans les secteurs : peinture, électronique, cuir, papier, pétrole, plastique, caoutchouc , textile.

Amas	IS2 cm <sup>3</sup> /100g	ρ particules g/cm <sup>3</sup>	ρ apparente des granulés g/cm <sup>3</sup>	Porosité ε de granulé
N347	110	1,95	0,62	0,68

### 8. CaCO<sub>3</sub> produit par la société OMYA

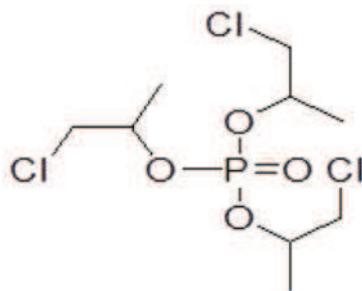
C'est une calcite urgoniennede taille 2 μm.

### 9. VG SUPREME produit par la société MISWACO

C'est un additif rhéologique de haute performance pour émulsion inverse et tout-pétrole fluides de forage. Il offre d'excellentes caractéristiques anti-affaissement et présente un rendement très rapide sous faible cisaillement et à basse température conditions.

### 10. ROFLAM PLO (TCPP) produit par la société POLAND

C'est un retardateur de flamme de structure chimique Tris(2 chloro-1 méthyl éthyle) Phosphate.



**Figure VI.2.** Structure moléculaire de TCPP.

TCPP est un produit chimique organique défini ci-dessous avec une masse moléculaire de 1000, est produit par la réaction de l'oxychlorure de phosphore et d'oxyde de propylène. L'isomère le plus abondant dans les produits commerciaux est l'isomère ramifié, 2-Propanol, 1-chloro, phosphate (3: 1), mais d'autres isomères devraient être présents. Il a une faible volatilité à température et pression ambiantes et est produit dans un système fermé, par conséquent, l'exposition à l'environnement devrait être minimale. En outre, est également prévu exposition à l'environnement lors du traitement de la substance chimique en tant que retardateur de flamme dans la mousse rigide et souple pour être minimale. TCPP est nocif pour les organismes aquatiques.

Pour la Santé humaine, TCPP a une faible volatilité à température et pression ambiante et est produite dans un système fermé, donc, l'exposition des travailleurs devrait être minimale.

En outre, est également prévu à l'exposition des ouvriers lors du traitement de la substance chimique en tant que retardateur de flamme dans la mousse rigide et souple pour être minimale. TCPD montre une faible toxicité aiguë après administration orale, cutanée ou par exposition par inhalation. Il est légèrement irritant pour la peau et les yeux et n'est pas génétiquement active. Études à doses répétées ont montré aucun effet indésirable, il ne est ni neurotoxique, ni tératogène.

### 11. Silicone X

#### VI.3. Matériels utilisés.

1. Chariot de 30 x 30 x 30 cm<sup>3</sup> utilisé pour les tests laboratoire, recouvert par un papier craft.
2. 4 Bêchers de 1000 ml
3. Agitateur électrique
4. Balance 0-500 g avec variation de 0.01 g
5. Balance de 0-30 kg avec variation de 1 g
- 6.30 Seringues
7. Chronomètre
8. Machine de découpage
9. Pied à coulisse.
10. Récipient.
11. Casque
12. Aiguant
13. bruleur Burner.

#### VI.4. Mode opératoire

Dans ces essais on s'est basé sur la formulation de mousse de l'unité comme référence.

Composant	Poids en PCR
POLYOL	100
TDI	47
EAU	4
AMINE	0,43
ST.OCTOATE	0,15
SILICONE L- 618	1,1

### VI.4.1. La manipulation

1. Pesée des produits respectivement suivant le tableau ci-dessus
  - a- Versement du polyol, et la charge dans le récipient avec agitation.
  - b- Versement de l'eau, amine, silicone dans le récipient avec agitation durant 2 min.
  - c- Ajout du st.octoate avec agitation de 10-20 secondes.
  - d- Incorporation du TDI avec vitesse de mélange maximale.
  
2. versement de l'ensemble du mélange dans le chariot, sachant que l'expansion se fait dans ce dernier, et à la fin on mesure :

Le temps d'expansion, hauteur de l'expansion, et le « shrinkage ».
  
3. Une fois l'opération de l'expansion est finie, on retire le bloc de mousse et le laisse se refroidir dans le milieu ambiant durant 24 heures pour être ensuite découper.
  
4. opérations de découpage.
  
5. Elimination de la croute
  - a. Retrait des 5 faces du bloc pour une épaisseur de 1 cm
  - b. Découpage du bloc en dimension suivant des tests à effectuer.

Après chaque expérience, l'agitateur et le bécher seront nettoyés, ainsi que le chariot avec changement du papier et le préparé pour l'expérience suivante.

### VI.4.2. Formulations testées

La procédure a été faite comme suit :

- 1- Le Noir de Carbone, VG SUPREME Argile Organophile, Carbonate de Calcium et le Retardateur de Flamme ont été ajoutés dans la formulation et leurs quantités en pourcentages en fonction du poids de Polyol.
  
- 2- Pour le Silicone X est ajouté par substitution du silicone L-618 de la formule initiale d'une part et d'autre part il est incorporé dans la formulation comme deuxième silicone Tension Active.

## CHAPITRE VI : PARTIE EXPERIMENTALE

---

### La légende des Formulation

**F** : Formulation

**NC** : Noir de Carbone

**VG** : VG SUPREME Argile Organophile

**Ca** : Carbonate de Calcium CaCO<sub>3</sub>.

**RF** : Retardant de Flamme.

**SS** : Substitution Silicone L-618 par Silicone X

**IS** : Incorporation Silicone X dans la formule.

**Nombre** : Indiquant le numérou de formulation testée et ne correspondant pas à la concentration des additifs dans les formulations.

Les cases en bleu dans les tableaux (qui suivent) correspondent aux formulations testées en fonction des concentrations des additifs à tester ; cependant, les cases en jaune dans les tableaux correspondent aux ajustements (sur le couple St.Octoate – Silicone 618 et amine).

#### VI.4.2.1. Noir de Carbone

**Tableau VI.1.** Les Formulations Testées avec l'utilisation de Noir de Carbone.

Constituants	PCR						
	FNC 0	FNC 1	FNC 2	FNC 3	FNC 4	FNC 5	FNC 6
POLYOL	100	100	100	100	100	100	100
TDI	47	47	47	47	47	47	47
EAU	4	4	4	4	4	4	4
AMINE	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43
ST.OCTOATE	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,22
SILICONE 618	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,26
NOIR de CARBONE %	0%	10%	15%	20%	25%	30%	30%

## CHAPITRE VI : PARTIE EXPERIMENTALE

### VI.4.2.2. Carbonate de Calcium

**Tableau VI.2.** Les Formulations Testées avec l'utilisation de Carbonate de Calcium.

Constituants	PCR							
	FCa 0	FCa 1	FCa 2	FCa 3	FCa 4	FCa 5	FCa 6	FCa 7
POLYOL	100	100	100	100	100	100	100	100
TDI	47	47	47	47	47	47	47	47
EAU	4	4	4	4	4	4	4	4
AMINE	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43
ST.OCTOATE	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
SILICONE	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
CaCO3 %	0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%

### VI.4.2.3. VG SUPREME( Argile Organophile)

**Tableau VI.3.** Les Formulations Testées avec l'utilisation de VG SUPREME (Argile Organophile).

Constituants	PCR				
	FVG0	FVG 1	FVG 2	FVG 3	FVG 4
POLYOL	100	100	100	100	100
TDI	47	47	47	47	47
EAU	4	4	4	4	4
AMINE	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43
ST.OCTOATE	0,15	0,15	0,15	0,15	0,22
SILICONE 618	1,1	1,1	1,1	1,35	1,63
VG SUPREME %	0%	5%	10%	10%	10%

### VI.4.2.4. Retardateur de Flamme

**Tableau VI.4.** Les Formulations Testées avec l'utilisation de Retardateur de Flamme.

Constituants	PCR									
	FRF 0	FRF 1	FRF 2	FRF 3	FRF 4	FRF 5	FRF 6	FRF 7	FRF 8	FRF 9
POLYOL	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
TDI	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47
EAU	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
AMINE	0,43	0,43	0,43	0,52	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43
ST.OCTOATE	0,15	0,15	0,15	0,11	0,22	0,22	0,34	0,34	0,34	0,34
SILICONE	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
R F %	0%	10%	20%	10%	10%	20%	20%	30%	40%	50%

### VI.4.2.5. Substitution SILICONE X

**Tableau VI.5.** Les Formulations Testées avec l'utilisation de Silicone X par Substitution.

Constituants	PCR							
	FSS0	FSS 1	FSS 2	FSS 3	FSS 4	FSS 5	FSS 6	FSS 7
POLYOL	100	100	100	100	100	100	100	100
TDI	47	47	47	47	47	47	47	47
EAU	4	4	4	4	4	4	4	4
AMINE	0,43	0,43	0,43	0,43	0,22	0,43	0,43	0,22
ST.OCTOATE	0,15	0,15	0,15	0,22	0,34	0,22	0,34	0,34
SILICONE L618 %	100%	90%	80%	80%	75%	70%	70%	70%
SILICONE X %	0%	10%	20%	20%	25%	30%	30%	30%

### VI.4.2.6. Incorporation SILICONE X

**Tableau VI.6.** Les Formulations Testées avec l'utilisation de Silicone X par incorporation.

Constituants	PCR							
	FIS 0	FIS 1	FIS 2	FIS 3	FIS 4	FIS 5	FIS 6	FIS 7
POLYOL	100	100	100	100	100	100	100	100
TDI	47	47	47	47	47	47	47	47
EAU	4	4	4	4	4	4	4	4
AMINE	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43
ST.OCTOATE	0,15	0,15	0,15	0,22	0,34	0,22	0,22	0,22
SILICONE L618	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	0,8	0,67	0,67
SILICONE	0	0,11	0,22	0,22	0,34	0,22	0,22	0

## VI.5. Les tests

### VI.5.1. Les tests au cours de la manipulation.

#### 1. Le temps d'expansion

C'est le temps entre lequel on verse tous les ingrédients et l'arrêt de l'expansion, il est différent à chacune des formules.

#### 2. La hauteur d'expansion

C'est la hauteur du bloc de mousse à la fin de l'expansion.

#### 3. LE RETRAIT

C'est le retrait de la hauteur du bloc de mousse, est mesuré après 24h de sa position initiale en conditions ambiantes.

### VI.5.2. Les tests sur les produits finis

#### 1. Densité

La densité ou compacité, est la caractéristique la plus importante d'une mousse. D'autres aspects, dont sa stabilité en particulier, en dépendent directement. La densité exprimée en  $\text{kg/m}^3$ , six échantillons ont été testés et on obtient la moyenne.

#### 2. Test de déformation rémanente

Couramment appelé " Compression set ", ce test consiste à comprimer à 50% pendant 22 heures et à 70°C un échantillon selon la norme NFT 56 112. En mesurant la faible perte de hauteur de l'échantillon, on démontre ainsi le faible risque d'affaissement du bloc en utilisation normale. Deux échantillons ont été testés et on obtient la moyenne.

#### 3. Test de traction

La Résistance à la traction est une mesure de la quantité de force nécessaire pour briser un morceau de mousse car elle est déchirée et elle peut être utilisée comme un contrôle de la qualité. Le test se fait selon la norme ISO 1798. L'éprouvette a des dimensions 25x25x152  $\text{cm}^3$  Deux échantillons ont été testés et on obtient la moyenne.

#### 4. test d'allongement à la rupture

L'élongation est généralement mesurée en même temps que la résistance à la traction est déterminée. L'allongement à la rupture exprimé en pourcentage par rapport à sa longueur initiale au repos, correspond à l'allongement maximum obtenu avant rupture.

#### 5. Test de déchirure

La résistance à la déchirure est une mesure de la force nécessaire pour poursuivre une larme dans une mousse après une déchirure d'au moins 10 cm. Cette propriété est importante pour déterminer l'aptitude de la mousse dans les applications où le matériau est agrafé.

Le test a été effectué selon la norme ASTM 3574 – méthode F. Les échantillons utilisés étaient de 15 mm (épaisseur T) x 25 mm de section et 152 mm de long. Chaque échantillon a été coupé en plein milieu de sa longueur d'une profondeur de 40 mm. A la coupe, l'échantillon a été tiré à part, vitesse de 50 mm/ min.

La force maximale (F) a été enregistrée. La Résistance à la déchirure a été calculée à partir de la force maximale et l'épaisseur moyenne de l'échantillon (T), Résistance à la déchirure

(N.m) = F / T. deux échantillons ont été testés par échantillon et lamoyenne obtenue.

### **6. Test d'Inflammabilité**

Le test a été effectué selon la norme CAL TB 117 (March 2000) en position Vertical.

Les échantillons utilisés étaient de 30.5cm x 7.5cmx 1.3cm. la durée de brûlure égale à 12 s, le brûleur Burner se trouve à une distance de 19mm et d'une hauteur de flammeest de 38mm.

## CHAPITRE VII : RESULTATS ET DISCUSSION

### RESULTATS ET DISCUSSION

Les résultats obtenus des différents tests effectués sont présentés et discutés dans ce chapitre.

Nous avons étudié l'effet d'additifs (Noir de Carbone, Carbonate de calcium, VG Suprême Argile Organophile, retardateur de flamme et la Silicone X) sur l'évolution au cours de manipulation (temps d'expansion, hauteur et Retrait) ainsi que sur les propriétés morphologiques et mécaniques sur les produits finis.

#### VII. Les résultats au cours de la manipulation et sur les Produits finis

##### VII.1. Effet d'addition du Noir de Carbone

**Tableau VII.1.** Les résultats de l'utilisation de Noir de Carbone.

Constituants	PCR						
	FNC 0	FNC 1	FNC 2	FNC 3	FNC 4	FNC 5	FNC 6
POLYOL	100	100	100	100	100	100	100
TDI	47	47	47	47	47	47	47
EAU	4	4	4	4	4	4	4
AMINE	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43
ST.OCTOATE	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,22
SILICONE 618	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,26
NOIR de CARBONE %	0%	10%	15%	20%	25%	30%	30%
Les résultats au cours de la manipulation							
temps d'expansion s	90	92	92	93	93	106	100
Hauteur cm	28	26.5	26	25,5	23,5	-	-
Retrait %	1.78	1.88	1.92	2	4.25	-	-
Observation	Bon bloc	Effondrement	Effondrement				
Couleur	Blanc	Noir	noir	noir	noir	-	-
Les résultats sur les Produits finis							
Densité Kg/m <sup>3</sup>	23.46	25.70	27.54	30.31	32.50	-	-
déformation rémanente %	7.92	8.90	9.74	12.26	13.32	-	-
Résistance à la traction MPa	0,0665	0,0595	0,0552	0,0500	0,0521	-	-
Allongement à la rupture %	221,40	152,70	133,40	100,00	100,50	-	-
Résistance à la déchirure N/m	1015.0	773.75	720.0	738.750	667.500	-	-
Test d'Inflammabilité s	19	24	28	33	39	-	-

## CHAPITRE VII : RESULTATS ET DISCUSSION

### VII.1.1. Les résultats au cours de la manipulation

Selon le **tableau VII.1** on peut déduire les remarques suivantes :

-Une augmentation de temps d'expansion de 3 secondes causée par l'augmentation de quantité Noir de Carbone jusqu'à 25% (par rapport au poids de polyol) ; Ceci est attribué à l'augmentation de la masse du mélange de la formulation (augmentation de la Viscosité) ce qui empêche l'accélération de réaction soufflage en cours de manipulation.

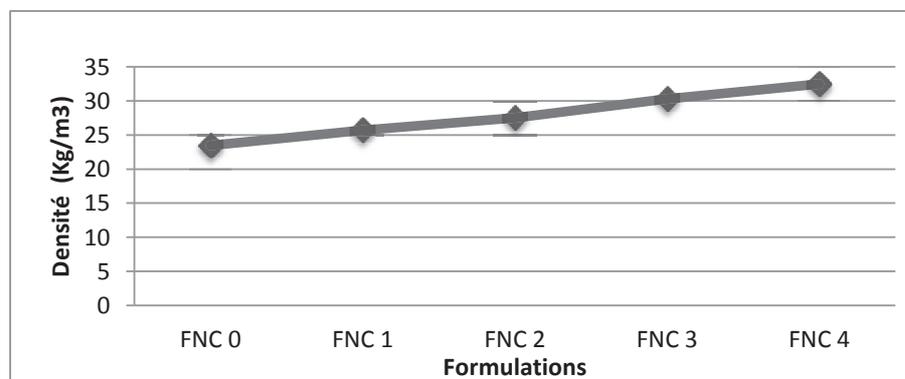
-L'effondrement de la mousse se produit au-delà de 30% du Noir de Carbone correspondant à un le temps d'expansion élevé (106 secondes), ce qui a provoqué une Vitesse de gélification supérieure à celle de la Vitesse de soufflage. Cela malgré la modification de la formulation par l'augmentation de la quantité de St.Octoate par 45% (0.15 à 0.22 pcr), et celle de la silicone par 15% (1.1 à 1.26) pour améliorer la rigidité par émulsification des ingrédients et la stabilisation des structures cellulaires.

-La diminution de la hauteur de l'expansion est due à l'augmentation de la masse du mélange de la formulation causée par l'addition du Noir de Carbone, ce qui tracte les cellules vers le bas.

-L'augmentation du Retrait est due aux particules solides de Noir de Carbone diffusées à la paroi cellulaire de la matrice Polyuréthane qui implique une augmentation des contraintes résiduelles lors du stockage du produit fini.

### VII.1.2. Les résultats sur les Produits finis

#### 1. La Densité

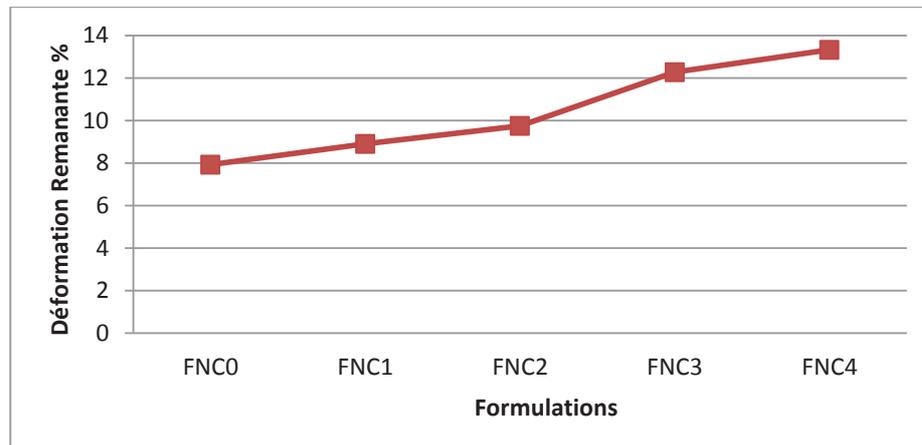


**Figure VII.1.** Variation de la densité moyenne en fonction de l'addition du Noir de Carbone.

## CHAPITRE VII : RESULTATS ET DISCUSSION

Il a été observé une nette augmentation de la densité avec l'augmentation de pourcentage de Noir de Carbone dans la formulation, ceci est attribué à l'augmentation de la masse du mélange de la formulation causée par l'addition du Noir de Carbone.

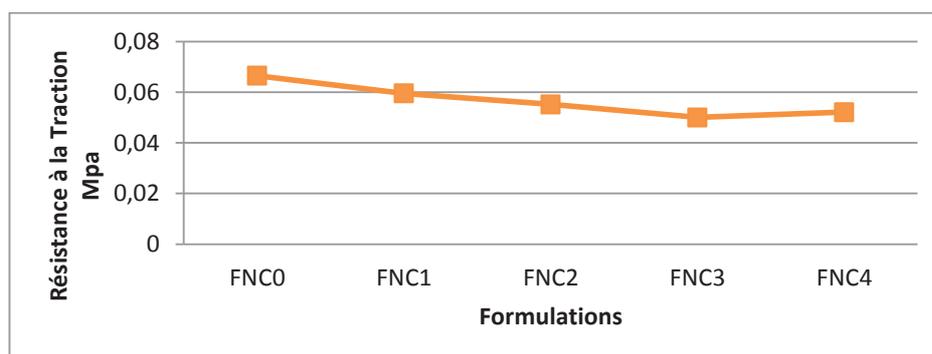
### 2. Test de déformation rémanente



**Figure VII.2.** Variation de la déformation rémanente en fonction de l'addition du Noir de Carbone.

D'après la **Figure VII.2**, une diminution de la capacité de reprendre la hauteur initiale (augmentation de la déformation rémanente) par rapport la formulation initiale (0% de NC) quand on augmente la quantité de Noir de Carbone. Cela peut être expliqué par diminution de la résistance des parois cellulaire lors de leur écrasement.

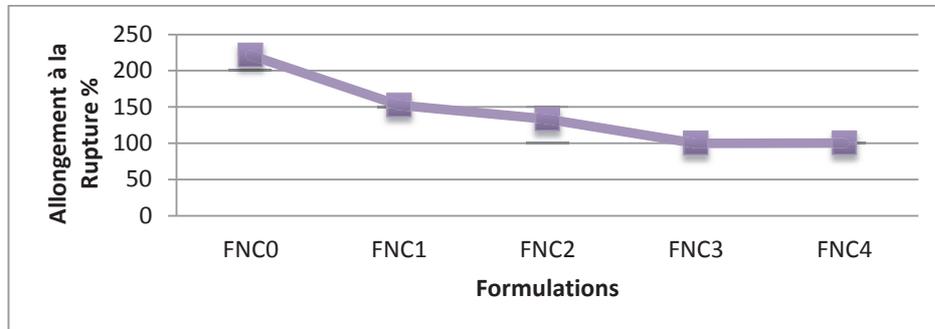
### 3. Test de Résistance à la traction



**Figure VII.3.** Variation de la Résistance à la traction en fonction de l'addition du Noir de Carbone.

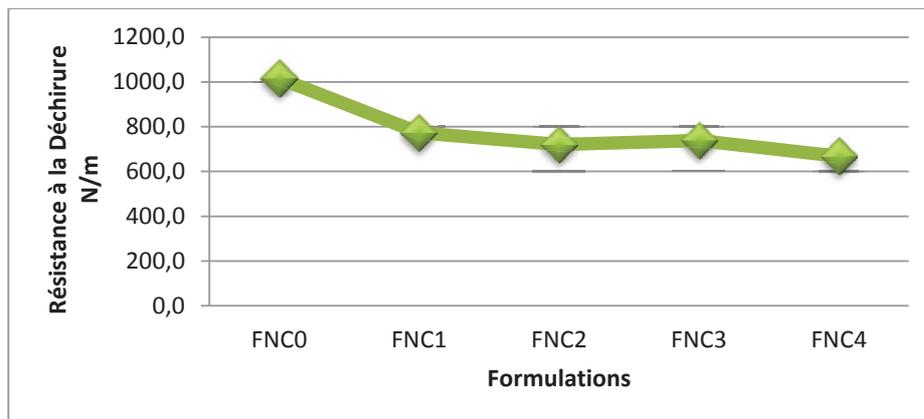
## CHAPITRE VII : RESULTATS ET DISCUSSION

### 4. Test d'Allongement à la rupture



**Figure VII.4.** Variation de l'Allongement à la rupture en fonction de l'addition du Noir de Carbone.

### 5. Test de Résistance à la déchirure

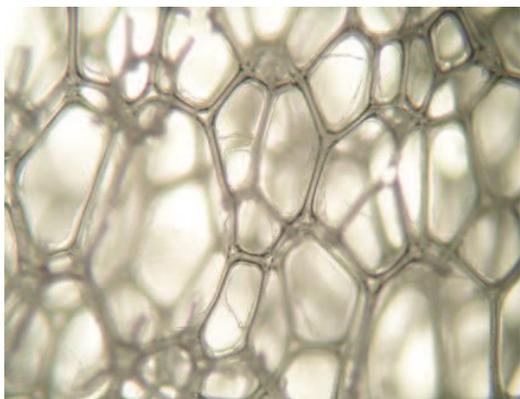


**Figure VII.5.** Variation de la Résistance à la déchirure en fonction de l'addition du Noir de Carbone.

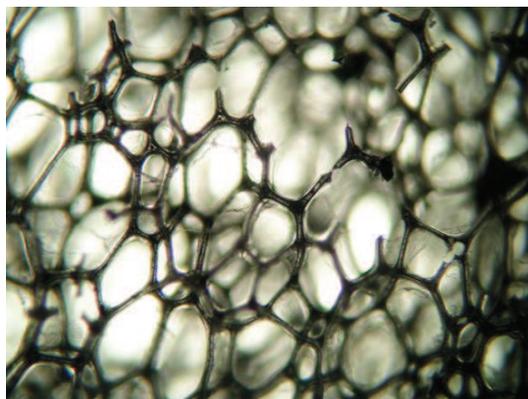
- Les **Figure VII.3**, **Figure VII.4** et **Figure VII.5** présentent l'effet de teneur en Noir de Carbone sur la Résistance à la traction, à la déchirure et à l'Allongement à la rupture de la mousse flexible de polyuréthane.

Ces propriétés sont diminuées, tout en augmentant la teneur en charge. On peut expliquer ça par la modification fournie par les particules du Noir de Carbone à la paroi cellulaire du polyuréthane.

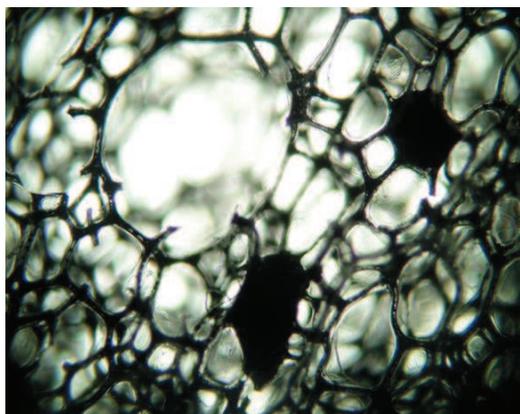
### 6. Images Microscopiques



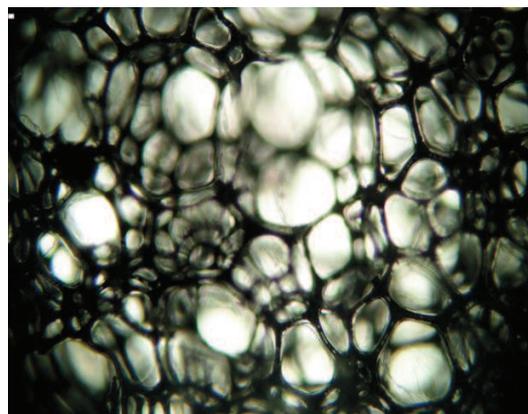
(a)



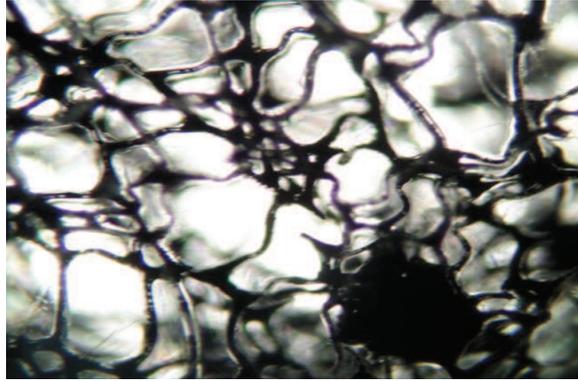
(b)



(c)



(d)



( e )

**VII.6. Images Microscopique** de cellules contiennent Noire de Carbone (a) 0%,(b) 10%, (c)15%, (d) 20%, (e) 25%.

La mousse de polyuréthane utilisée comme formulation de référence est présentée dans l'image (a), montre une mousse à cellules partiellement ouvertes. Des membranes cellulaires sont visibles entre les parois de certaines cellules, toutefois la majorité des cellules montrent l'absence de membranes. Comme décrit dans les ouvrages de référence ; une mousse à cellules ouvertes ou partiellement ouvertes est généralement une mousse souple. Dans notre cas la structure à cellules partiellement ouvertes concorde avec la mousse souple.

Selon les images microscopiques on constate que des agglomérats de particules de Noir de Carbone s'accroissent en fonction de l'augmentation de ce dernier dans la formulation.

Ces agglomérats de particules dues aux cisaillements insuffisants lors du mélange, entraînent la formation de points faibles aux niveaux propriétés mécaniques.

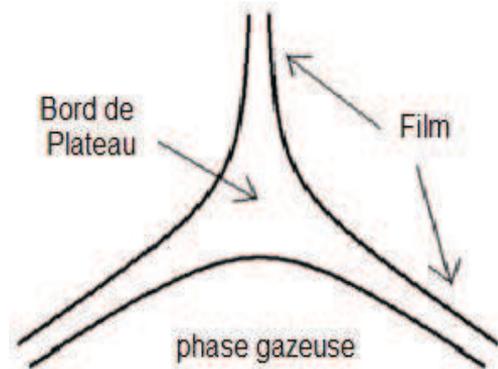
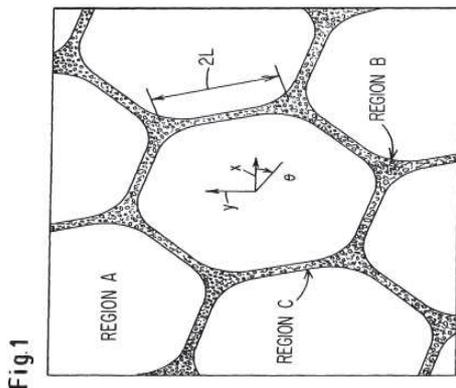
Dans la phase initiale de moussage, quand plusieurs espèces chimiques se forment, les charges dispersées perturbent le mouvement des atomes pour la bonne formation de liens. Pour cela La réaction est incomplète et la structure de mousse s'affaiblit.

Le taux excessifs de particules de charges non dispersées sont les causes dans l'apparition de particules agglomérées, ce qui nous crée des contraintes dans la matrice de polymère et a diminué la résistance à la traction et l'allongement à la rupture.

## CHAPITRE VII : RESULTATS ET DISCUSSION

---

Les particules de Noir de Carbone au cours de la croissance de la mousse sont déposées dans la surface des bords de plateau. Avec l'expansion continue des cellules, les parois s'amincissent et le polymère est drainé par les fenêtres et se gonfle dans la zone des bords de plateau.



**FigureVII.7.** la bordure de plateau.

La présence de grosses particules de Noire de Carbone dans cette zone peut entraîner un drainage supplémentaire. Ceci pourrait provoquer un amincissement des entretoises cellulaires qui diminueraient la dureté.

En ce qui concerne les tests d'inflammabilités, le temps de brulure totale de l'échantillon de la mousse augmente au fur et à mesure de l'ajout de noir de carbone comme présenté dans le **tableau VII.1**

## CHAPITRE VII : RESULTATS ET DISCUSSION

### VII.2. Effet de Carbonate de Calcium (CaCO<sub>3</sub>)

**Tableau VII.2.** Les résultats de l'utilisation de Carbonate de Calcium.

Constituants	PCR							
	FCa 0	FCa 1	FCa 2	FCa 3	FCa 4	FCa 5	FCa 6	FCa 7
POLYOL	100	100	100	100	100	100	100	100
TDI	47	47	47	47	47	47	47	47
EAU	4	4	4	4	4	4	4	4
AMINE	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43
ST.OCTOATE	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
SILICONE	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
CaCO <sub>3</sub> %	0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%
Les résultats au cours de la manipulation								
temps d'expansion s	78	79	80	83	86	89	86	86
Hauteur cm	28,5	28,5	28,5	28	27,5	27	27	27
Retrait %	1.75	1.75	1.75	1.78	1.81	1.85	1.85	1.85
Observation	Bon bloc							
Couleur	Blanc							
Les résultats sur les Produits finis								
Densité Kg/m <sup>3</sup>	23.93	25.21	27.74	29.97	31.29	33.23	35.68	38.92
déformation rémanente %	7.84	6.00	5.66	5.00	5.94	5.71	5.88	8.01
Résistance à la traction MPa	0.0867	0.0720	0.0628	0.0726	0.0667	0.0584	0.0513	0.0620
Allongement à la rupture %	257.5	195.00	176.20	160.90	137.10	105.50	88.70	82.70
Résistance à la déchirure N/m	926.25	820	816.25	770	717.5	516.25	607.5	566.25
Test d'Inflammabilité	20	21	23	24	26	29	33	35

#### VII.2.1. Les résultats au cours de la manipulation

Selon le **tableau VII.2**, on peut déduire les remarques suivantes :

-Une augmentation au temps d'expansion et une diminution de la hauteur de celle-ci ont été obtenus avec l'augmentation du pourcentage de CaCO<sub>3</sub> ajouté. Ceci peut être expliqué par la réduction de la vitesse de soufflage et la rapidité de réaction de gélification causée par les viscosités élevées obtenues des mélanges correspondants.

-L'addition du CaCO<sub>3</sub> a été limitée à 70% à cause des viscosités élevées obtenues des mélanges.

## CHAPITRE VII : RESULTATS ET DISCUSSION

-Il a été noté que le retrait devient presque stable avec l'augmentation de pourcentage de  $\text{CaCO}_3$  ajouté ; Ceci peut être expliqué par la bonne dispersion des particules solides de  $\text{CaCO}_3$  dans la matrice Polyuréthane, d'où de faibles contraintes résiduelles sont obtenues.

### VII.2.2. Les résultats sur les Produits finis

#### 1. La Densité

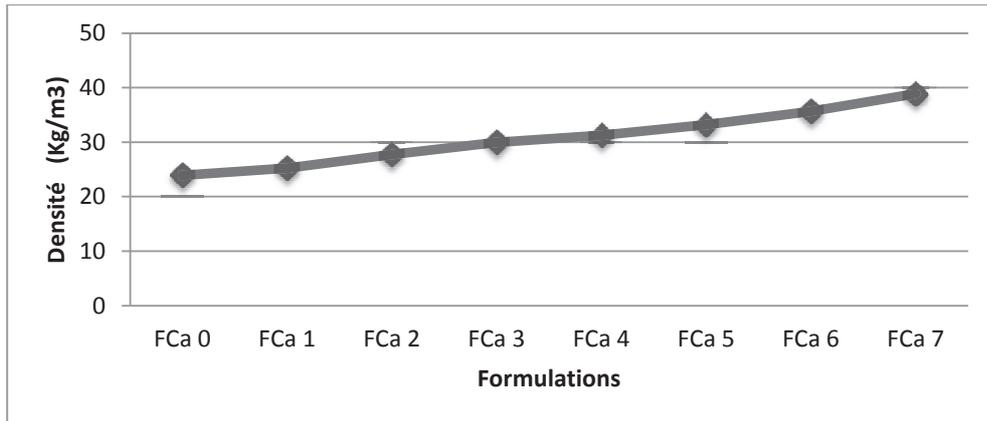


Figure VII.8. Variation de la densité en fonction de l'addition de Carbonate de Calcium.

Il a été observé une nette augmentation de la densité avec l'augmentation de pourcentage de Carbonate de Calcium dans la formulation ; ceci est attribué à l'augmentation de la masse du mélange de la formulation (densité du Carbonate de Calcium supérieure à celle du polyuréthane).

#### 2. La Déformation Rémanente

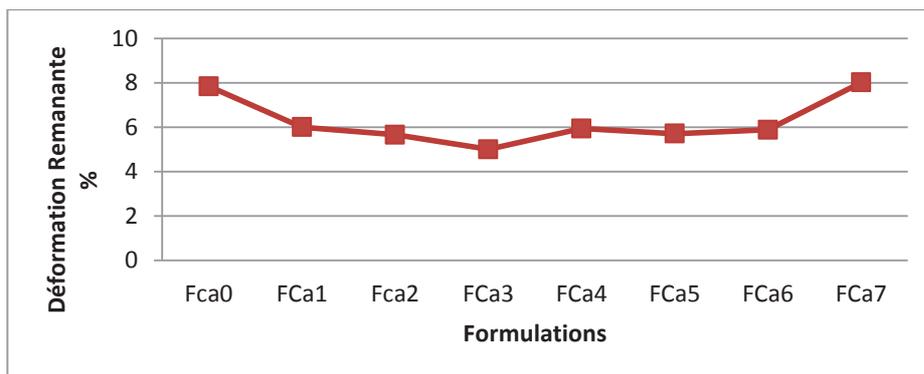
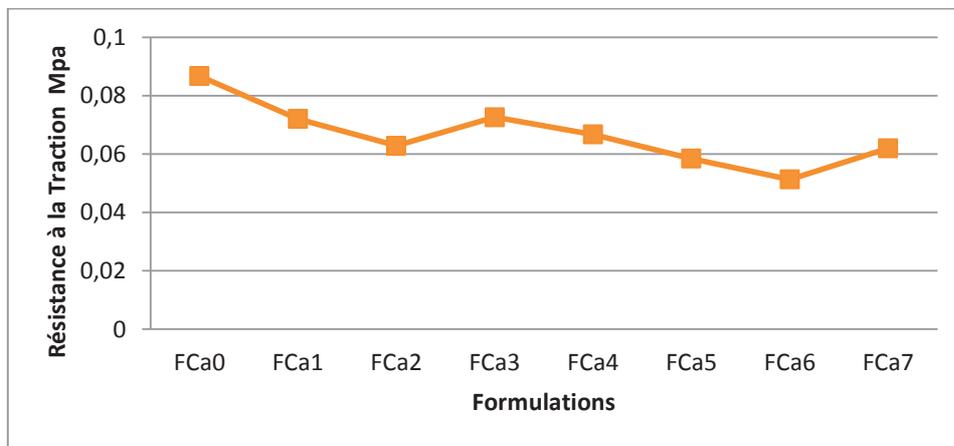


Figure VII.9. Variation de la déformation rémanente en fonction de l'addition de Carbonate de Calcium.

## CHAPITRE VII : RESULTATS ET DISCUSSION

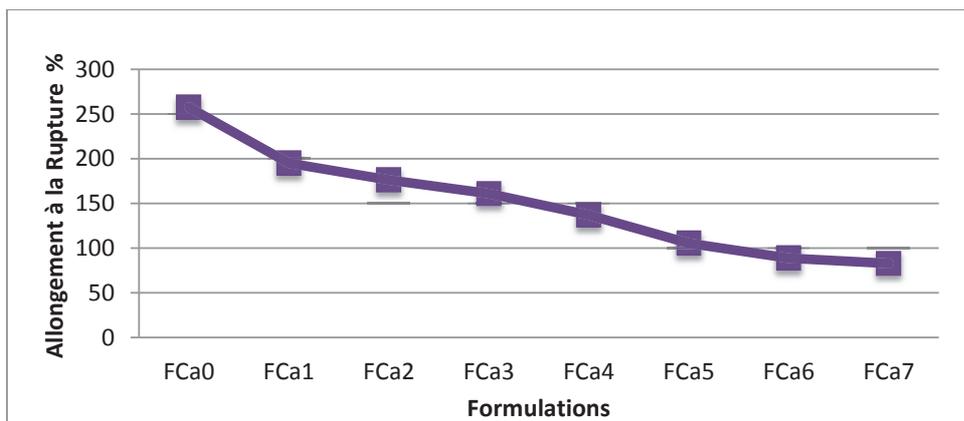
-Il a été observé une diminution à la déformation rémanente avec l'augmentation de pourcentage de  $\text{CaCO}_3$  (augmentation de la capacité de reprendre la hauteur initiale) ; ceci peut être expliqué par l'augmentation des résistances aux parois cellulaires avec la dispersion et l'adhésion des particules solides du  $\text{CaCO}_3$  à la matrice Polyuréthane ; exception faite à 70% de  $\text{CaCO}_3$  ou la matrice contient une grande quantité de particules solides.

### 3. Test de Résistance à la traction



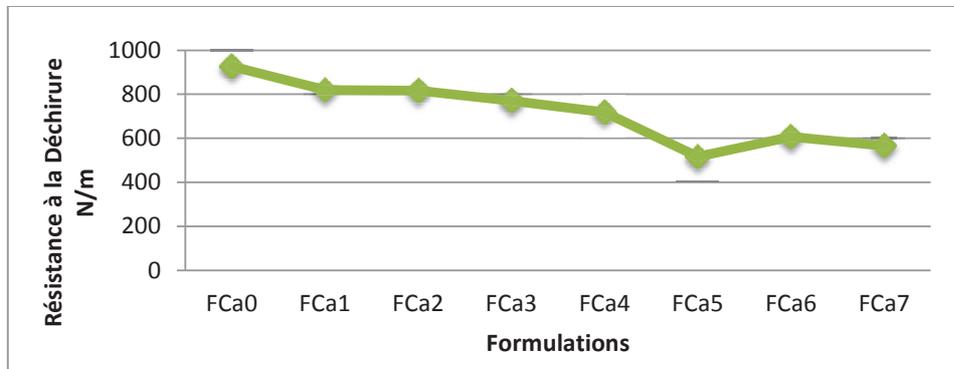
**Figure VII.10.** Variation de la Résistance à la traction en fonction de l'addition de Carbonate de Calcium.

### 4. Test d'Allongement à la rupture



**Figure VII.11.** Variation de l'Allongement à la rupture en fonction des formules utilisées le Carbonate de Calcium

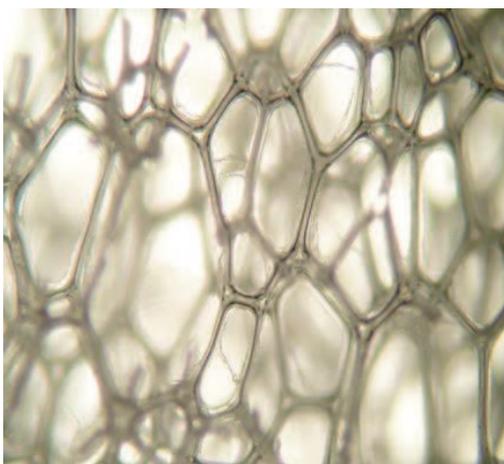
### 5. Test de Résistance à la déchirure



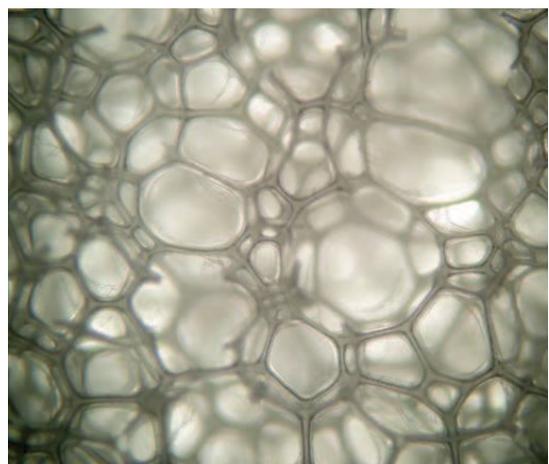
**Figure VII.12.** Variation de la Résistance à la déchirure en fonction de l'addition de Carbonate de Calcium.

Les **Figure VII.10**, **Figure VII.11** et **Figure VII.12** montrent une diminution de la Résistance à la traction, de l'Allongement à la rupture et de la Résistance à la déchirure tout en augmentant la quantité de Carbonate de Calcium dans la formulation. On peut l'expliquer par la substitution de la paroi cellulaire du polyuréthane déformable par des particules solides du Carbonate de Calcium non déformables.

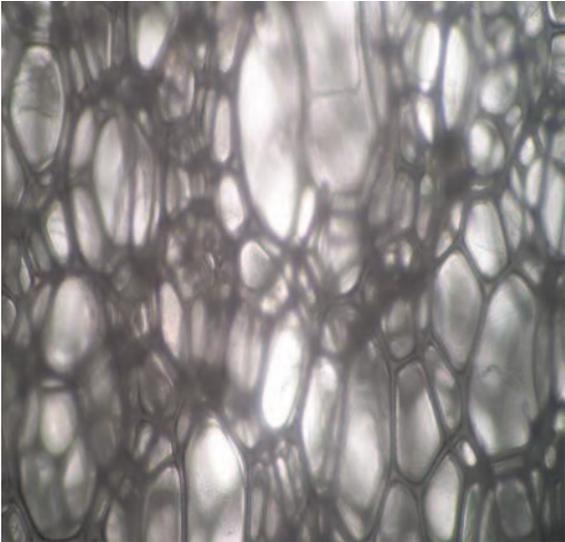
### 6. Images Microscopiques



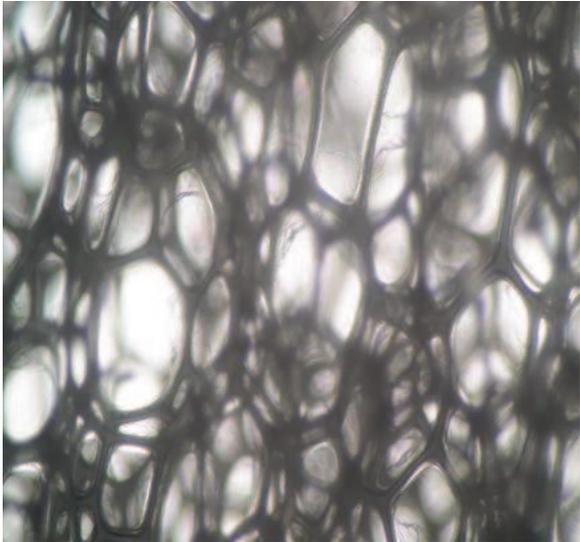
(a)



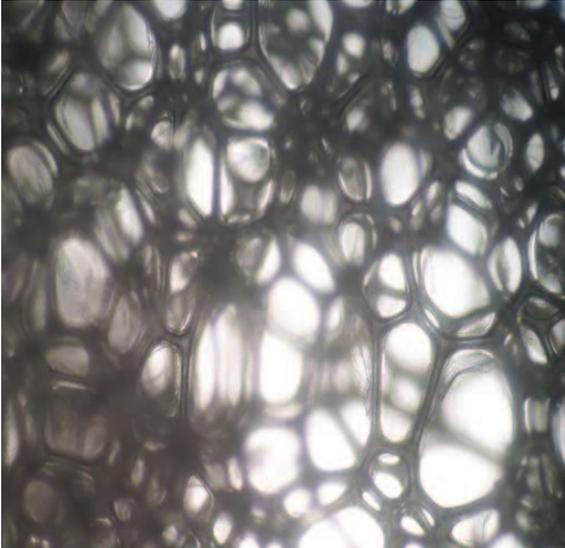
(b)



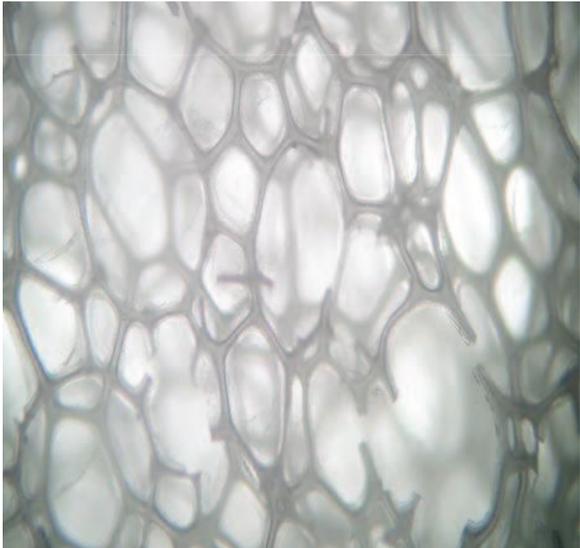
(c)



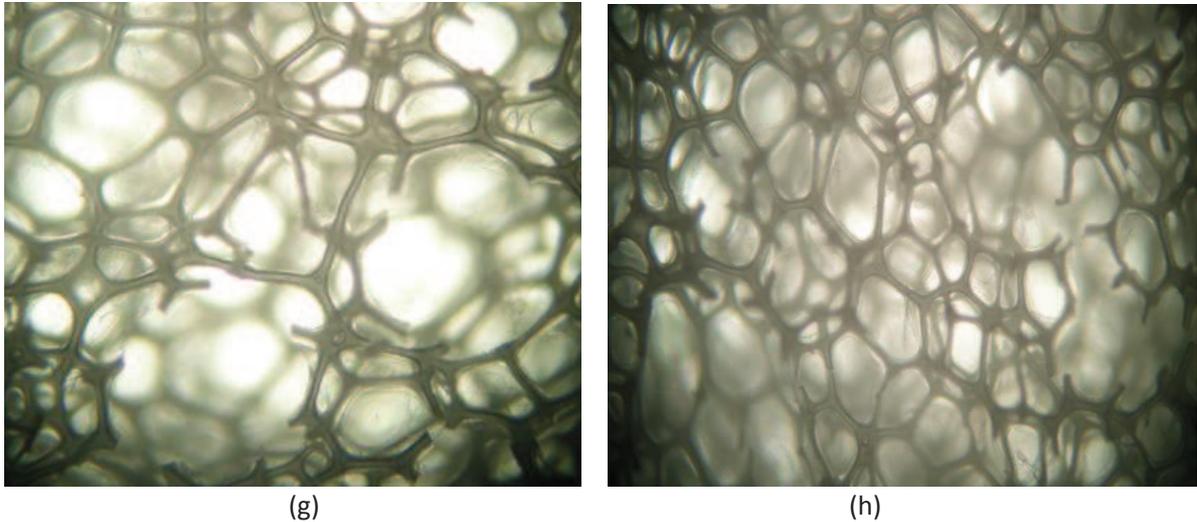
(d)



(e)



(f)



**VII.13. Images Microscopiques** de cellules contiennent Carbonate de Calcium (a) 0%,(b) 10%, (c)20%, (d) 30%, (e)40%,(f) 50%, (g) 60%, (h) 70%.

La mousse de polyuréthane obtenue à partir de la formule initiale est présentée dans **l'image microscopique optique VII.13** (a) 0%, elle représente des cellulaires plus au moins homogènes.

On observe l'absence d'agglomérats de particules de  $\text{CaCO}_3$  avec l'augmentation de sa teneur, et la majorité des cellules deviennent plus large.

Selon les résultats mécaniques et microscopiques obtenus avec l'addition de Carbonate de Calcium à la mousse de Polyuréthane, le  $\text{CaCO}_3$  utilisé favorise une dispersion et une interaction charge-polymère justifiées par l'absence des agglomérats même à des pourcentages élevés de  $\text{CaCO}_3$ . Ce qui donne une possibilité de récupérer son hauteur initiale une fois la charge de compression supprimée.

Les particules fines de la charge de carbonate de calcium ( $2\mu\text{m}$ ) ont une grande surface par rapport à son volume, et elles sont collectées sur les fenêtres des cellules.

Ici, ils interagissent avec le segment souple dans la matrice de polyuréthane qui induit une diminution de leur mobilité et augmente le taux de drainage dans la zone de bordure du plateau. Cela améliore considérablement la dureté.

## CHAPITRE VII : RESULTATS ET DISCUSSION

---

Le mécanisme dominant de nucléation de cellules de mousse flexible de polyuréthane non chargé présente une nucléation homogène. L'énergie d'activation nécessaire pour la nucléation homogène est beaucoup plus élevée que la nucléation hétérogène. **[KLE04]**

Par conséquent, la nucléation de la cellule tend à se produire dans une période de temps relativement plus longue. Il en résulte un plus petit nombre de cellules de plus grande variables tailles.

L'addition de charge dans les mousses flexibles de polyuréthane crée une interface de charge / polymère vers lequel les gaz sont piégés. Ici, les microvides sont formés à l'intérieur de la mousse. Ces microvides abaissent l'énergie d'activation nécessaire pour la nucléation des cellules.

Cette énergie en présence de nombreux microvides préexistants ont permis une nucléation rapide, et la formation spontanée d'un grand nombre de cellules. **[CHE01]**

La diminution de la résistance à la traction, la résistance à la déchirure ainsi que l'allongement à la rupture peut être expliquée par la faible granulométrie de  $\text{CaCO}_3$ , qui est sensiblement plus grande que la zone de bordure du plateau et les fenêtres des cellules.

Les cellules détruites et un excès de drainage de la matrice de polyuréthane ont causé une mauvaise structure de la mousse.

Une augmentation à la résistance au feu est affichée par rapport à la formulation initiale en fonction de croissance de teneur en Carbonate de Calcium.

## CHAPITRE VII : RESULTATS ET DISCUSSION

### VII.3. Effet de VG Suprême (Argile Organophile)

**Tableau VII.3.** Les résultats de l'utilisation de VG Suprême.

Constituants	PCR				
	FVG0	FVG 1	FVG 2	FVG 3	FVG 4
POLYOL	100	100	100	100	100
TDI	47	47	47	47	47
EAU	4	4	4	4	4
AMINE	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43
ST.OCTOATE	0,15	0,15	0,15	0,15	0,22
SILICONE 618	1,1	1,1	1,1	1,35	1,63
VG SUPREME %	0%	5%	10%	10%	10%
Les résultats au cours de la manipulation					
temps d'expansion s	90	90	86	85	82
Hauteur cm	28	28	-	-	29
Retrait %	1.78	3.51	-	-	3.55
Observation	Bon bloc	Bon bloc	Effondrement	Effondrement	Bloc acceptable
Couleur	blanc	blanc	-	-	Blanc
Les résultats sur les Produits finis					
Densité Kg/m3	23.46	24.58	-	-	24.36
déformation rémanente %	8.82	39	-	-	45.94
Résistance à la traction MPa	0.0720	0.0333	-	-	0.0315
Allongement à la rupture %	205	121.5	-	-	114.5
Résistance à la déchirure N/m	956.25	717.5	-	-	584
Test d'Inflammabilité	18	25	-	-	30

#### VII.3.1. Les résultats au cours de la manipulation

Selon le **tableau VII.3**, on peut déduire les remarques suivantes :

- Le temps d'expansion est stable jusqu'à 5% de VG.
- L'effondrement se produit à 10% de VG et persiste malgré l'ajustement de la formulation par une augmentation de silicone de 25% (1.1 à 1.35 pcr). Cependant, l'ajustement conjugué de la formulation par une augmentation de la quantité de St.Octoate de 45% (0.15 à 0.22 pcr) et une augmentation de la quantité silicone de 50% (1.1 à 1.63 pcr) élimine l'effondrement à 10% de VG ; ceci est expliqué par le fait que le St.Octoate diminue le temps d'expansion et accélère la vitesse de soufflage.

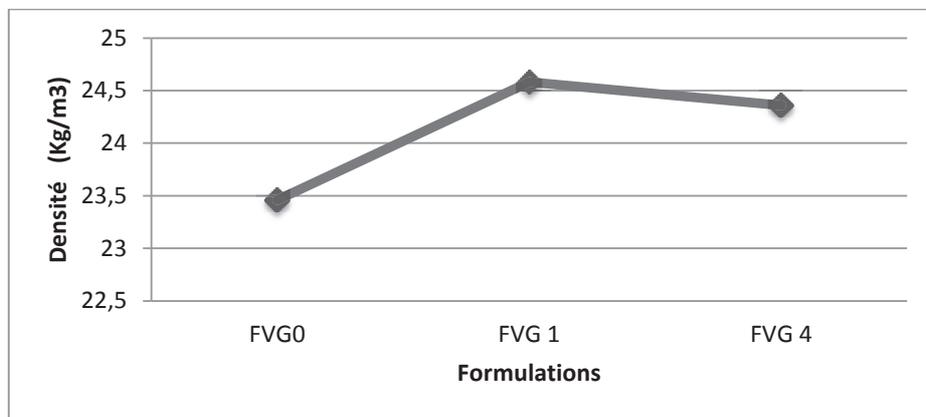
## CHAPITRE VII : RESULTATS ET DISCUSSION

---

- La concentration du VG Suprême a été limitée à 10% à cause de l'excès de quantité de silicone.
- L'hauteur reste stable ce qui indique que le poids de VG Suprême ajouté n'empêche pas la vitesse d'expansion.
- Une augmentation de pourcentage du retrait est due à la croissance de contraintes résiduelles reliées aux particules solides de VG Suprême incorporées aux parois des cellules de la mousse Polyuréthane.

### VII.3.2. Les résultats sur les Produits finis

#### 1. La Densité



**Figure VII.14.** Variation de la densité moyenne en fonction de l'addition de VG Suprême.

Il a été observé une faible augmentation de la densité avec l'augmentation de pourcentage de VG Suprême dans la formulation, ceci est attribué à l'augmentation de la masse du mélange de la formulation causée par l'addition du VG Suprême.

## CHAPITRE VII : RESULTATS ET DISCUSSION

---

### 2. La Déformation Rémanente

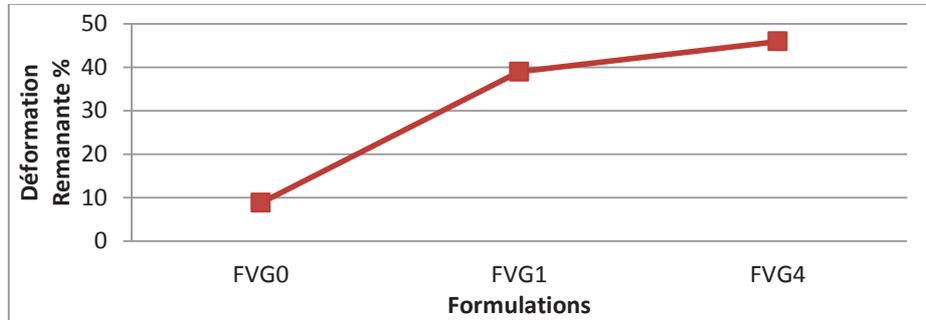


Figure VII.15. Variation de la déformation rémanente en fonction de l'addition de VG Suprême.

### 3. Test de Résistance à la traction

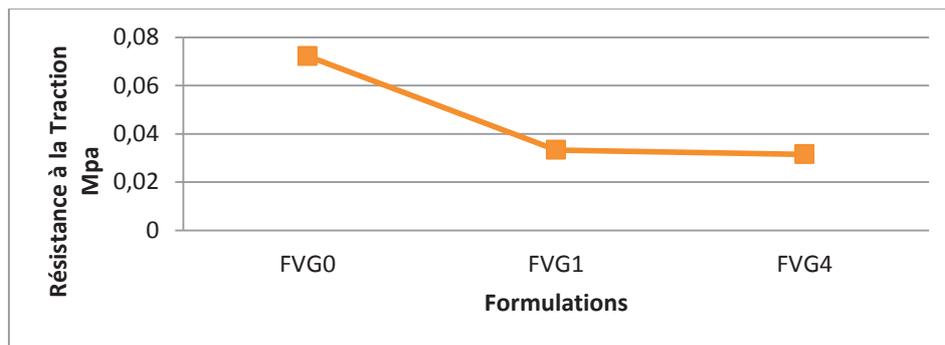


Figure VII.16. Variation de la Résistance à la traction en fonction de l'addition de VG Suprême.

### 4. Test d'Allongement à la rupture

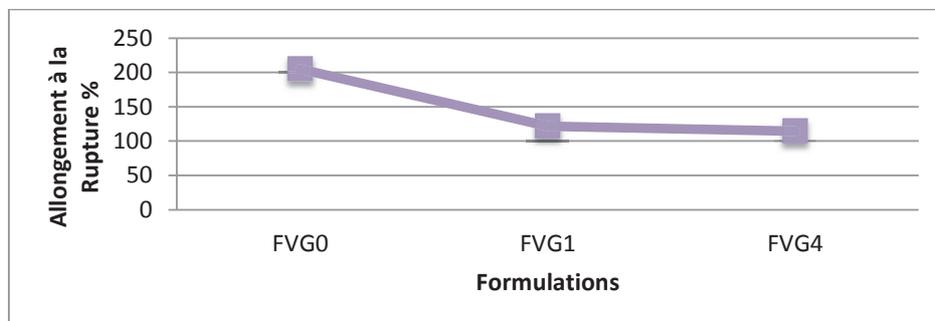
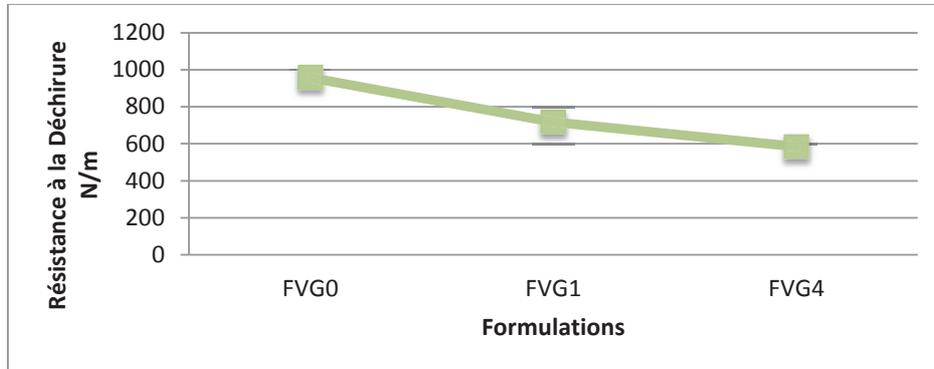


Figure VII.17. Variation de l'Allongement à la rupture en fonction de l'addition de VG Suprême.

## CHAPITRE VII : RESULTATS ET DISCUSSION

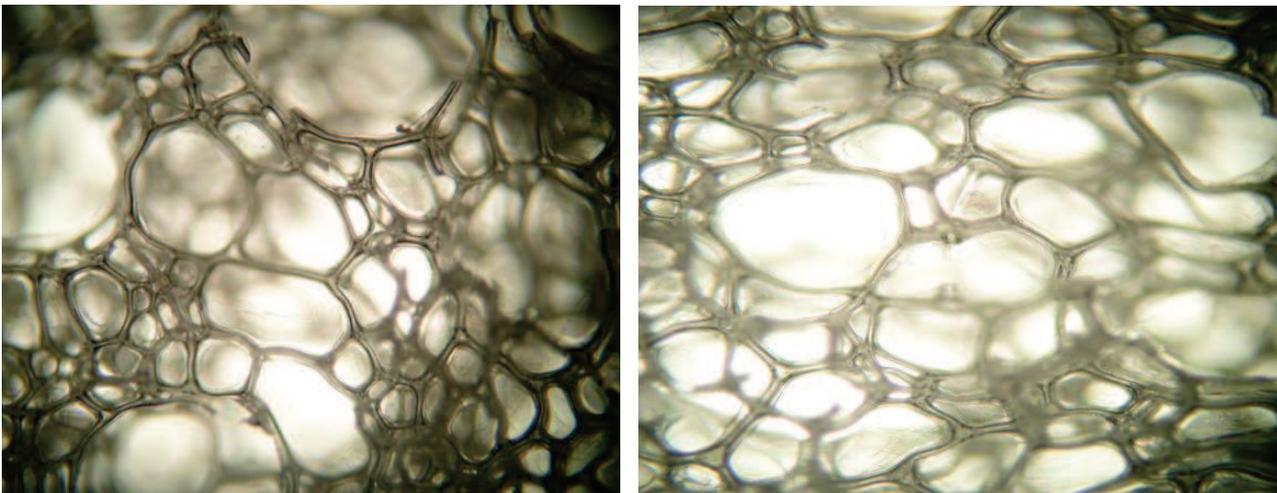
### 5. Test de Résistance à la déchirure



**Figure VII.18.** Variation de la Résistance à la déchirure en fonction de l'addition de VG Suprême.

Les **Figure VII.16**, **Figure VII.17** et **Figure VII.18** montre une diminution de la Résistance à la traction, l'Allongement à la rupture et de la Résistance à la déchirure tout en augmentant la quantité de VG Suprême dans la formulation. Ceci peut être expliqué par la structure hétérogène causé par l'addition de VG Suprême.

### 6. Images Microscopiques



(a)

(b)

**VII.19. Images Microscopiques** de cellules contiennent VG Suprême (a) 5%, (b) 10%.

## CHAPITRE VII : RESULTATS ET DISCUSSION

---

Les images de microscopie optique pour les mousses chargées par le VG Suprême présentent des cellules partiellement ouvertes avec des parois cellulaires qui ne sont pas bien liées, cela implique une morphologie cellulaire uniforme ainsi que des cellules plus grande par rapport à la formulation initiale.

A partir de ces résultats on constate que VG Suprême exige un apport supplémentaire de silicone et de St.Octoate avec des cellules ouvertes ayant des parois souples.

Tout cela revient à la taille nano qui contient une grande teneur de particules de charge dans la zone de bordure du plateau et où résulte un drainage de matrice polyuréthane, détruisant la forme cellulaires.

La charge servira de surfaces solides pour la nucléation hétérogène de cellules. Ce processus de nucléation dépend de la géométrie et des énergies de surface entre solide-liquide, gaz-solide et gaz-liquide présente dans le système. **[KLE91]**

Les résultats montrent que la plupart des couches d'argile ont été dispersées de façon homogène dans la matrice polymère. En outre, l'addition de seulement une petite quantité d'argile organique a été suffisante pour améliorer la stabilité thermique ou affecte la vitesse de l'ignifugation d'une manière générale.

L'augmentation de la quantité de VG Suprême dans la formulation entraîne une diminution de la Résistance à la traction, à la déchirure et l'Allongement à la rupture. Ceci peut être expliqué par la taille nanométrique des particules de VG Suprême qui sont diffusées dans la matrice et cela induit une réduction d'adhésion tout en favorisant une structure réseau-charge, ou alors par le fait que les particules sont plus souples que la matrice.

Une augmentation à la résistance au feu par rapport à la formule initiale avec l'ajout de VG Suprême observé avec des petits pourcentages d'argile organophile à 10%.

La résistance au feu avec l'ajout de VG Suprême présente une efficacité égale aux résultats obtenus avec le noir de carbone et le carbonate de calcium (en teneurs élevées).

## CHAPITRE VII : RESULTATS ET DISCUSSION

### VII.4. Effet de Retardateur de Flamme

Tableau VII.4. Les résultats de l'utilisation de retardateur de flamme.

Constituants	PCR									
	FRF 0	FRF 1	FRF 2	FRF 3	FRF 4	FRF 5	FRF 6	FRF 7	FRF 8	FRF 9
POLYOL	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
TDI	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47
EAU	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
AMINE	0,43	0,43	0,43	0,52	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43
ST.OCTOATE	0,15	0,15	0,15	0,11	0,22	0,22	0,34	0,34	0,34	0,34
SILICONE	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
R F %	0%	10%	20%	10%	10%	20%	20%	30%	40%	50%
Les résultats au cours de la manipulation										
temps d'expansion s	89	105	120	107	83	122	91	92	104	130
Hauteur cm	28	29,8	28,5	28,5	29	31,5	29,5	28,8	28,7	30,5
Retrait %	1.78	-	-	-	5.17	-	3.38	6.25	6	-
Observation	Bon bloc	Mauvais bloc	Mauvais bloc	Mauvais bloc	Bon bloc	Mauvais bloc	Bon bloc	Bon bloc	Bon bloc	Mauvais bloc
Couleur	Blanc	Blanc	Blanc	Blanc	Blanc	Blanc	Blanc	Blanc	Blanc	Blanc
Les résultats sur les Produits finis										
Densité Kg/m3	23.70	-	-	-	26.46	-	28.11	30.10	31.34	-
déformation rémanente %	8.77	-	-	-	14.14	-	20.20	23.58	25.27	-
Résistance à la traction MPa	0.0716	-	-	-	0.0645	-	0.0556	0.0548	0.0420	-
Allongement à la rupture %	201	-	-	-	228.00	-	219.3	205	204.5	-
Résistance à la déchirure N/m	980	-	-	-	792.5	-	777.5	725	661.25	-
Test d'Inflammabilité %	100	-	-	-	9.45	-	8.8	9.35	11.86	-

#### VII.4.1. Les résultats au cours de la manipulation

Selon le **Tableau VII.4**, on peut déduire les remarques suivantes :

- L'ajout de 10% de RF à la formule initiale entraîne un effondrement de la structure cellulaire (mauvais bloc) avec une déchirure horizontale (centrale) au milieu des blocs.
- L'augmentation de temps d'expansion qui est due à l'addition d'une masse supplémentaire de Retardateur de flamme au mélange ce qui réduit la vitesse d'expansion.

## CHAPITRE VII : RESULTATS ET DISCUSSION

---

-Pour la FRF3 (10% de retardateur de flamme), l'ajustement de la formulation a été effectué par une augmentation de quantité d'amine de 20% (0.43 à 0.52 pcr) et une diminution du St.Octoate de 25% (0.15 à 0.11 pcr) ; ceci pour diminuer le temps d'expansion et optimiser la vitesse de gélification.

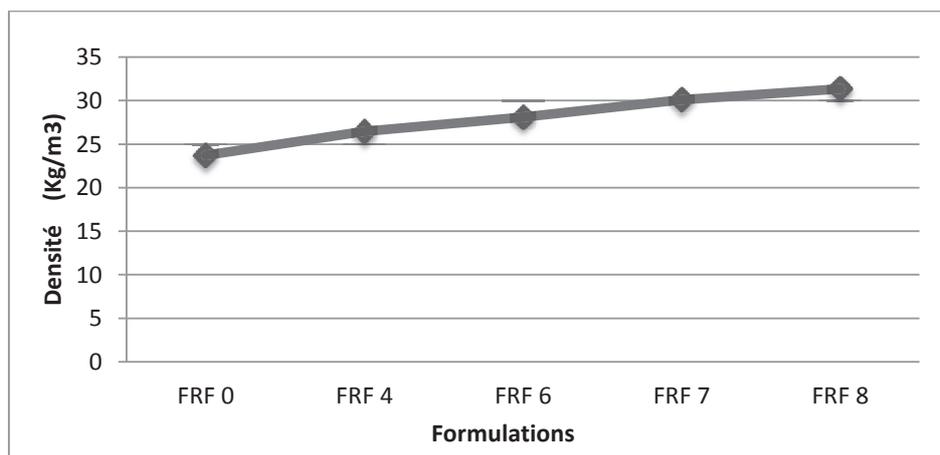
-Pour la FRF4, avec de 10% de retardateur de flamme et l'augmentation de quantité de St.Octoate de 45% (0.15 à 0.22 pcr) on obtient de bons blocs, avec une diminution de temps d'expansion qui est due à l'effet d'augmentation de la quantité de St.Octoate. (Favorisant l'augmentation de la rigidité des parois cellulaires),

-Pour l'obtention d'un bon bloc avec 20% de retardateur de flamme il faut augmenter la quantité de St.Octoate de 0.22 à 0.34 pcr, idem pour les pourcentages de 30,40% de retardateur de flamme avec une augmentation du temps d'expansion lié au poids ajouté et une diminution du Retrait.

Ceci peut être expliqué par l'évolution de souplesse avec l'ajout de retardateur de flamme ou les parois cellulaires deviennent moins résistantes.

### VII.4.2. Les résultats sur les Produits finis

#### 1. La Densité



**Figure VII.20.** Variation de la densité moyenne en fonction de l'addition du Retardateur de Flamme.

## CHAPITRE VII : RESULTATS ET DISCUSSION

---

Il a été observé une nette augmentation de la densité avec l'augmentation de pourcentage de Retardateur de Flamme dans la formulation, ceci est attribué à l'augmentation de la masse du mélange de la formulation causée par l'addition du Retardateur de Flamme.

### 2. Test de Déformation Rémanente

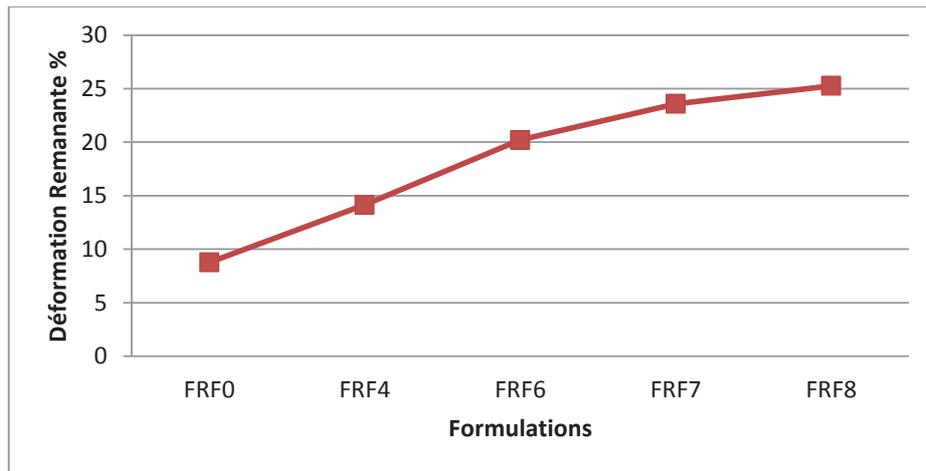


Figure VII.21. Variation de la déformation rémanente en fonction de l'addition du Retardateur de Flamme.

### 3. Test de Résistance à la traction

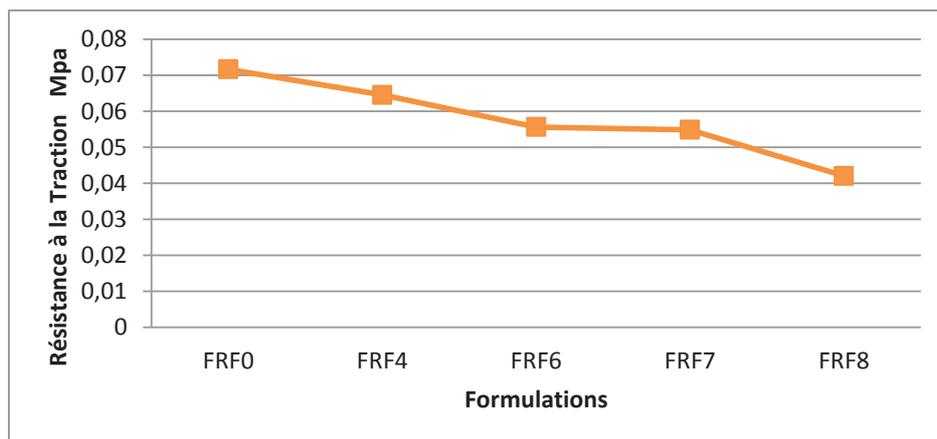
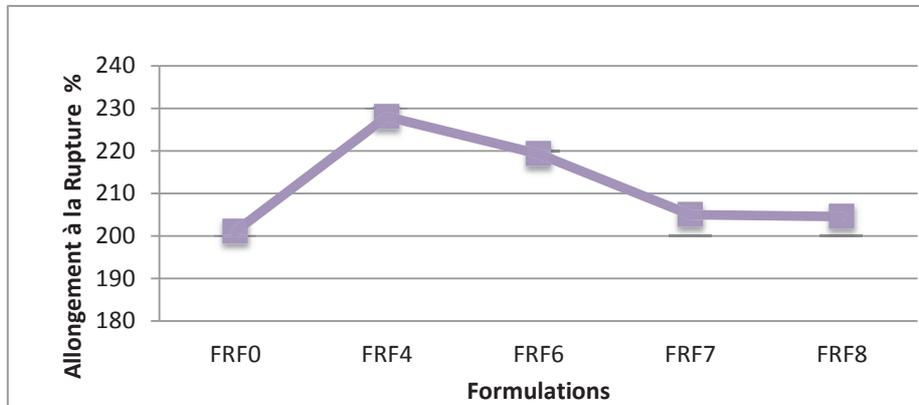


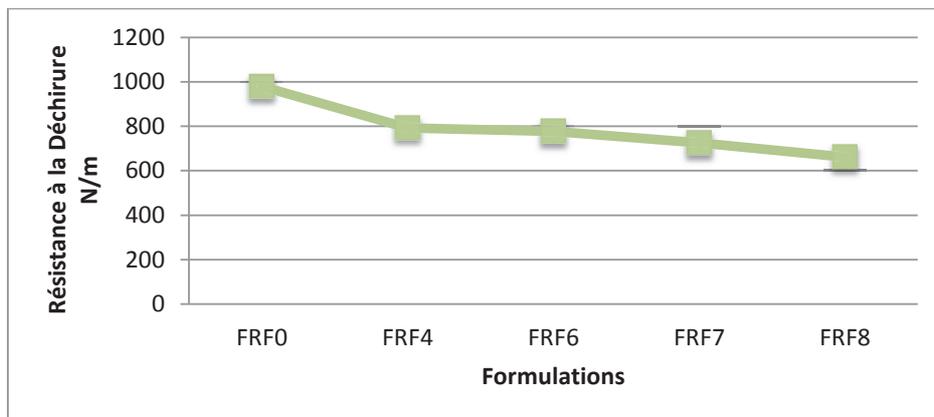
Figure VII.22. Variation de la Résistance à la traction en fonction de l'addition du Retardateur de Flamme.

### 4. Test d'Allongement à la rupture



**Figure VII.23.** Variation de l'Allongement à la rupture en fonction de l'addition du Retardateur de Flamme.

### 5. Test de Résistance à la déchirure



**Figure VII.24.** Variation de la Résistance à la déchirure en fonction de l'addition du Retardateur de Flamme.

D'après les figures précédentes, il a été observé une diminution de la résistance à la traction, la résistance à la déchirure et la capacité de reprendre la hauteur initiale ; Ce qui peut être expliqué par la souplesse des parois cellulaires induite par la bonne diffusion de CO<sub>2</sub>, en raison de l'intégration de la retardateur de flamme phosphoré dans la matrice polyuréthane (ce qui affaiblit la structure)

## CHAPITRE VII : RESULTATS ET DISCUSSION

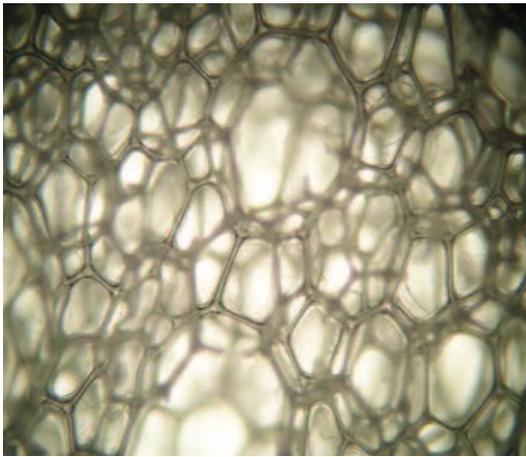
---

L'addition de retardateur de flamme a provoqué une augmentation de l'allongement à la rupture ce qui implique une augmentation de l'élasticité causé par le mécanisme d'action qui est basé sur la formation d'une couche à la surface du matériau pouvant jouer le rôle d'isolant thermique.

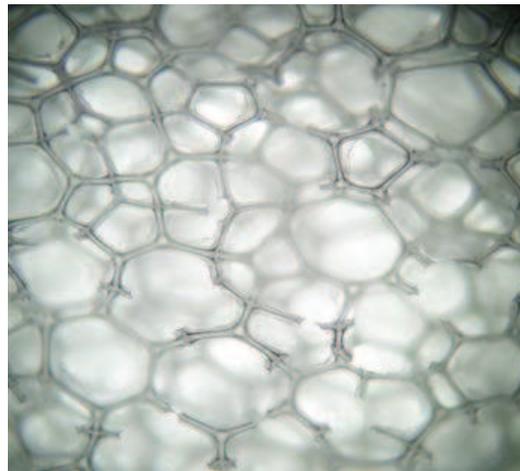
Pour les tests d'inflammabilité, le retardateur de flamme présente une efficacité à la résistance au feu dans les formulations avec l'augmentation de sa teneur. La flamme est appliquée de façon continue pendant 12 s. Après arrêt de toute inflammation, la perte en poids est mesurée en pourcentage.

On observe selon les résultats obtenus par le test d'inflammabilité, que la combustion de la mousse de formulation initiale ne s'arrête pas avec l'éloignement de la flamme. D'autres parts, les formulations qui contiennent le retardateur de flamme s'arrête spontanément avec un dégagement de fumée au cours de la combustion.

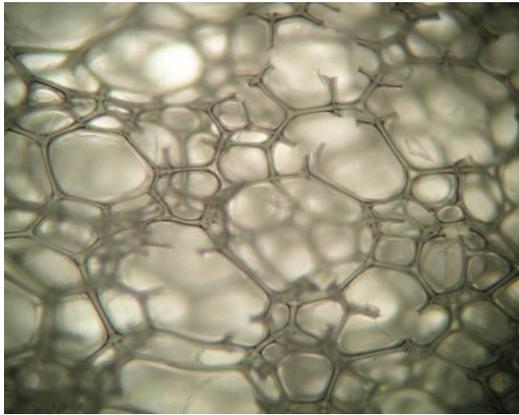
### 6. Images Microscopiques



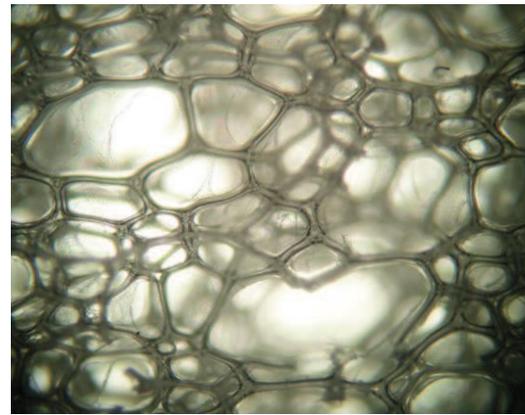
(a)



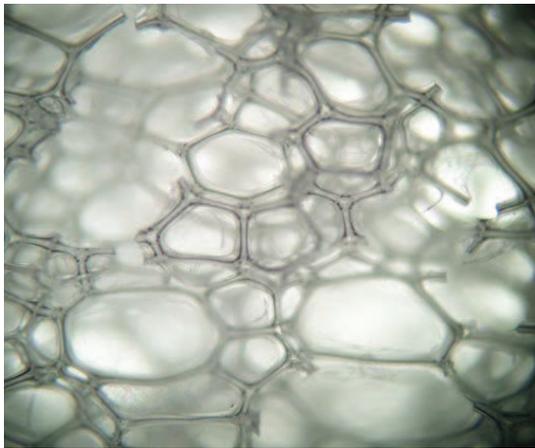
(b)



(c)



(d)



(e)

**VII.25. Images Microscopiques** de cellules contiennent Retardateur de flamme (a) 0%,(b) 10%, (c)20%, (d) 30%, (e) 40%.

Les images montrent des cellules de petites tailles ouvertes avec une bonne distribution et des cellules de structure homogène. Selon l'efficacité de retardateur de flamme de former une couche protectrice l'expansion de gaz provoque de nucléation de cellules souple avec des membranes cellulaire.

## CHAPITRE VII : RESULTATS ET DISCUSSIONS

### VII.5. Effet Substitution SILICONE X

**Tableau VII.5.** Les résultats de l'utilisation de Silicone X par substitution.

Constituants	PCR							
	FSS0	FSS 1	FSS 2	FSS 3	FSS 4	FSS 5	FSS 6	FSS 7
POLYOL	100	100	100	100	100	100	100	100
TDI	47	47	47	47	47	47	47	47
EAU	4	4	4	4	4	4	4	4
AMINE	0,43	0,43	0,43	0,43	0,22	0,43	0,43	0,22
ST.OCTOATE	0,15	0,15	0,15	0,22	0,34	0,22	0,34	0,34
SILICONE L-618 %	100%	90%	80%	80%	75%	70%	70%	70%
SILICONE X %	0%	10%	20%	20%	25%	30%	30%	30%
Les résultats au cours de la manipulation								
temps d'expansion s	90	83	75	70	73	42	44	50
Hauteur cm	28	30,5	-	32,5	33	-	-	-
Retrait %	1.78	1.8	-	6.25	7.57	-	-	-
Observation	Bon bloc	Bon bloc	Effondrement	Bon bloc	déformer au4 cotés	Effondrement	Effondrement	Effondrement
Couleur	blanc	blanc	-	blanc	blanc	-	-	-
Les résultats sur les Produits finis								
Densité Kg/m3	23.46	22.55	-	22.56	22.17	-	-	-
déformation rémanente %	7.00	39.59	-	41.00	42.12	-	-	-
Résistance à la tractionMPa	0.0698	0.0486	-	0.0510	0.0525	-	-	-
Allongement à la rupture %	211	160	-	135	188	-	-	-
Résistance à la déchirure N/m	1030	437.5	-	595	572.5	-	-	-
Test d'Inflammabilité s	20	25	-	27	29	-	-	-

#### VII.5.1. Les résultats au cours de la manipulation

Selon le **tableau VII.5**, on peut déduire les remarques suivantes :

- Pour les bons blocs, le temps d'expansion diminue avec l'augmentation de silicone X, ceci est causé par la rapidité de vitesse de soufflage et la diffusion de CO<sub>2</sub>.
- Les cellules deviennent plus souples ce qui implique une bonne souplesse de la structure cellulaire résultant en une augmentation de la hauteur d'expansion.
- Pour éviter l'effondrement au FSS3et FSS4, des ajustements par des augmentations de la quantité de St-Octoatede 45% et 125% ont été effectués.

## CHAPITRE VII : RESULTATS ET DISCUSSIONS

---

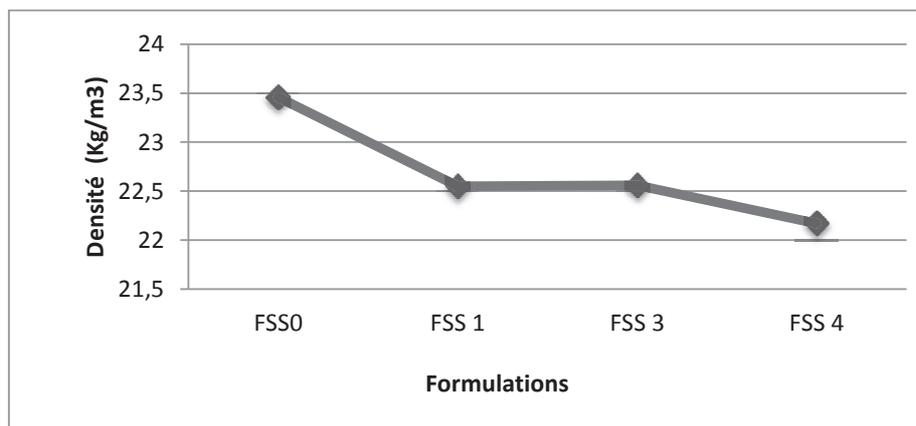
- Pour contrôler le temps d'expansion (réduire la vitesse de soufflage), une diminution de la quantité d'amine (de 0.43 à 0.22 pcr) a été effectuée.

-A 30% de substitution, un effondrement a été obtenu malgré les modifications effectuées sur la formulation, ceci est à cause de l'instabilité des parois cellulaires (la vitesse de soufflage est supérieure à la vitesse de gélification).

- Le Retrait présente des valeurs croissantes, ce qui indique l'existence des contraintes résiduelles causées par la continuité de l'expansion du CO<sub>2</sub> dégagé.

### VII.5.2. Les résultats sur les Produits finis

#### 1. La Densité

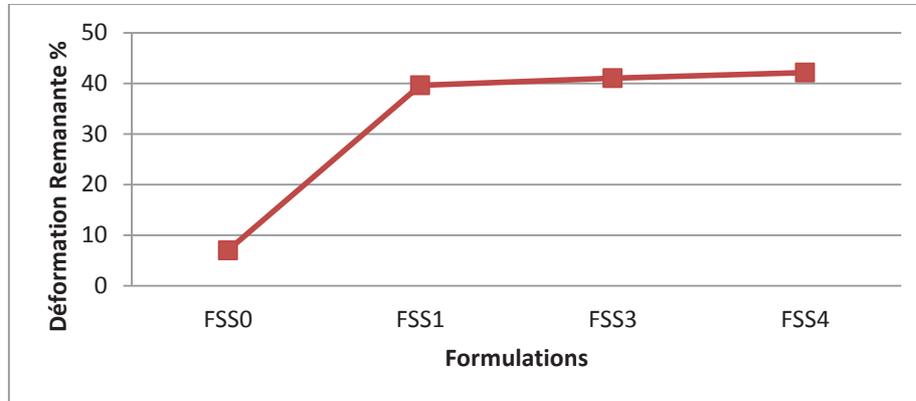


**Figure VII.26.** Variation de la densité en fonction de l'addition du Silicone X par substitution.

-On remarque une diminution de la densité qui devient par la suite stable, ceci peut être expliqué par la croissance de nucléation des cellules CO<sub>2</sub> provoquant l'augmentation de la hauteur d'expansion.

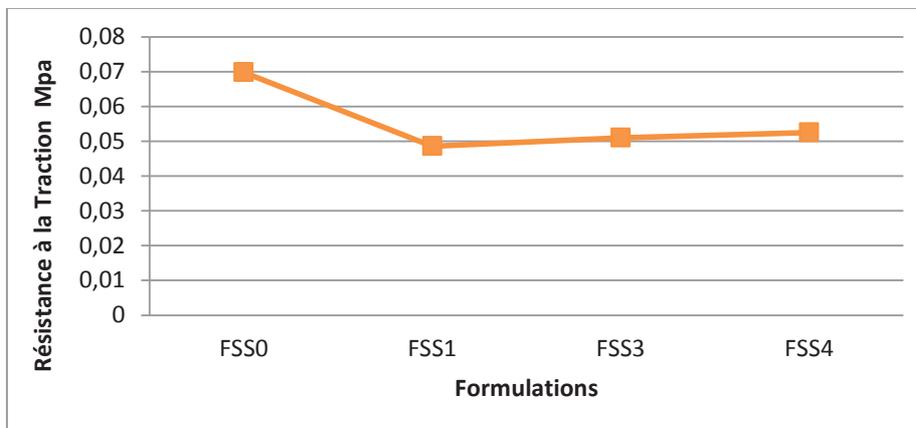
## CHAPITRE VII : RESULTATS ET DISCUSSIONS

### 2. La Déformation Rémanente



**Figure VII.27.** Variation de la déformation rémanente en fonction de l'addition du Silicone X par substitution.

### 3. Test de Résistance à la traction

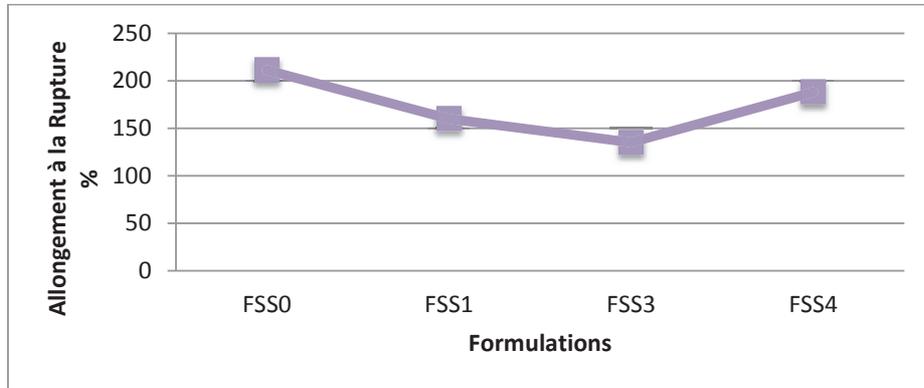


**Figure VII.28.** Variation de la Résistance à la traction en fonction de l'addition du Silicone X par substitution.

## CHAPITRE VII : RESULTATS ET DISCUSSIONS

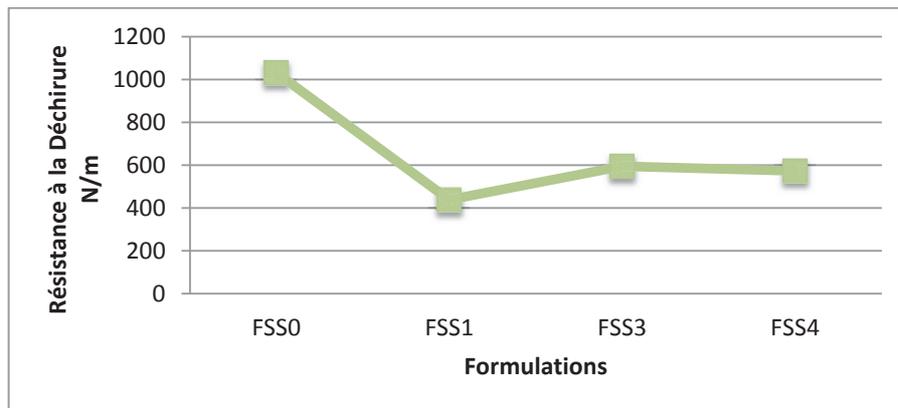
---

### 4 .Test d'Allongement à la rupture



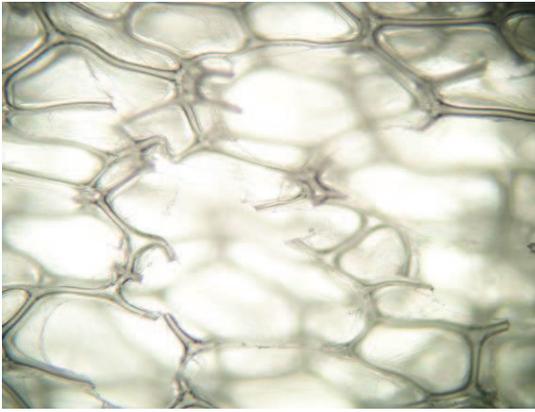
**Figure VII.29.** Variation de l'Allongement à la rupture en fonction de l'addition du Silicone X par substitution.

### 5. Test de Résistance à la déchirure

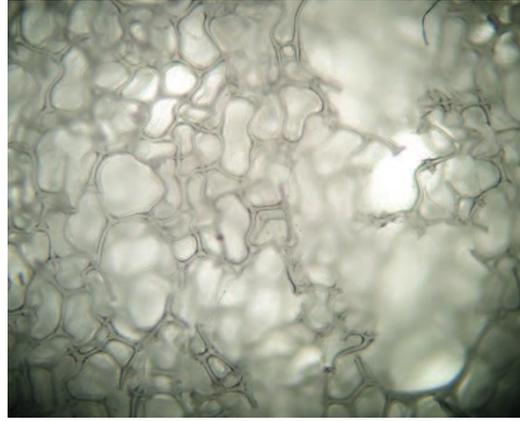


**Figure VII.30.** Variation de la Résistance à la déchirure en fonction de l'addition du Silicone X par substitution.

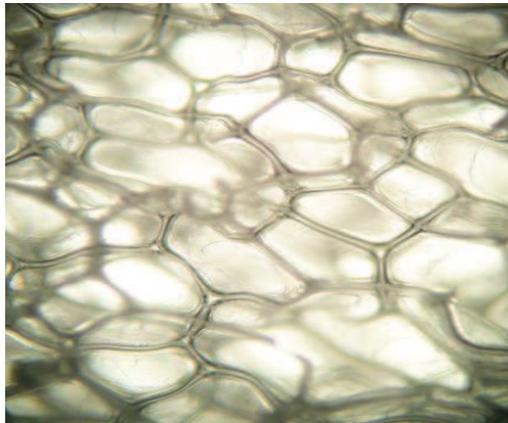
**6. Images microscopiques**



(a)



(b)



(c)

**VII.31. Images Microscopiques** de cellules contiennent Silicone X par substitution. (a) 10%, (b) 20%, (c) 25%.

## CHAPITRE VII : RESULTATS ET DISCUSSIONS

### VII.6. Effet d'Incorporation SILICONE X

Tableau VII.6 Les résultats de l'utilisation de Silicone X par Incorporation.

Constituants	PCR							
	FIS 0	FIS 1	FIS 2	FIS 3	FIS 4	FIS 5	FIS 6	FIS 7
POLYOL	100	100	100	100	100	100	100	100
TDI	47	47	47	47	47	47	47	47
EAU	4	4	4	4	4	4	4	4
AMINE	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43
ST.OCTOATE	0,15	0,15	0,15	0,22	0,34	0,22	0,22	0,22
SILICONE L618	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	0,8	0,67	0,67
SILICONE	0	0,11	0,22	0,22	0,34	0,22	0,22	0
Les résultats au cours de la manipulation								
temps d'expansion s	84	84	55	71	45	63	50	65
Hauteur cm	29	30	-	31,5	-	32,5	-	29
Retrait %	1.75	3.33		3.1	-	4.61	-	1.8
Observation	Bon bloc	Bon bloc	Effondrement	Bon bloc	Effondrement	Bon bloc	Effondrement	Acceptable
Couleur	blanc	blanc	-	blanc	-	blanc	-	blanc
Les résultats sur les Produits finis								
Densité Kg/m <sup>3</sup>	23.46	23.45	-	22.66	-	22.54	-	23.43
déformation rémanente %	8.73	12.61	-	43.88	-	40.59	-	9.90
Résistance à la tractionMPa	0.0698	0.0499	-	0.0327	-	0.0230	-	0.0820
Allongement à la rupture %	211.00	159.40	-	137.60	-	103.30	-	235.40
Résistance à la déchirure N/m	1001.25	785	-	447.5	-	375	-	1011.25
Test d'Inflammabilités	19	23	-	25	-	28	-	21

#### VII.6.1. Les résultats au cours de la manipulation

Selon le tableau VII.6 on peut déduire les remarques suivantes :

-Sans modification de la formulation on peut utiliser la silicone X à 0.11pccr comme un tension actif secondaire.

## CHAPITRE VII : RESULTATS ET DISCUSSIONS

---

-Avec l'augmentation de St.Octoatede 45%(0.11 à 0.22), la silicone a été ajoutée jusqu'à 0.22 pcr et l'effondrement se produit quand elle dépasse cette valeur.

-On a fixé la valeur de silicone X à 0.22pcr et on a joué sur la quantité de silicone L-618 pour bien préciser sa limite d'utilisation avec la silicone X dans la formulation, et on a trouvé que sa valeur maximale est de 0.8pcr (une réduction de 25%).

Le test FIS7 indique que la silicone X est le responsable de l'effondrement quand on utilise la silicone L-618 à moins de 0.8pcr, ce indique qu'elle présente une valeur critique.

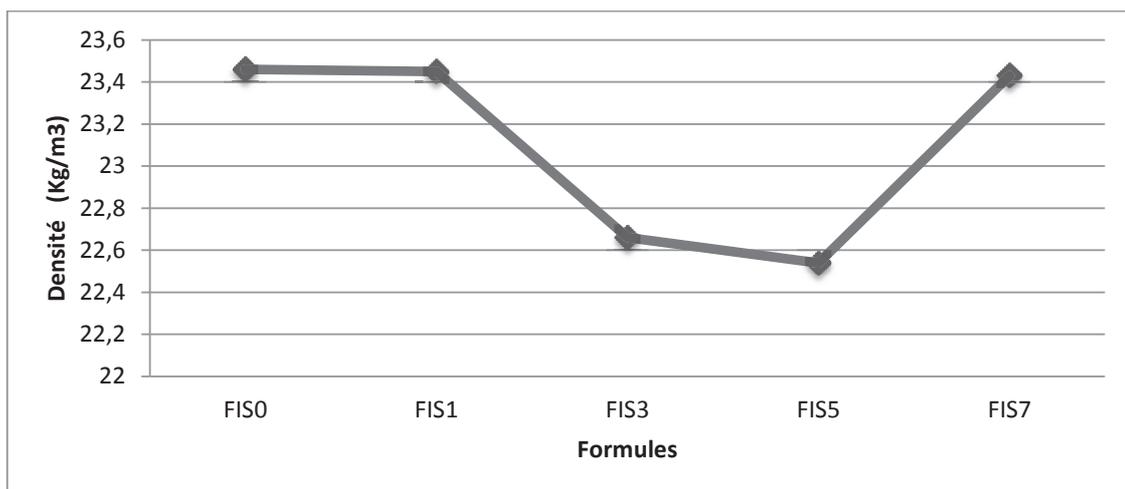
-Le temps d'expansion démunie ce que implique une bonne diffusion de gaz CO<sub>2</sub> et une accélération rapide de soufflage causé par l'addition de silicone X.

-L'incorporation de silicone X donne des cellules plus élastique qui provoque une augmentation à la hauteur de bloc.

-Le Retrait diminue à cause de gaz CO<sub>2</sub> dégagé après l'expansion.

### VII.6.2. Les résultats sur les Produits finis

#### 1. La Densité



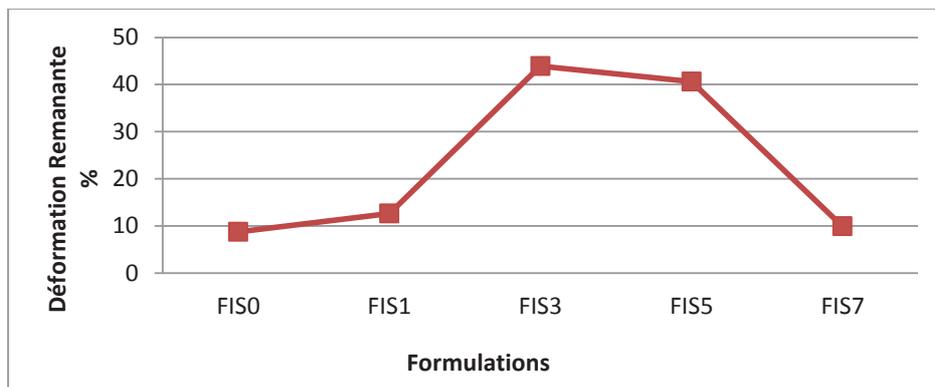
**Figure VII.32.** Variation de la densité en fonction de l'addition du Silicone X par incorporation.

## CHAPITRE VII : RESULTATS ET DISCUSSIONS

---

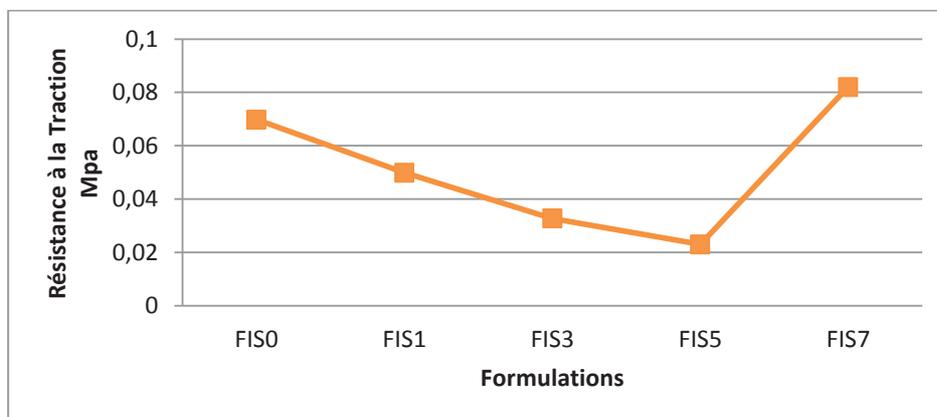
- l'augmentation de la hauteur est due au l'élasticité des cellules et l'initiation, croissance rapides des bulles résultant en une diminution de densité.

### 2. La Déformation Rémanente



**Figure VII.33.** Variation de la déformation rémanente en fonction de l'addition du Silicone X par incorporation.

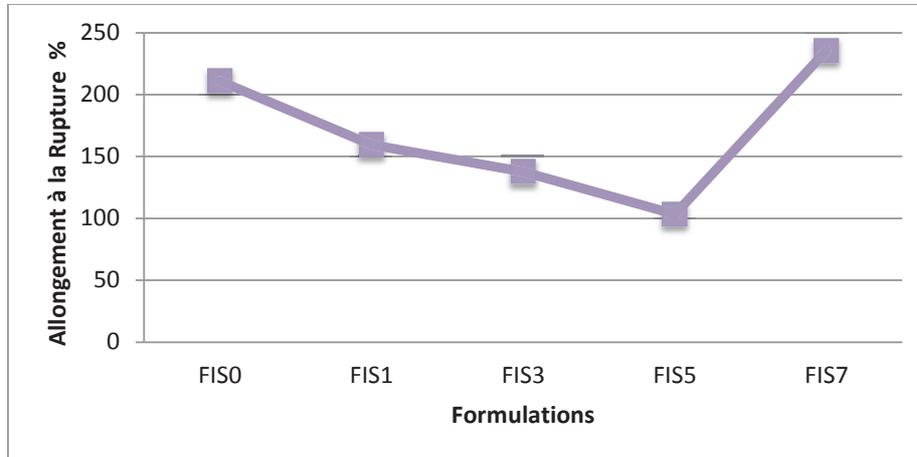
### 3. Test de Résistance à la traction



**Figure VII.34.** Variation de la Résistance à la traction en fonction de l'addition du Silicone X par incorporation.

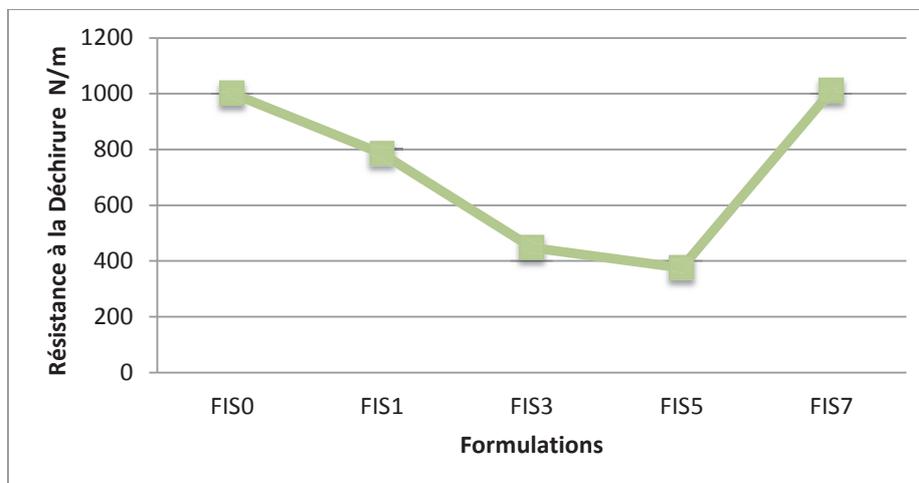
## CHAPITRE VII : RESULTATS ET DISCUSSIONS

### 4. Test d'Allongement à la rupture



**Figure VII.35.** Variation de l'Allongement à la rupture en fonction de l'addition du Silicone X par incorporation.

### 5. Test de Résistance à la déchirure



**Figure VII.36.** Variation de la Résistance à la déchirure en fonction de l'addition du Silicone X par incorporation.

Selon les deux **tableaux VII.5 et VII.6** on a constaté que la silicone X a un effet sur la hauteur d'expansion et la qualité des cellules par rapport à la formulation initiale quand on ajoute par voie de substitution ou d'incorporation.

## CHAPITRE VII : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les mousses polyuréthane obtenues par l'utilisation de silicone X présentent des cellules souples, moins rigides et un nombre cellulaires relativement élevé, avec l'augmentation du pourcentage de Silicone X, ceux-ci peuvent être expliqués par la bonne distribution et diffusion de bulles de gaz CO<sub>2</sub> généré au cours de l'expansion.

Pour une valeur optimale de l'utilisation de silicone X dans la formulation, une comparaison a été faite selon les paramètres suivants :

- Les bons résultats mécaniques
- La bonne qualité des blocs et de leurs structures cellulaires
- Le faible coût de formulation.

	FSS1	FSS3	FIS1	FIS3
Retrait %	1	3	2	2
Densité Kg/m <sup>3</sup>	2	2	1	2
déformation rémanente %	2	2	1	3
Coût	3	1	4	2
Résistance à la traction MPa	3	1	2	4
Allongement à la rupture %	1	2	1	2
Résistance à la déchirure N/m	4	2	1	3
Somme	16	13	12	18

**1, 2, 3, 4** : valeurs attribuées des meilleures propriétés aux propriétés médiocres.

A partir des résultats obtenus au cours de la manipulation et sur les produits finis ; on peut constater pour l'effet de substitution de 10%, 20 % et 25% de silicone L618 par silicone X que le meilleur résultat est obtenu à 20%.

Pour l'effet de l'incorporation de 10% et 20 % de la silicone X par rapport au poids de silicone L-618, le meilleur résultat est obtenu à 10%.

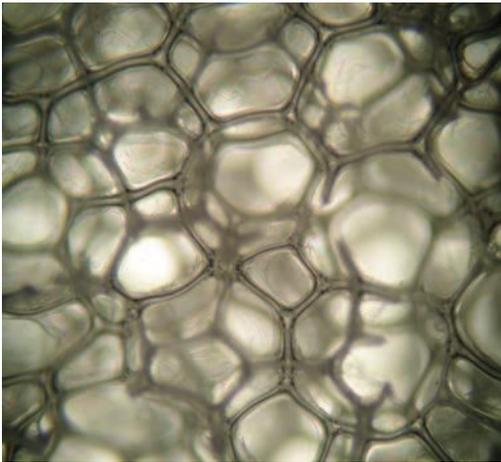
Pour une comparaison entre les deux meilleurs résultats de la substitution et l'incorporation le facteur de coût est l'important, par conséquent la formulation avec substitution de 20 % de silicone X est moins chère par rapport à celle l'incorporation de 10 %.

## CHAPITRE VII : RESULTATS ET DISCUSSIONS

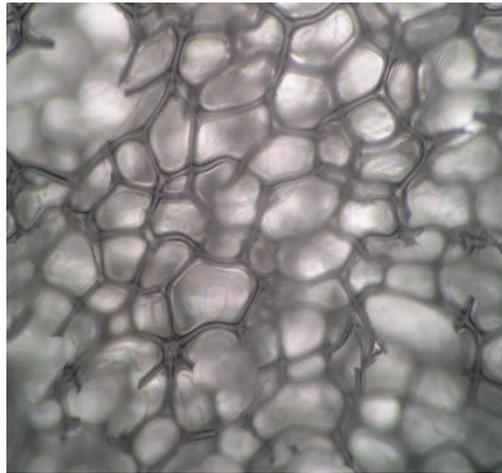
---

Selon les résultats de test d'inflammabilité, on constate que l'effet d'addition de Silicone X dans les deux cas d'ajout (par voie de substitution ou d'incorporation) a un effet relativement important sur l'inflammabilité de mousse PU.

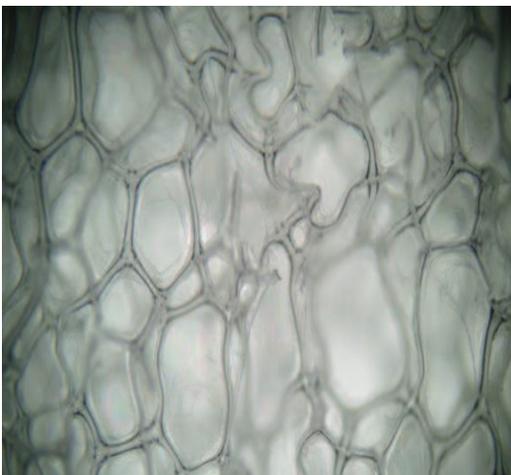
### 6. Images microscopiques



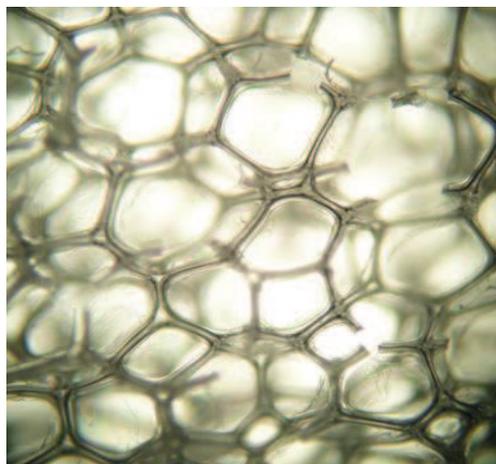
(a)



(c)



(b)



(d)

**VII.37. Images Microscopiques** de cellules contiennent l'addition du Silicone X par incorporation.  
(a) 0.11, (b) 0.22pcr, (c) 0.22pcr silicone X+0.8 silicone L-618, (d) 0 pcr silicone X+0.67 silicone L-618

## CHAPITRE VII : RESULTATS ET DISCUSSIONS

---

Selon Les images microscopiques optique **VII.31** et **VII.37** obtenus par l'addition de silicone par incorporation et substitution, on observe que les cellules ont des structures à cellules partiellement ouvertes ceci est en accord avec la nature souple de la mousse.

Des membranes cellulaires sont visibles entre les parois de certaines cellules, toutefois la majorité des cellules ont petite taille par rapport à la mousse de formulation initiale.



### ETUDE FINANCIERE

#### VIII.1. Introduction

Les particules des Charges sont utilisés dans de nombreux matériaux composites pour améliorer les propriétés mécaniques, donner la couleur, ou de réduire le coût des matériaux [BOY04].

Dans les mousses de polyuréthane flexibles, les charges favorisent une augmentation de la densité et de la résistance à la compression. Les diverses solutions qui existent pour ignifuger les polyuréthanes peuvent cependant être regroupées en différentes catégories. L'addition de dérivés halogénés, de produits phosphorés ou encore de composés organiques a fait ses preuves. Parmi les additifs non fonctionnels, les esters de phosphate chlorés sont largement utilisés car ils présentent un effet sur l'ignition des matériaux et sur la vitesse de propagation du feu sans effet négatif sur la mise en œuvre et sur les propriétés. [MAN10]

Dans ce chapitre on va essayer de présenter que l'utilisation de certaines matières tels que des charges minérales : noire de carbone, carbonate de calcium, VG Suprême argile organophile, et des additives : retardateur de flamme et silicone X avec les formulations initiale peut affecte et réduire les couts des produits finis, toutes en fonction de la densité, volume et cout obtenue avec la croissance de la teneur de ces matières dans les formulations.

Pour l'addition des charges minérale il faut prend en compte l'augmentation de viscosités des mélanges en fonction de l'augmentation des teneurs par ces derniers dans les formulations, ainsi que le temps et les procédés de malaxage pour assurer de bons mélangeage et de dispersion du Polyol au cours de la préparation.

#### La légende des tableaux:

**NetF** : Nettes Formulations de différentes densités (de 22 jusqu'à 38 Kg/m<sup>3</sup>), sans utilisation des charge minérales ou Additives que les produits de base (Polyol, TDI, Eau, Silicone L618, Amine, St.Octoate).

**FNC** : formulations contiennent de différents pourcentages de Noir de Carbone.

**FCa** : formulations contiennent de différents pourcentages de Carbonate de Calcium.

**FVG** : formulations contiennent de différents pourcentages de VG Suprême.

**FRF** : formulations contiennent de différents pourcentages de Retardateur de Flamme.

**FSS** : formulations contiennent de différents pourcentages de Silicone X ajouté par Substitution.

## CHAPITRE VIII : ETUDE FINANCIERE

---

**FIS** : formulations contiennent de différents pourcentages de Silicone X ajouté par Incorporation.

**Gain** : Estimé en pourcentages (%), est calculé pour tous les tableaux selon la relation :

$$\text{Gain\%} = \frac{\text{Coûts des Formulations nettes sans Charges} - \text{Coûts des Formulations avec Charges}}{\text{Coûts des Formulations nettes sans Charges}} \times 100$$

### VIII.2. L'utilisation de Noir de Carbone

Environ 65 % de la consommation mondiale de noir de carbone est utilisée pour la fabrication de pneus et de produits de pneus pour automobiles et autres véhicules. Approximativement 30 % est utilisée dans d'autres produits du caoutchouc tels que les tuyaux, les matériaux flexibles pour courroies, les articles mécaniques et moulés, les chaussures et autres, le reste étant utilisé dans des produits plastiques, des encres d'impression, des peintures, du papier et des applications diverses.

La capacité globale installée est aujourd'hui d'environ huit millions de tonnes par an, avec une demande mondiale en noirs de carbone à l'heure actuelle de l'ordre de six millions de tonnes par an. Cette quantité est produite par plus de 150 installations de noir de carbone situées dans 35 pays. Les régions les plus importantes sont l'Amérique du Nord, l'Europe de l'Ouest et de l'Est et l'Asie, l'Amérique du Sud, l'Afrique et l'Australie étant en bas de l'échelle. **[SOC<sup>1</sup> 12]**

**Producteurs** : en capacités annuelles mondiales de production, en milliers de tonne.

Cabot (États-Unis)	2000	Orion Engineered Carbons (Allemagne)	690
Aditya Birla Group (Inde)	2000	China Synthetic Ruber (Taiwan)	640

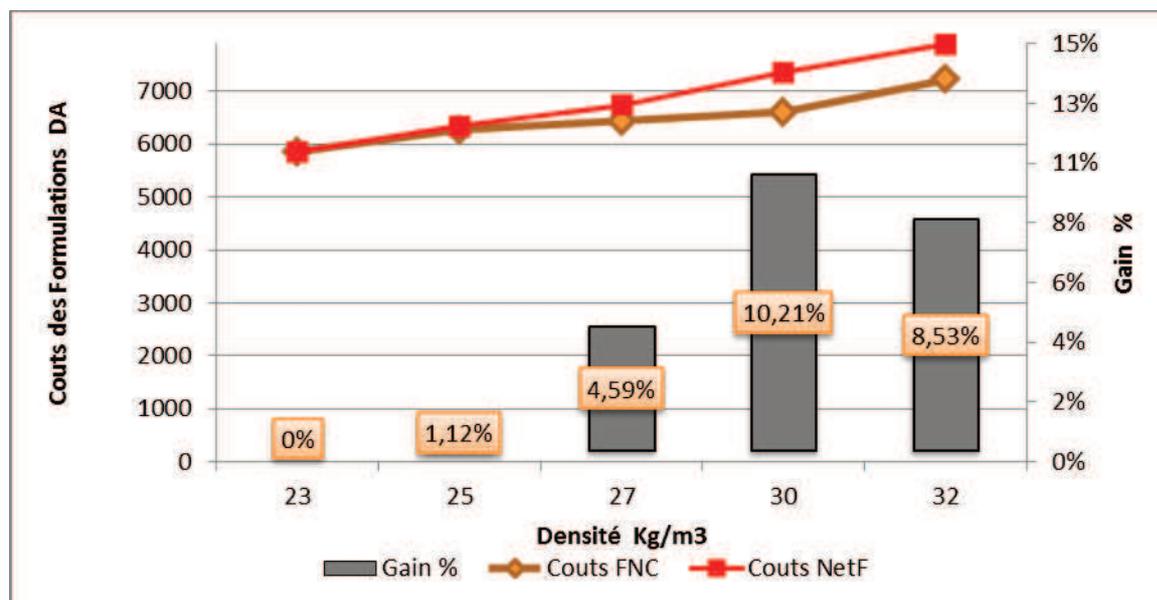
Secteurs d'utilisation : dans le monde, en 2007.

Pneumatiques	72 %	Plastiques	4,2 %
Autres caoutchoucs pour automobiles	10 %	Encres, peintures	1,7 %
Caoutchoucs industriels	10 %		

## CHAPITRE VIII : ETUDE FINANCIERE

Le **tableau VIII.1** ci-dessous affiche les résultats (Volumes et Coûts des blocs obtenus, Gain, Densité) des différents Formulations effectués avec l'utilisation de Noir de Carbone.

formulations	FNC0	FNC1	FNC2	FNC3	FNC4		Coûts des matières premières consommées DA				
Produits	Poids Kg	Prix DA/Kg	FNC0	FNC1	FNC2	FNC3	FNC4				
POLYOL	0,442	0,442	0,442	0,442	0,442	200,00	88,40	88,40	88,40	88,40	88,40
TDI	0,207	0,207	0,207	0,207	0,207	250,00	51,75	51,75	51,75	51,75	51,75
EAU	0,018	0,018	0,018	0,018	0,018	0,035	0,00063	0,00063	0,00063	0,00063	0,00063
AMINE	0,0019	0,0019	0,0019	0,0019	0,0019	650,00	1,24	1,24	1,24	1,24	1,24
SILICONE L-618	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	600,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
ST.OCTOATE	0,0007	0,0007	0,0007	0,0007	0,0007	1 300,00	0,91	0,91	0,91	0,91	0,91
NOIR DE CARBO	0	0,0442	0,0663	0,0884	0,1105	40,00	-	1,77	2,65	3,54	4,42
Coûts de mélange des matières premières DA							145,30	147,06	147,95	148,83	149,72
Volumes des blocs produits m3							0,0248	0,0234	0,0230	0,0225	0,0207
Coûts des Formulations pour Volume = 0,0248 m3 DA							145,30	155,55	159,55	163,71	179,01
Coûts des Formulations avec Noir de Carbone , (volume = 01 m3 ) DA							5 858,69	6 272,10	6 433,52	6 601,40	7 218,06
Coûts des Formulations nettes sans Charges , (volume = 01 m3 ) DA							5 858,69	6 343,28	6 742,74	7 351,93	7 891,23
Gain %							-	1,12%	4,59%	10,21%	8,53%
Densité Kg/m3							23,46	25,9	27,54	30,31	32,5



**Figure VIII.1.** Histogramme des Pourcentages de gain, et Courbes des coûts des formulations nettes (NetF) et avec l'utilisation de Noir de Carbone (FNC) en fonction de Densité des formulations produites.

D'après la **Figure VIII.1** : on constate que le pourcentage de gain augmente avec l'addition de Noir de Carbone dans les formulations. Les meilleures valeurs obtenues sont avec les grandes teneurs en Noire de Carbone à 20 et 25% ou la densité variant de 30 à 33 Kg/m<sup>3</sup> respectivement.

## CHAPITRE VIII : ETUDE FINANCIERE

---

### VIII.3. L'utilisation de Carbonate de Calcium

État Naturel : teneurs moyennes de l'écorce terrestre : 4 % en Ca, 7 % en CaCO<sub>3</sub>.

Le calcium est surtout présent sous forme carbonatée, CaCO<sub>3</sub> (principalement calcite, aragonite) dans des roches calcaires (plus de 50 % de CaCO<sub>3</sub>), des dolomies (contenant de la dolomite, (Ca,Mg)CO<sub>3</sub>), des marnes (calcite et argile)..

Les dépôts de calcaire abondent presque partout dans le monde. Les roches calcaires représentent 20 % des roches sédimentaires. Le calcaire est extrait à ciel ouvert. Une partie (non étudiée dans ce chapitre) du calcaire extrait est employé comme granulats entrant dans la composition des bétons, la structure des chaussées.

#### **Production De Calcaire :**

C'est, dans le monde, la 2<sup>ème</sup> industrie extractive, en tonnages, après celle du sable et des graviers.

Aux États-Unis, en 2012, la production de calcaire concassé a été de 768 millions de t, celle de dolomie concassée de 50 millions de t, celle de marbre concassé de 5,8 millions de t, celle de marnes de 1,8 million de t, celle de pierre de taille calcaire de 704 000 t et celle de marbre de 41 500 t, dans environ 2 160 carrières.

La production de calcaire et de dolomie représente, en 2013, 60 % de la production de pierre concassée, à côté du granit, 14 %.

En France, en 2012, la production est de plus de 140 millions de t.

On distingue les granulats utilisés après concassage dans les travaux publics, les bétons, du calcaire utilisé comme amendement et de celui de qualité chimique qui est produit selon deux voies, l'une chimique pour le carbonate de calcium précipité, l'autre, à partir de calcaire naturel de grande pureté, finement broyé

#### **Producteurs :**

**La société nord-américaine Minerals Technologies**, avec une production annuelle de 4 millions de t, est leader mondial avec 57 usines implantées dans le monde principalement sur les sites des industries papetières dont 3 en France à Alizay (27) dans l'usine Metsä Board, Docelles (88) dans l'usine UPM et Saillat sur Vienne (87) dans l'usine d'International Paper Company.

## CHAPITRE VIII : ETUDE FINANCIERE

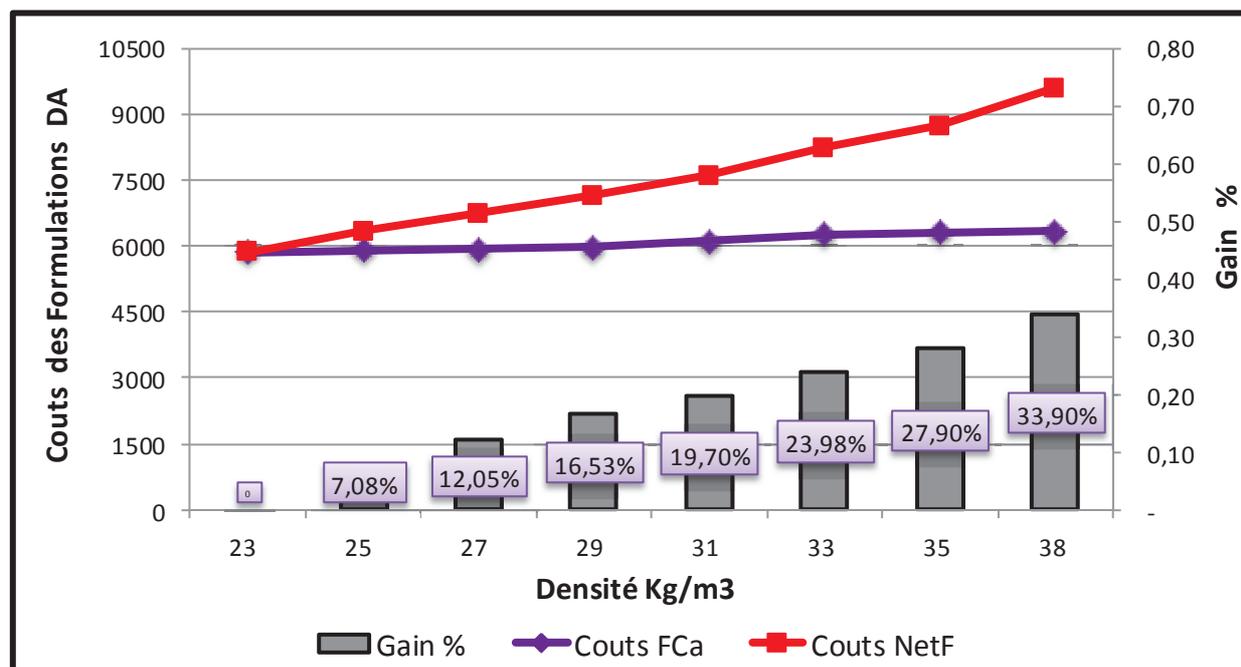
La société Omya (Suisse) est n°2.

Le groupe français Imerys est n°3 en exploitant 12 usines de fabrication de carbonate de calcium précipité (1 en Europe, en Suède, 8 en Amérique - Argentine, Brésil, Etats-Unis, 3 en Asie - Chine, Inde, Indonésie.

Solvay produit du carbonate de calcium précipité dans 4 usines en Europe, Egensee (Autriche), Lostock (Royaume Uni), Rheinberg (Allemagne) et, en France, à Salin-de-Giraud (13) avec 50 000 t/an. **[FRA07]**

Le tableau VIII.2 ci-dessous affiche les résultats (Volumes et Coûts des blocs obtenus, Gain, Densité) des différents Formulations effectués avec l'utilisation de Carbonate de Calcium.

formulations	FCa0	FCa1	FCa2	FCa3	FCa4	FCa5	FCa6	FCa7	Prix DA/Kg	Coûts des matières premières consommées DA							
	Poids Kg		FCa0	FCa1	FCa2	FCa3	FCa4	FCa5	FCa6	FCa7							
POLYOL	0,442	0,442	0,442	0,442	0,442	0,442	0,442	0,442	200,00	88,40	88,40	88,40	88,40	88,40	88,40	88,40	88,40
TDI	0,207	0,207	0,207	0,207	0,207	0,207	0,207	0,207	250,00	51,75	51,75	51,75	51,75	51,75	51,75	51,75	51,75
EAU	0,018	0,018	0,018	0,018	0,018	0,018	0,018	0,018	0,035	0,00063	0,00063	0,00063	0,00063	0,00063	0,00063	0,00063	0,00063
AMINE	0,0019	0,0019	0,0019	0,0019	0,0019	0,0019	0,0019	0,0019	650,00	1,24	1,24	1,24	1,24	1,24	1,24	1,24	1,24
SILICONE L-618	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	600,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
ST.OCTOATE	0,0007	0,0007	0,0007	0,0007	0,0007	0,0007	0,0007	0,0007	1 300,00	0,91	0,91	0,91	0,91	0,91	0,91	0,91	0,91
Carbonate de Calcium	-	0,044	0,088	0,133	0,177	0,221	0,265	0,309	20,00	-	0,88	1,77	2,65	3,54	4,42	5,30	6,19
Coûts de mélange des matières premières DA										145,30	146,18	147,06	147,95	148,83	149,72	150,60	151,48
Volumes des blocs produits m3										0,0248	0,0248	0,0248	0,0248	0,0243	0,0239	0,0239	0,0239
Coûts des formulations pour Volume = 0,0248 m3 DA										145,30	146,18	147,06	147,95	151,59	155,37	156,28	157,20
Coûts des Formulations avec Carbonate Calcium , (volume = 01 m3 ) DA										5858,69	5894,34	5929,99	5965,63	6112,41	6264,73	6301,72	6338,71
Coûts des Formulation sans Charges , (volume = 01 m3 ) DA										5858,69	6343,28	6742,74	7146,81	7611,66	8241,12	8740,59	9589,78
Gain %										-	7,08%	12,05%	16,53%	19,70%	23,98%	27,90%	33,90%
Densité Kg/m3										23,46	25,21	27,74	29,97	31,29	33,23	35,68	38,92



**Figure VIII.2.** Histogramme des Pourcentages de gain, et Courbes des coûts des formulations : nettes (NetF) et avec l'utilisation Carbonate de Calcium (FCa) en fonction de Densité des formulations produites.

D'après la **Figure VIII.2** : on observe que le pourcentage de gain augmente progressivement avec l'addition de Carbonate de Calcium dans les formulations jusqu'à 33,90 %. Les coûts d'un mètre cube produit selon les formulations contiennent le Carbonate de Calcium variantes de forme linéaire avec un intervalle de 35 à 152 DA, par exemple pour un prix de densité 38 Kg/m<sup>3</sup> (6338,71 DA) est également à le coût de la densité 25 Kg/m<sup>3</sup> de nette formulation (6343,28 DA), ce qui confirme la meilleure rentabilité de l'utilisation de Carbonate de Calcium.

Les meilleures valeurs de gain sont obtenues avec des grandes teneurs en Carbonate de Calcium.

### VIII.4. L'utilisation de VG Suprême (Argile Organophile)

L'argile est une matière première abondante qui possède un vaste éventail de propriétés et d'applications. La valeur commerciale d'une argile dépend en premier lieu de ses propriétés physiques, dont la plasticité, la résistance, le retrait, l'intervalle de vitrification, la réfractivité, la couleur de la surface cuite, la porosité et la capacité d'absorption.

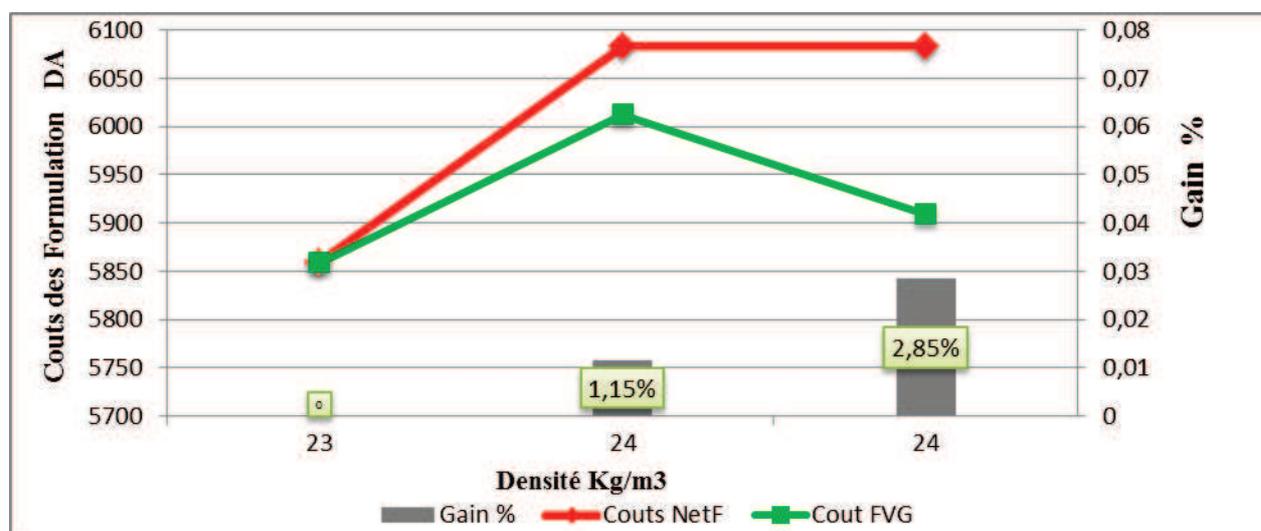
Selon les définitions apparaissant dans de nombreux ouvrages, une argile est plastique lorsqu'elle est humide. C'est le cas de la plupart des matériaux argileux, quoique certaines argiles ne sont pas plastiques (par exemple, l'halloysite et l'argile à silex).

## CHAPITRE VIII : ETUDE FINANCIERE

En 2007, la production mondiale de bentonite s'est chiffrée à environ 12,0 Mt, celle de kaolin, à 39,0 Mt et celle d'argile à foulon a été estimée à 3,89 Mt. Des données provisoires indiquent qu'en 2008, les expéditions d'argile du Canada comme exemple se sont élevées à 184,6 M\$, ses exportations, à 21,9 M\$ (75 490 t) et ses importations, à 181,4 M\$ (1,8 Mt). **[MIC08]**

Le **tableau VIII.3** ci-dessous affiche les résultats (Volumes et Coûts des blocs obtenus, Gain, Densité) des différents Formulations effectués avec l'utilisation de VG Suprême.

formulations	FVG0	FVG1	FVG4	Prix DA/Kg	Coûts des matières premières consommées DA		
					FVG0	FVG1	FVG4
<b>Produits</b>	<b>Poids Kg</b>	<b>Poids Kg</b>	<b>Poids Kg</b>				
POLYOL	0,442	0,442	0,442	200,00	88,40	88,40	88,40
TDI	0,207	0,207	0,207	250,00	51,75	51,75	51,75
EAU	0,018	0,018	0,018	0,035	0,00063	0,00063	0,00063
AMINE	0,0019	0,0019	0,0019	650,00	1,24	1,24	1,24
SILICONE L-618	0,005	0,005	0,0072	600,00	3,00	3,00	4,32
ST.OCTOATE	0,0007	0,0007	0,001	1300,00	0,91	0,91	1,30
VG SUPREME	0	0,0221	0,0442	50,00	-	1,11	2,21
<b>Coûts de mélange des matières premières DA</b>					<b>145,30</b>	<b>146,40</b>	<b>149,22</b>
<b>Volumes des blocs produits m3</b>					<b>0,0248</b>	<b>0,0243</b>	<b>0,0252</b>
<b>Coûts des formulations pour Volume = 0,0248 m3 DA</b>					<b>145,30</b>	<b>149,11</b>	<b>146,55</b>
<b>Coûts des formulations avec VG SUPREME ,(volume = 01 m3 ) DA</b>					<b>5 858,69</b>	<b>6 012,57</b>	<b>5 909,32</b>
<b>Coûts des formulations sans Charges , (volume = 01 m3 ) DA</b>					<b>5858,69</b>	<b>6082,55</b>	<b>6082,55</b>
<b>Gain %</b>					<b>-</b>	<b>1,15%</b>	<b>2,85%</b>
<b>Densité Kg/m3</b>					<b>23,46</b>	<b>24,58</b>	<b>24,36</b>



**Figure VIII.3.** Histogramme des Pourcentages de gain, et les Courbes des coûts des formulations nettes (NetF) et avec l'utilisation de VG Suprême (FVG) en fonction des Densités des formulations produites.

## CHAPITRE VIII : ETUDE FINANCIERE

---

Selon la **Figure VIII.3**, la maximum valeur de gain obtenu avec l'utilisation de VG Suprême est de 2.85 %, ce qu'on peut dire que le VG n'a pas un grand intérêt côté commercial.

### VIII.5. L'utilisation de Retardateur de Flamme

Il existe cinq familles de retardateurs de flammes : les retardateurs de flammes inorganiques, les organiques halogénés, les organiques phosphorés, les organiques azotés et les organiques contenant du bore.

Le Pourcentage de la production mondiale des différents retardateurs de flammes en 1997.

<b>Inorganiques</b>	50%
<b>Halogènes</b>	25%
<b>Phosphorés</b>	20%
<b>Azotés</b>	5%

- Les retardateurs de flammes inorganiques doivent être utilisés en grande quantité (>60% en masse), ils ont un rôle de dilution des polymères combustibles.
- Les retardateurs de flammes bromés protègent principalement les équipements électriques et électroniques.
- Les retardateurs de flammes phosphorés sont utilisés dans les résines thermoplastiques et thermodurcissables, les mousses et polyuréthanes.
- Les retardateurs de flammes azotés sont utilisés majoritairement dans les nylons.
- Les retardateurs contenant du bore agissent sur la cellulose (contenue dans le coton)

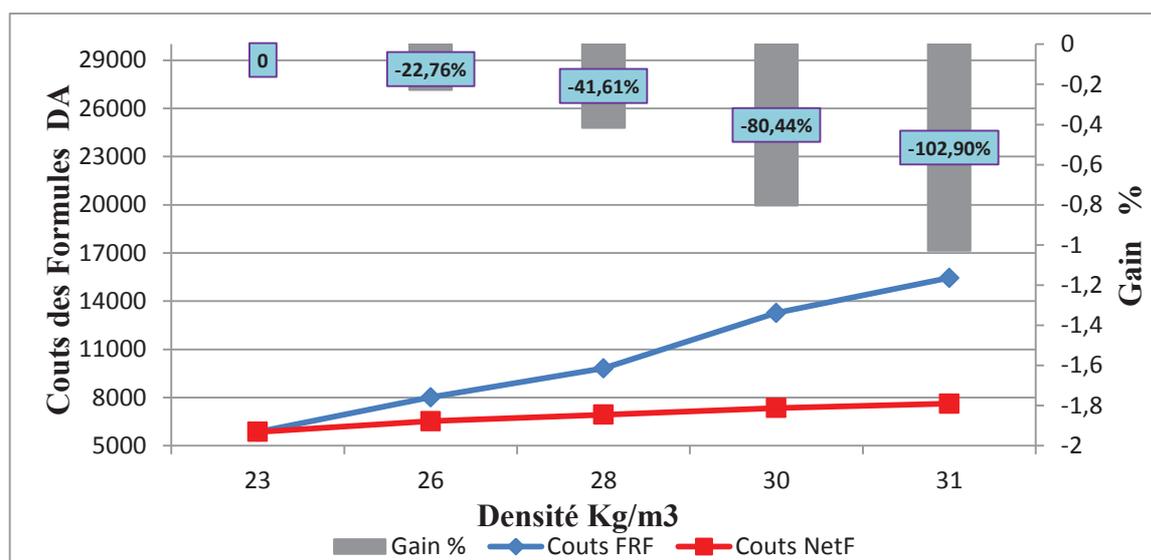
#### Utilisation dans l'industrie

Les retardateurs de flammes sont présents dans de très nombreux produits, en 2001, la consommation mondiale a atteint 1,2 millions de tonnes dont 0,43 million de tonne en Europe. Les retardateurs de flammes représentent le groupe le plus important des additifs pour matières plastiques, le marché s'élève à 2 milliards d'euros. **[MAN10]**

**Le tableau VIII.4** ci-dessous affiche les résultats (Volumes et Coûts des blocs obtenus, Gain, Densité) des différents Formulations effectués avec l'utilisation de retardateur de flamme.

## CHAPITRE VIII : ETUDE FINANCIERE

formulations	FRF0	FRF4	FRF6	FRF7	FRF8	Prix DA/Kg	Coûts des matières premières consommées DA				
	Poids Kg		FRF0	FRF4	FRF6	FRF7	FRF8				
POLYOL	0,442	0,442	0,442	0,442	0,442	200,00	88,40	88,40	88,40	88,40	88,40
TDI	0,207	0,207	0,207	0,207	0,207	250,00	51,75	51,75	51,75	51,75	51,75
EAU	0,018	0,018	0,018	0,018	0,018	0,035	0,00063	0,00063	0,00063	0,00063	0,00063
AMINE	0,0019	0,0019	0,0019	0,0019	0,0019	650,00	1,24	1,24	1,24	1,24	1,24
SILICONE L-618	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	600,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
ST.OCTOATE	0,0007	0,001	0,0015	0,015	0,015	1 300,00	0,91	1,30	1,95	19,50	19,50
Retardateur de Flamme	0	0,0442	0,0884	0,1326	0,1768	1 200,00	-	53,04	106,08	159,12	212,16
Coûts de mélange des matières premières DA							145,30	198,73	252,42	323,01	376,05
Volumes des blocs produits m3							0,0248	0,0248	0,0257	0,0243	0,0243
Coûts des formulations pour Volume = 0,0248 m3 DA							145,30	198,73	243,56	328,99	383,01
Coûts des formulations avec Retardateur de Flamme , (volume = 01 m3 ) DA							5 858,69	8 013,13	9 820,93	13 265,61	15 443,93
Coûts des formulations sans Charges , (volume = 01 m3 ) DA							5858,69	6527,51	6935,28	7351,93	7611,66
Gain %							-	-22,76%	-41,61%	-80,44%	-102,90%
Densité Kg/m3							23,71	26,46	28,11	30	31,34



**Figure VIII.4.** Histogramme des Pourcentages de gain, et Courbes des coûts des formulations nettes (NetF) et avec l'utilisation de Retardateur de Flamme (FRF) en fonction de Densité des formulations produites.

Les paramètres qui caractérisent les formulations nettes pour un sens de comparaison avec d'autres formulations sont la densité, le coût et les caractéristiques mécaniques, mais on introduit le caractère d'inflammabilité qu'on utilise le retardateur de flamme, ce qui implique une comparaison dépendant des formulations les plus résistantes au feu et les moins coûteuses.

## CHAPITRE VIII : ETUDE FINANCIERE

---

Selon la Figure VIII.4 des valeurs en signe ( - ) moins pour les gains obtenues avec l'utilisation de retardateur de flamme ne signifie pas que les formulations obtenues avec le retardateur de flamme sont pas rentable, mais indiquent que pour obtenir des formulations inflammable avec l'utilisation ce type de retardateur de flamme il faut augmenté les prix de ces dernier par un excès égale à ces valeur correspondent à chaque densité spécifique, parce que on cherche avec l'utilisation de retardateur de flamme la caractéristique l'inflammabilité au premier grade.

Pour bonne efficacités et de moindre couts c'est mieux d'utilisé le retardateur de flamme dans l'intervalle entre 10% et 20% en poids de polyol.

### VIII.6. L'utilisation de Silicone X Par Substitution

**Les Silicones** ou polysiloxanes : polymères de formule  $[R_2SiO]_n$ , avec R, généralement un groupe méthyl mais aussi éthyl ou phényl. Elles se présentent sous 3 formes physiques : huiles (50 % des utilisations des silicones), élastomères (35 %) et résines. Elles existent sous forme de plus de 2000 produits.

Production mondiale : estimée, en Europe, Amérique du Nord et Japon, en 2010, à 780 000 t/an.

Production japonaise, en 2009 : 117 000 t.

#### **Producteurs :**

Dow Corning (Etats-Unis), n° 1 mondial, c'est une joint-venture 50/50 entre Corning Incorporated et Dow Chemical Company. Possède des unités de production aux Etats-Unis, dans le Kentucky, à Carrollton et Elizabethtown, dans le Michigan à Auburn et Midland, en Caroline du Nord à Greenboro, dans l'Indiana à Kendallville, en Allemagne, à Wiesbaden, en Belgique à Seneffe, au Brésil à Campinas, au Japon en association avec Toray, en Corée du Sud, en Chine à Zhangjiagang (joint-venture avec Wacker), au Royaume Uni, à Barry dans le Pays de Galles.

Momentive (Etats-Unis), n°2 mondial : produit du siloxane aux Etats-Unis à Waterford (New York), en Allemagne à Leverkusen, au Japon à Ohta, en Chine à Jiande.

Wacker (Allemagne), n°3 mondial : possède des sites de production en Allemagne à Burghausen et Nünchritz, au Brésil à Jandira, en Chine à Zhangjiagang, en Inde à Kolkata, au Japon à Akeno en association avec Asahi-Kasei, en Corée du Sud à Suwon, en Norvège à Holla, en République Tchèque à Plzen, aux Etats-Unis à Adrian (Michigan), Chino (Californie), North Canton (Ohio).

## CHAPITRE VIII : ETUDE FINANCIERE

Bluestarsilicones (France/Chine) : filiale du groupe China National Bluestar Corporation, son siège social mondial est basé à Lyon. Shin-Etsu (Japon) : produit au Japon, dans le complexe de Gunma, à Naoetsu et Takefu, au Etats-Unis à Akron dans l'Ohio, au Brésil à Sao Paulo, aux Pays Bas à Almere, en Corée du Sud, à Taïwan, en Thaïlande, en Chine. [SOC<sup>2</sup> 12]

Le tableau VIII.5 ci-dessous affiche les résultats (Volumes et Coûts des blocs obtenus, Gain, Densité) des différents Formulations effectués avec l'Addition de Silicone X par Substitution.

formulations	FSS0	FSS1	FSS3	FSS4	Prix DA/Kg	Coûts des matières premières consommées DA			
	Poids Kg	Poids Kg	Poids Kg	Poids Kg		FSS0	FSS1	FSS3	FSS4
POLYOL	0,442	0,442	0,442	0,442	200,00	88,40	88,40	88,40	88,40
TDI	0,207	0,207	0,207	0,207	250,00	51,75	51,75	51,75	51,75
EAU	0,018	0,018	0,018	0,018	0,035	0,00063	0,00063	0,00063	0,00063
AMINE	0,0019	0,0019	0,0019	0,001	650,00	1,24	1,24	1,24	0,65
SILICONE L-618	0,005	0,0045	0,004	0,0035	600,00	3,00	2,70	2,40	2,10
SILICONE X	0	0,0005	0,001	0,0015	400,00	-	0,20	0,40	0,60
ST.OCTOATE	0,0007	0,0007	0,001	0,0015	1 300,00	0,91	0,91	1,30	1,95
Coûts de mélange des matières premières DA						145,30	145,20	145,49	145,45
Volumes des blocs produits m3						0,0248	0,0270	0,0275	0,0275
Coûts des formulations pour Volume = 0,0248 m3 DA						145,30	133,10	131,18	131,14
Coûts des formulations avec la Substitution de SILICONE X , (volume = 01 m3 ) DA						5 858,69	5 366,77	5 289,34	5 288,06
Coûts des formulations sans Charges , (volume = 01 m3 ) DA						5 858,69	5 694,09	5 694,09	5 694,09
Gain %						-	5,75%	7,11%	7,13%
Densité Kg/m3						23,46	22,55	22,56	22,17

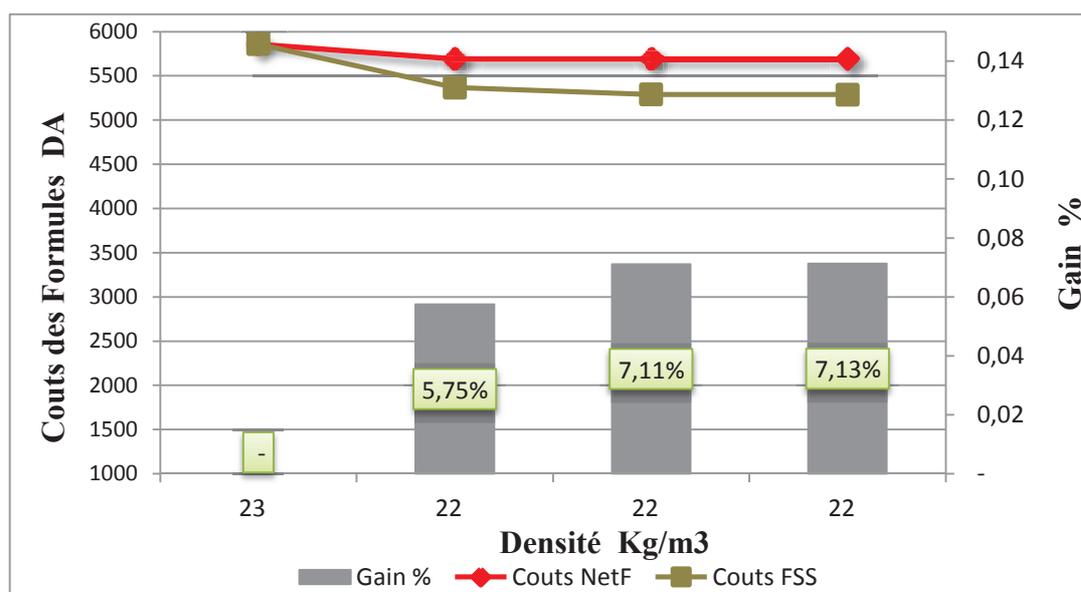


Figure VIII.5. Histogramme des Pourcentages de Gain, et Courbes des coûts des formulations nettes (NetF) et avec Substitution de Silicone X (FSS) en fonction de Densité des formulations produites.

## CHAPITRE VIII : ETUDE FINANCIERE

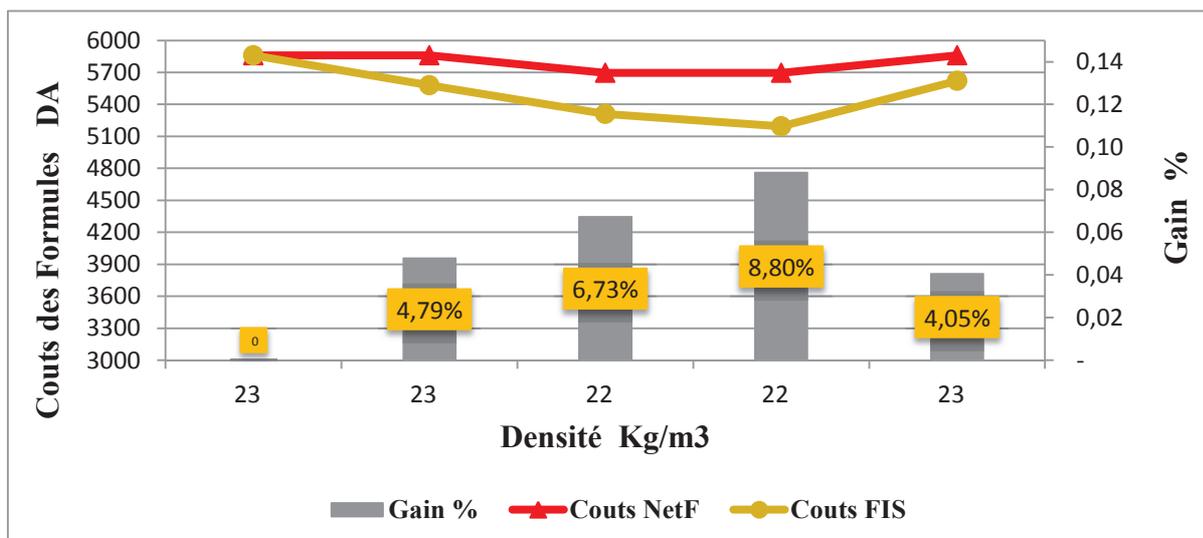
Selon la **Figure VIII.5** on constate que la densité diminue avec l'utilisation de Silicone X par Substitution due à l'augmentation de volume, et un gain croissance avec l'augmentation de teneur en Silicone ou les deux couts de FSS3 et FSS4 (7.11 %, 7.13 %) sont presque égaux.

A partir les résultats des tests mécanique on peut choisir la formulation FSS3 comme un bon résultat.

### VIII.7. L'utilisation de Silicone X Par Incorporation

Le **tableau VIII.6** ci-dessous affiche les résultats (Volumes et Couts des blocs obtenus, Gain, Densité) des différents Formulations effectués avec l'Addition de Silicone X par Incorporation.

formulations	FIS0	FIS1	FIS3	FIS5	FIS7		Couts des matières premières consommées DA				
Produits	Poids Kg	Prix DA/Kg	FIS0	FIS1	FIS3	FIS5	FIS7				
POLYOL	0,442	0,442	0,442	0,442	0,442	200,00	88,40	88,40	88,40	88,40	88,40
TDI	0,207	0,207	0,207	0,207	0,207	250,00	51,75	51,75	51,75	51,75	51,75
EAU	0,018	0,018	0,018	0,018	0,018	0,035	0,00063	0,00063	0,00063	0,00063	0,00063
AMINE	0,0019	0,0019	0,0019	0,0019	0,0019	650,00	1,24	1,24	1,24	1,24	1,24
SILICONE L-618	0,005	0,005	0,005	0,0035	0,003	600,00	3,00	3,00	3,00	2,10	1,80
SILICONE X	0	0,0005	0,001	0,001	0	400,00	-	0,20	0,40	0,40	-
ST.OCTOATE	0,0007	0,001	0,001	0,001	0,001	1 300,00	0,91	1,30	1,30	1,30	1,30
Couts de mélange des matières premières DA							145,30	145,89	146,09	145,19	144,49
Volumes des blocs produits m3							0,0248	0,0261	0,0275	0,0279	0,0257
Couts des formulations pour Volume = 0,0248 m3 DA							145,30	138,34	131,72	128,79	139,42
Couts des formulations avec L'incorporation de SILICONE X , (volume = 01 m3 ) DA							5 858,69	5 578,22	5 311,15	5 193,29	5 621,61
Couts des formulations sans Charges , (volume = 01 m3 ) DA							5 858,69	5 858,69	5 694,09	5 694,09	5 858,69
Gain %							-	4,79%	6,73%	8,80%	4,05%
Densité Kg/m3							23,46	23,45	22,66	22,54	23,43



**Figure VIII.6.** Histogramme des Pourcentages de gain, Courbes des coûts des formulations nettes (NetF) et avec Incorporation de Silicone X (FIS) en fonction de Densité des formulations produites.

Selon la **Figure VIII.6** l'augmentation de volume attribué à la diminution de densité avec l'utilisation de Silicone X par Substitution, et le gain augmente jusqu'à 6.73% avec l'augmentation de teneur en Silicone X de 20% en poids de Silicone L-618.

La formulation FIS7 admis comme une formulation critique malgré ce que présente un bon gain 8.80%.

La formulation FIS7 est une formule nette (sans utilisé le Silicone X) présente un cout moindre que la formulation initiale mais il faut prendre en évident leur propriétés mécaniques.

### VIII.8. Conclusion

Selon les résultats obtenues à partir les tableaux sous dessus, On peut distinguer que pour des meilleures valeurs des gains et un procédé industriel acceptable et facile à la manipulation des charges, il faut les ajouter comme suite :

- Quantité de Noire de carbone est de 15 à 20% en poids de Polyol, avec un gain de 4.59% à 10.21%.
- Quantité de Carbonate de Calcium est dans une gamme de 10 % à 70 % en poids de Polyol, avec un gain de 7.08 % à 33.90 % selon la densité souhaitable.
- Quantité de VG Suprême est de 10% en Poids de Polyol, avec un gain de 2.85 %.

## CHAPITRE VIII : ETUDE FINANCIERE

---

Pour le retardateur de flamme et la silicone X sont facile à la manipulation et n'exige pas des difficultés au malaxage. Les Taux d'addition sont :

- Pour le Retardateur de Flamme dans un intervalle de 10 à 20 %.
- Pour la substitution de silicone L-618 par silicone X est de 20% et un gain de 7.11%.
- Pour l'Incorporation de silicone X est de 20% en poids de silicone L-618 avec un gain de 6.73 %.

## CONCLUSION GENERALE

Il a été conclu que :

1. Au fur a mesuré en augmentent le pourcentage de Noir de Carbone, il s'avère que une nette augmentation de la densité, avec une diminution de prendre l'état initiale après compression, la Résistance à la traction ainsi que l'allongement à la rupture et la Résistance à la déchirure ; pour cause de leur mauvaise dispersion au sein de la matrice et les faibles interactions charge-polymère qui conduisent la formation des agglomérations de charge.

Par contre de point de vue d'inflammation on constate une augmentation à la résistance par rapport au formule initiale.

2. Avec l'utilisation de Carbonate de Calcium, on peut atteindre des pourcentages élevés (jusqu'à 70%), et nette croissance de densité aux faibles pourcentages.

La bonne dispersion, l'adhésion et interaction inter faciale a été démontrées par la diminution de déformation rémanente et l'absence des agrégats, en revanche une réduction à la résistance à la déchirure, la résistance à la traction et l'allongement à la rupture du à l'augmentation de rigidité, et la teneur en particules de charge aux parois cellulaires.

Une augmentation à la résistance au feu est affichée par rapport à la formulation initiale.

3. Avec l'ajout de faible quantité de VG Suprême on constate une chute des propriétés mécaniques telles que la déformation rémanente et la résistance à la traction, une légère augmentation de densité.

Une augmentation à la résistance au feu par rapport à la formule initiale avec l'ajout de VG Suprême.

4. Comme son nom l'indique, le retardement du feu présente une efficacité à la résistance au feu des formulations avec l'augmentation de sa quantité, nécessitant un rajustement par une augmentation de la quantité de St.Octoate.

Une augmentation de la densité et l'allongement à la rupture, une diminution de la résistance à la traction, la résistance à la déchirure et la capacité de prendre la hauteur initiale sont affichées lors de son ajout.

5. La silicone X a un effet sur la hauteur d'expansion et la qualité des cellules par rapport à la formulation initiale dans ses deux cas d'ajout (par voie de substitution ou incorporation). Les mousses polyuréthane obtenues par l'augmentation du pourcentage de silicone X présentent des cellules souples, moins rigides et un nombre cellulaires relativement augmenté.

Pour l'effet de substitution de silicone L-618 par silicone X, le meilleur résultat est obtenu pour 20%. Cependant pour l'effet de l'incorporation de la silicone X, le meilleur résultat est obtenu pour 10% et qui aussi la formulation la plus économique.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [PAR97]A.Parron., J.Claud., « *Mélange de polyisocyanate pour la préparation de mousse souple de polyuréthane de haute élasticité* ». **Fascicule de Brevet Européen**, 1997.
- [SHA06]N.Shaari.,O.Tian Lye.,S. Ahmad., « *Production of molded palm-based flexible polyurethane foams* ». **Journal of Oil Palm Research**, Vol18, 2006.
- [LEW98]M.lewin ., « *Physical and chemical mechanisms of flame retarding of polymers, In: Fire Retardancy of Polymers: the use of intumescence, M.Le Bras* ». **Cambridge: Royal Society of Chemistry Information Services**, 1998.
- [WOO90]G. Woods., « *The ICI Polyurethanes Book* ». **Wiley**, New York., 2nd.ed, 1990.
- [COL08]A. Colombini., G. Corbin., V.Leal.,« *Les matériaux en polyuréthane dans les œuvres d'art : des fortunes diverses. Cas de la sculpture « Foot Soldier* » ». **Reuves En Sciences Humaines et Sociales Développé par le CLEO**, 2008.
- [WIL01]C. Wiley., J.Sons., « *Polyurethanes* ». **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, 2001, Vol 4.
- [SIV07]K.Sivertsen., « *Polymer foams* ». **Journal of Polymer**, 2007.
- [KAU99]B.Kaushiva., « *Structure-property relationships of flexible polyurethane foams* ». **Thèse de Doctorat**, Institut National Polytechnique de Virginia, 1999.
- [LAP05]A. Lapprand., « *Modification chimique de polyuréthanes thermoplastiques étude des réactions chimiques menant à l'auto-réticulation et de la microorganisation physique, pour le contrôle des propriétés* ». **Thèse de Doctorat**, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005.
- [DUR02]V.Durrieu., « *Synthèse et caractérisation de dispersions aqueuses de polyuréthane* ». **Thèse de Doctorat de l'INPG**, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2002.
- [ETA03]B. Etal., « *Traduction of polyurethane foams* ». **United States Patent**,2003.

**[ZOR05]**S.Zoran.,Petrovic., « *Polyurethanes*». **Handbook of Polymer Synthesis**, 2<sup>ème</sup> Edition, Marcel Dekker,2005.

**[GUI06]**G. Guidetti, L.Pedroni, A. Schiavone., « *low amine emission polyurethane foam* ». **United States Patent Application Publication**,2006.

**[LEE09]**A.Lee., A. Xanfin., « *Composition for polyurethane foam, polyurethane foam made from the composition, and method for preparing polyurethane foam* ». **United State Patent Application Publication**,2009.

**[ZHA99]**X. D. Zhang., C. W. Macosko., H. T. Davis., A. D. Nikolov., And D. T. Wasan., « *Role of silicone surfactant in flexible polyurethane foam* ». **Journal of Colloid and Interface Science**, 1999.

**[NIE04]**B. Niederoest.,Chiu Y. Chan., Robert Mohr., « *Finecell; high density viscoelastic polyurethane foam*» . **United States Patent**,2004.

**[CLA08]**J. Clark., « *Polyurethane foam composition possessing modified silicone surfactants* ». **United States Patent Application Publication**, 2008.

**[SAW04]**H. Sawai., N.Mioma.,« *polyurethane foam*». **United States Patent**, 2004.

**[MIY93]**E. Miyazaki., S. Danyer.,« *Polyurethane foam molding* ». **European Patent Application**, 1993.

**[CHI97]**V. Chittolini., N. Claudio., « *Polyurethane foam* ». **European Patent Application**,1997.

**[BEC04]**O. Becker., Z.Niyami., « *Polyurethane foam*». **United States Patent Application Publication**, 2004.

**[CLA98]**S.Clair., David., John., « *Polyurethane foam* ». **International Application Published Under The Patent Cooperation Treaty (Pct)**,1998.

**[DOU07]**A. Douibi., « *Extrusion of foam PVC: effects of a combination of two chemicals blowing agents (ABFA and SBC) on rheological, mechanical and morphological properties* ». **Thèse de Doctorat**, University Ferhat Abbas, Sétif, 2007.

**[REC01]**F. Recticel ., «*Notice s'information sur des produits polyuréthane-mousse souple* ». *Publication Européen*, 2001.

**[STO85]**W. Stoy.,« *Fillers* ». **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, Second Edition, Edited by J.Viley, 1985 ,Vol 7.

**[BOU10]**O. Bouriche., « *Elaboration et Caractérisation de systèmes Modèles à Matrice Polymère Renforcée Par Des Nanoparticules Minérales* ». **Mémoire de Magister**, Université de Ferhat Abbas Sétif, 2010.

**[RAM04]**J. Ramier., « *Comportement mécaniques d'élastomères, influence de l'adhésion charge polymère, influence de la morphologie* ». **Thèse de Doctorat**, Institut National Des Sciences Appliquées, INSA de Lyon (France), 2004.

**[THO04]**M. Thomine., « *Relations viscoélasticité /tribologie des élastomères chargés. Application aux joints d'étanchéité dans les roulements à billes* ». **Thèse de Doctorat**, Institut National Des Sciences Appliquées, INSA de Lyon (France), 2004.

**[IBA03]**C.Ibanes., « *Relations Structure-Propriétés Mécaniques de Fibres de Polyamide 6 renforcées de Nanoparticules Organiques ou Minérales* ». **Thèse de Doctorat**, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (France), 2003.

**[VER06]**A.Vermogen., « *Genèse de microstructures et conséquences sur les propriétés mécaniques dans des polymères semi-cristallin renforcés par des charges lamellaires* ». **Thèse de Doctorat**, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (France), 2006.

**[VER03]**L.Véronique., « *Elimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants* ». **Thèse de Doctorat**, Université de Limoges (France), 2003.

**[GUT10]**G.Gutierrez., Castro.,« *Oxidation of nanoreinforced polyolefins*». **Thèse de Doctorat**, L'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris (France), 2010.

- [TAD09] S. TADIER., « *Étude des propriétés physico-chimiques et biologiques de ciments biomédicaux à base de carbonate de calcium : apport du procédé de co-broyage* ». **Thèse de Doctorat**, l'Institut National Polytechnique de Toulouse, (France), **2009**.
- [COL04] V. Collin., « *Etude rhé-optique des mécanismes de dispersion du noir de carbone dans des élastomères* ». **Thèse de Doctorat**, L'école des Mines de Paris, **2004**.
- [FUN06] J. Fu., H.E Naguib., « *Effect of nanoclay on the mechanical properties PMMA/Clay Nanocomposite Foams* ». **Journal of Cellular Plastics**, **2006**.
- [FEL94] D. Feldman., M.A. Lacasse., « *Polymer-filler interaction in polyurethane kraft Lignin polyblends* ». **Journal of Applied Polymer Science**, **1994**, Vol.
- [BOY04] J.F. Boyle., I. Manas-Zloczower, D.L. Feke., « *Hydrodynamic analysis of the mechanisms of agglomerate dispersion* ». **Powder Technology**, **2004**,
- [CHE02] I. Chen, K. Blizard, R. Straff, X. Wang., « *Effect of Filler Size on cell Nucleation during Foaming Processes* ». **Journal of Cellular Plastics**, **2002**.
- [KLE91] D. Klemperer, K.C. Frisch., « *Handbook of polymeric foams and foams technology* ». **Hanser Publisher**, New York, **1991**.
- [NUN00] R.C.R. Nunes, J.L.C. Fonseca., M.R. Pereira., « *Polymer-filler interactions and mechanical properties of a polyurethane elastomer* ». **Polymer Test**, **2000**.
- [MOT02] C.G. Mothé., C.R. Araújo., M.A. Oliveira., M.I. Yoshida., « *Thermal decomposition kinetics of polyurethane-composites with bagasse of sugar cane* ». **J. Therm. Anal. Calorim**, **2002**.
- [MAO10] M. Peng, M. Zhou, Z. Jin, W. Kong, Z. Xu, D. Vadillo., « *Effect of surface modifications of carbon black (CB) on the properties of CB/ polyurethane foams* ». **Journal of Materials Science**, **2010**, Vol 45.

- [CHA02]** J.H. Chang., Y.U .An., « *Nanocomposites of polyurethane with various organoclays: thermo mechanical properties, morphology, and gas permeability*». **Journal of Polymer Science:Part B: PolymerPhysics**, 2002.
- [REZ13]**J. Reza, B. Kangarlou , A. R. Dibazar. , «*Effects of organically modified nanoclay on cellular morphology, tensile properties, and dimensional stability of flexible polyurethane foams*». **Journal of Nanostructure in Chemistry**, 2013.
- [LAT<sup>1</sup>10]**G.K.Latinwo., D.S.Aribike., L.O.Oyekunle., A.A.Susu., K. Kareem., « *Effects of calcium carbonate of different compositions and particle size distribution on the mechanical properties of flexible polyurethane foam* ». **Nature and Science**, 2010.
- [LAT<sup>2</sup> 10]**G.K. Latinwo., D.S.Aribike., A. A Susu., S.A Kareem.,« *Effects of different filler treatments on the morphology and mechanical properties of flexible polyurethane foam composites*» .**Nature and Science**, 2010.
- [SAI03]**F.Saint-Michel, F. Pignon, L. Chazeau, A. Magnin, J.Y Cavallé., « *Stabilité, structure et propriétés mécaniques de mousses polyuréthane chargées*». **Journal of Science**, 2003.
- [OSM04]**M.A Osman., A. Atallah , U.W. Suter., «*Influence of excessive filler coating on the tensile properties of calcium carbonate composites* ». **Polymer**, 2004, 45(4): 1177- 1183.
- [SAB<sup>1</sup> 08]**S.S.A Sabrina.,D.A Souzaa., D.M Araujoa.,C.F Carvalhob.,M. Yoshidaa., « *Physico-chemical analysis of flexible polyurethane foams containing commercial calcium carbonate* » .**MaterialResearch**, 2008.
- [SAB<sup>2</sup> 08]**S.S.A Sabrina., D.A Souzaa., C .F Carvalhob., M.I Yoshidaa., « *Morphological and thermal analyses of flexible polyurethane foams containing commercial calcium carbonate* ». **Material Research**, 2008.

- [LEW98]lewinm., « *Physical and chemical mechanisms of flame retarding of polymers, in: fireretardancy of polymers: the use of intumescence* ». **Royal Society of Chemistry Information Services**, 1998.
- [WIL90]C.A Wilkie ., « *The Design of Flame retardants, In: Fire and Polymers*» . **Gordonl.Nelson. Washington**, dc: American chemical society, 1990.
- [RAV<sup>1</sup> 98]Raveym., I.Keidar ., D.Weile., « *Flexible polyurethane foam. Il fire retardation by tris (1,3-dichloro-2-propyl) phosphate part a. Examination of the vapor phase (the flame)* ». **Journal of Applied**, Polymer. Science, 1998, vol. 68.
- [RAV<sup>2</sup>98]Raveym.,Weile.D.,I. Keidar ., « *Flexible polyurethane foam. Il fire retardation by tris (1,3-dichloro-2-propyl) phosphate part b. examination of the condensed phase (the pyrolysis zone)* ». **journal of applied**. Polymer. Science, 1998, vol. 68.
- [SCH00]A.Schapmanf., B.Youssef ., E.About-Jadet ., « *Ignifugation de polyurethanes. I. Utilisation d'un polyol insaturé modifié par le 1-thioéthyl diéthylphosphonate. European polymer* ». **Journal of Polymer** , 2000.
- [WEI95]D.Weile., W .Zhu., « *Some practical and theoretical aspects of melamine as a flame retardant, in: fire and polymers il : materials and tests for hazard prevention* ». **Gordonl Nelson Washington**, dc: American Chemical Society, 1995.
- [WAN99]S.Wangp., W.Y.Chili W.Y., Chenl.W., « *Thermal degradation behavior and tiammability of polyurethanes blended with poly(bispropoxyphosphazene)* ». **Polymer Degradation and Stability**, 1999, vol. 66.

- [PIN00] A. Pintou., L.Y. Viscontel., J. Gallo., « *Flame retardancy in thermoplastic polyurethane elastomers with mica and aluminium trihydrate* ». **Polymer Degradation and Stability**, 2000, vol. 69.
- [CHR01] Y.H.G. Christopher., J.H. Wang., « *Comparison of the thermal decomposition behavior of a non-fire-retarded and a fire-retarded flexible polyurethane foam with phosphorus and brominated additives* ». **Journal of Cellular Plastics**, 2001.
- [KON08] A. König., U. Fehrenbacher., T. Hirth., E. Kroke., « *Flexible polyurethane foam with the flame-retardant melamine* ». **Journal of Cellular Plastics**, 2008.
- [ONU12] T.U. Onuegbu., E.T. Umoh., E. Iwuchukwu., « *Flame retardant effects on flexible polyurethane foam treated with potassium aluminum sulphate* ». **ARPN Journal of Science and Technology**, 2012.
- [ANN<sup>1</sup>12] A. Wolska., M. Goździkiewicz., J. Ryszkowska., « *Thermal and mechanical behaviour of flexible polyurethane foams modified with graphite and phosphorous fillers* ». **Journal of Materials Science**, 2012.
- [ANN<sup>2</sup>12] A. Wolska., G. Marcin., J. Ryszkowska., « *Influence of graphite and wood-based fillers on the flammability of flexible polyurethane foams* ». **Journal of Materials Science**, 2012.
- [ONU11] T.U. Onuegbu., U.E. Ekpunobi., « *Flame retardant effects on flexible polyurethane foam treated with halogenated paraffin* ». **International Journal of Chemistry Research**, Vol 2, Issue 3, 2011.
- [BOS85] J. Bost., « *Matières plastiques I* ». **Chimie - Application**, Paris : Tec & Doc 2e édition, VOL 1, 1985.
- [CAN09] disponible sur le site web : <http://www.cannonviking.com/minisiti/pagina.asp>, 2009.

[LAA09] disponible sur le site web : <http://www.laaderberg.com/fr/Maxfoam-The-Concept/World-Class-Standard-with-Maxfoam/Cost-efficient.aspx>, 2009.

[SOC<sup>1</sup>12] « Noir de Carbone », disponible sur le site web : <http://www.societe chimique de france.fr/extras/donnees/mine/carbone/texcarb.htm#Noir de carbone>, 2012.

[FRA07]U. Francoi., J.Dimon., « Produits chimiques inorganiques en grands volumes : solides et autres ». **Commission Européenne**, 2007.

[MAN10]P. Manon., S Laura., « Les conséquences de l'utilisation des retardateurs de flammes bromés sur la santé ». **Thèse De Master**, Ecole Des Mines De Douai, 2010.

[SOC<sup>2</sup>12] « Silicone », disponible sur le site web : <http://www.societe chimique de france.fr/extras/Donnees/mine/si/texsi.htm#Silicones>, 2012.

[MIC08]D. Michel., « L'auteur travaille au secteur des minéraux et des métaux de ressources naturelles canada ». **Annuaire des Minéraux du Canada**, 2008.

## ANNEXE

### 1. La densité

#### a. Noir de Carbone

Formule	Poids g	Volume Cm3	Densité Kg/m3				
<b>FNC0</b>	12.71	530.604	23.95				
	12.89	541.059	23.82				
	12.53	525.300	23.85				
	12.37	535.806	23.08				
	12.24	520.200	23.52				
	11.96	535.806	22.54				
<b>Densité moyenne</b>	<b>23.46</b>						
Formule	Poids g	Volume Cm3	Densité Kg/m3	Form ule	Poids g	Volume Cm3	Densité Kg/m3
<b>FNC1</b>	13.35	535.704	24.92	<b>FNC2</b>	14.82	609.960	24.29
	13.80	577.830	23.82		15.26	586.500	26.01
	13.34	541.008	24.65		14.70	520.251	28.26
	13.90	530.400	26.20		13.38	515.100	25.97
	14.27	530.400	26.90		14.6	500.000	29.20
	13.84	520.200	26.60		14.46	490.000	29.50
	14.10	525.402	26.83		14.73	495.000	29.75
	<b>Densité moyenne</b>	<b>25.70</b>			<b>27.54</b>		
Formule	Poids g	Volume Cm3	Densité Kg/m3	Form ule	Poids g	Volume Cm3	Densité Kg/m3
<b>FNC3</b>	16.05	572.220	28.05	<b>FNC4</b>	16.94	551.412	30.72
	16.72	594.048	28.14		20.37	572.220	35.59
	16.35	583.440	28.02		19.42	583.495	33.28
	15.10	566.610	26.65		19.76	588.336	33.58
	18.23	551.412	33.06		17.27	551.412	31.32
	17.72	551.412	32.13		21.47	572.220	37.52
	18.28	551.412	33.15		15.92	546.006	29.15
	18.18	546.006	33.29		15.93	551.412	28.90
<b>Densité moyenne</b>	<b>30.31</b>			<b>32.50</b>			

### b. Carbonate de Calcium

Formule	Poids g	Volume Cm3	Densité Kg/m3	Formule	poids	volume	densité
<b>FCa 0</b>	12.49	500.000	24.98	<b>FCa 1</b>	11.75	451.632	26.01
	12.53	505.000	24.89		11.81	451.632	26.15
	11.72	510.050	22.97		11.53	470.450	24.50
	11.57	499.849	23.14		11.39	470.450	24.21
	11.64	505.000	23.04				
	11.61	510.000	22.76				
<b>Densité moyenne</b>	<b>23.93</b>			<b>25.21</b>			
Formule	Poids g	Volume Cm3	Densité Kg/m3	Formule	poids	volume	densité
<b>FCa 2</b>	15.33	556.920	27.52	<b>FCa 3</b>	14.56	500.000	29.12
	14.05	541.008	25.97		14.42	500.000	28.84
	15.15	567.840	26.68		14.24	494.900	29.06
	16.56	584.325	28.34		15.49	490.000	31.61
	16.69	578.760	28.76		15.61	510.000	30.60
	16.47	556.712	29.58		15.76	504.798	30.62
<b>Densité moyenne</b>	<b>27.74</b>			<b>29.97</b>			
Formule	Poids g	Volume Cm3	Densité Kg/m3	Formule	poids	volume	densité
<b>FCa 4</b>	14.80	500.000	29.72	<b>FCa 5</b>	16.21	494.900	32.75
	14.71	490.000	30.02		16.35	505.000	32.37
	14.91	490.000	30.42		16.41	494.900	33.15
	14.95	490.000	30.51		17.31	520.251	32.95
	16.72	510.000	32.78		17.58	530.452	34.37
	16.63	510.000	32.60		17.72	525.200	33.73
	16.75	525.200	31.89				
<b>Densité moyenne</b>	<b>31.29</b>			<b>33.23</b>			
Formule	Poids g	Volume Cm3	Densité Kg/m3	Formule	poids	volume	densité
<b>FCa 6</b>	18.79	535.200	35.12	<b>FCa 7</b>	19.77	490.000	40.34
	18.11	510.000	35.50		19.24	495.300	38.84

	18.05	515.200	35.03		19.59	465.300	42.10
	18.52	510.050	36.31		18.81	475.200	39.58
	18.46	515.100	35.83		17.66	485.100	36.40
	18.71	515.100	36.32		18.30	505.000	36.31
<b>Densité moyenne</b>	<b>35.68</b>			<b>38.92</b>			

### c. VG Suprême

Formule	Poids g	Volume Cm3	Densité Kg/m3				
<b>FVG0</b>	12.71	530.604	23.95				
	12.89	541.059	23.82				
	12.53	525.300	23.85				
	12.37	535.806	23.08				
	12.24	520.200	23.52				
	11.96	535.806	22.54				
<b>Densité moyenne</b>	<b>23.46</b>						
Tests	Poids g	Volume 10 <sup>3</sup> .cm <sup>3</sup>	Densité g/cm <sup>3</sup>	Tests	poids	volume	densité
<b>FVG1</b>	11.55	490.050	23.56	<b>FVG4</b>	12.81	506.825	25.27
	11.81	494.802	23.86		12.88	501.600	25.67
	11.54	490.000	23.65		12.83	496.375	25.59
	12.28	484.800	25.33		11.22	479.232	23.41
	12.30	485.100	25.35		11.36	493.536	23.14
	12.68	490.000	25.51		10.81	470.016	23.00
<b>Densité moyenne</b>	<b>24.58</b>			<b>24.36</b>			

### d. Retardateur de Flamme

Formule	Poids g	Volume Cm3	Densité Kg/m3	Formule	Poids g	Volume Cm3	Densité Kg/m3
<b>FRF 0</b>	13.14	557,015	23,59	<b>FRF 4</b>	13.77	490.05	28.09
	13.43	581,133	23,11		13.85	534.60	25.90
	13.40	574,614	23,32		13.16	504.50	26.08
	13.68	562,037	24,34		12.55	480.00	26.14

	13.48 13.14	566,386 545,228	23,8 24,1		12.21 12.50	465.30 475.20	26.30 26.30
<b>Densité moyenne</b>	<b>23.71</b>			<b>26.46</b>			
<b>Formule</b>	<b>Poids g</b>	<b>Volume Cm3</b>	<b>Densité Kg/m3</b>	<b>Formule</b>	<b>Poids g</b>	<b>Volume Cm3</b>	<b>Densité Kg/m3</b>
<b>FRF 6</b>	13.25	485.10	27.31	<b>FRF 7</b>	14.35	464.60	30.88
	13.15	470.59	27.94		16.68	550.80	30.28
	13.53	485.10	27.89		14.82	474.70	31.40
	13.60	470.59	28.89		16.45	550.85	29.86
	13.78	485.50	28.38		16.55	571.20	28.97
	13.60	480.25	28.31		16.50	582.56	28.32
<b>Densité moyenne</b>	<b>28.11</b>			<b>30.10</b>			
<b>Formule</b>	<b>Poids g</b>	<b>Volume Cm3</b>	<b>Densité Kg/m3</b>				
<b>FRF 8</b>	12.32	401.85	30.65				
	12.38	401.85	30.80				
	12.69	415.15	30.56				
	14.09	433.15	32.52				
	13.62	437.76	31.11				
	14.05	433.20	32.40				
<b>Densité moyenne</b>	<b>31.34</b>						

**e. substitution silicone X**

<b>Formule</b>	<b>Poids g</b>	<b>Volume Cm3</b>	<b>Densité Kg/m3</b>				
<b>FSS0</b>	12.71	530.604	23.95				
	12.89	541.059	23.82				
	12.53	525.300	23.85				
	12.37	535.806	23.08				
	12.24	520.200	23.52				
	11.96	535.806	22.54				
<b>Densité moyenne</b>	<b>23.46</b>						
<b>Formule</b>	<b>Poids g</b>	<b>Volume Cm3</b>	<b>Densité Kg/m3</b>	<b>Formule</b>	<b>Poids g</b>	<b>Volume Cm3</b>	<b>Densité Kg/m3</b>

FSS1	11.67	530.553	21.99	FSS3	11.11	502.320	22.11
	11.73	530.604	22.10		10.76	491.400	21.89
	11.62	530.553	21.90		11.03	497.536	22.16
	12.51	551.412	22.68		13.03	562.275	23.17
	12.95	567.418	22.82		12.75	551.250	23.12
	12.66	530.452	23.86		12.42	540.750	22.96
<b>Densité moyenne</b>	<b>22.55</b>			<b>22.56</b>			
<b>Formule</b>	<b>Poids g</b>	<b>Volume Cm3</b>	<b>Densité Kg/m3</b>				
FSS4	11.49	515.100	22.30				
	10.85	483.276	22.45				
	11.47	515.100	21.83				
	11.04	504.288	21.89				
	11.54	499.849	23.08				
	11.63	540.956	21.49				
<b>Densité moyenne</b>	<b>22.17</b>						

#### f. Incorporation Silicone X

Formule	Poids g	Volume Cm3	Densité Kg/m3	Formule	Poids g	Volume Cm3	Densité Kg/m3
FIS0	12.71	530.604	23.95	FIS1	13.55	573.600	23.62
	12.89	541.059	23.82		14.00	570.000	24.56
	12.53	525.300	23.85		13.92	595.943	23.35
	12.37	535.806	23.08		13.23	580.251	22.80
	12.24	520.200	23.52		12.91	545.402	23.67
	11.96	535.806	22.54		13.09	575.200	22.75
<b>Densité moyenne</b>	<b>23.46</b>			<b>23.45</b>			
Formule	Poids g	Volume Cm3	Densité Kg/m3	Formule	Poids g	Volume Cm3	Densité Kg/m3
FIS3	11.51	520.200	22.12	FIS5	09.90	451.143	21.94
	11.80	525.200	22.46		10.67	480.249	22.21
	11.83	546.006	21.66		10.02	470.000	21.31
	11.17	484.194	23.06		10.47	465.696	22.48
	10.90	469.246	23.22		10.30	450.000	22.88
	11.13	473.892	23.48		10.53	450.000	23.40
				10.49	455.400	23.0	

<b>Densité moyenne</b>	<b>22.66</b>			<b>22.54</b>
<b>Formule</b>	<b>Poids g</b>	<b>Volume Cm3</b>	<b>Densité Kg/m3</b>	
<b>FIS7</b>	13.00	510.050	25.48	
	12.80	566.610	22.59	
	13.25	572.165	23.15	
	12.13	520.150	23.16	
	11.67	510.050	22.88	
	12.38	530.604	23.33	
<b>Densité moyenne</b>	<b>23.43</b>			

## 2. Test de déformation rémanente

### 2.1. Effet de Noir de Carbone

Formule	H0 cm	H1 cm	%	Valeur moyenne%	Formule	H0 cm	H1 cm	%	Valeur moyenne%
<b>FNC0</b>	5,1	4,7	7,84	7,92	<b>FNC1</b>	5	4,6	8,00	8,90
	5	4,6	8,00			5,1	4,6	9,80	
<b>FNC2</b>	5,3	4,7	11,32	9,74	<b>FNC3</b>	5,3	4,8	9,43	12,26
	4,9	4,5	8,16			5,3	4,5	15,09	
<b>FNC4</b>	5,2	4,6	11,54	13,32					
	5,3	4,5	15,09						

### 2.2. Effet de Carbonate de Calcium

Formule	H0 cm	H1 cm	%	Valeur moyenne %	Formule	H0 cm	H1 cm	%	Valeur moyenne%
<b>Fca0</b>	5,1	4,7	7,84	7,84	<b>FCa1</b>	5,1	4,8	5,88	6,00
	5,1	4,7	7,84			4,9	4,6	6,12	
<b>Fca2</b>	5,3	5	5,66	5,66	<b>FCa3</b>	5	4,7	6,00	5,00
	5,3	5	5,66			5	4,8	4,00	
<b>FCa4</b>	5	4,7	6,00	5,94	<b>FCa5</b>	5,2	4,9	5,77	5,71
	5,1	4,8	5,88			5,3	5	5,66	
<b>FCa6</b>	5,2	4,9	5,77	5,88	<b>FCa7</b>	5,2	4,8	7,69	8,01
	5	4,7	6,00			4,8	4,4	8,33	

### 2.3. Effet de VG Suprême

Formule	H0 cm	H1 cm	%	Valeur moyenne%	Formule	H0 cm	H1 cm	%	Valeur moyenne%
FVG0	5,1	4,7	7,84	8,82	FVG1	5	3	40,00	39,00
	5,1	4,6	9,80			5	3,1	38,00	
FVG4	5,6	3	46,43	45,94					
	5,5	3	45,45						

### 2.4. Effet de Retardateur de Flamme

Formule	H0 cm	H1 cm	%	Valeur moyenne%	Formule	H0 cm	H1 cm	%	Valeur moyenne%
FRF0	5	4,7	6,00	8,77	FRF4	4,9	4,2	14,29	14,14
	5,2	4,6	11,54			5	4,3	14,00	
FRF6	4,9	3,9	20,41	20,20	FRF7	5,3	4	24,53	23,58
	5	4	20,00			5,3	4,1	22,64	
FRF8	4,8	3,6	25,00	25,27					
	4,7	3,5	25,53						

### 2.5. Effet de Substitution Silicone X

Formule	H0 cm	H1 cm	%	Valeur moyenne%	Formule	H0 cm	H1 cm	%	Valeur moyenne%
FSS0	5	4,7	6,00	7,00	FSS1	5,1	3	41,18	39,59
	5	4,6	8,00			5	3,1	38,00	
FSS3	5	3	40,00	41,00	FSS4	5	3	40,00	42,12
	5	2,9	42,00			5,2	2,9	44,23	

### 2.6. Effet d'Incorporation Silicone X

Formule	H0 cm	H1 cm	%	Valeur moyenne%	Formule	H0 cm	H1 cm	%	Valeur moyenne%
FIS0	5,1	4,7	7,84	8,73	FIS1	5,6	4,9	12,50	12,61
	5,2	4,7	9,62			5,5	4,8	12,73	
FIS3	5,5	3	45,45	43,88	FIS5	5	3	40,00	40,59
	5,2	3	42,31			5,1	3	41,18	
FIS7	5	4,5	10,00	9,90					
	5,1	4,6	9,80						

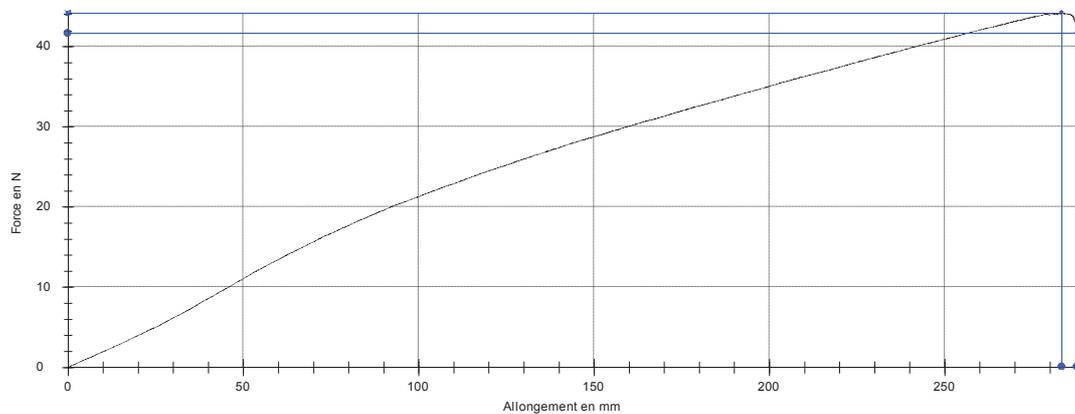
### 3. Test de traction

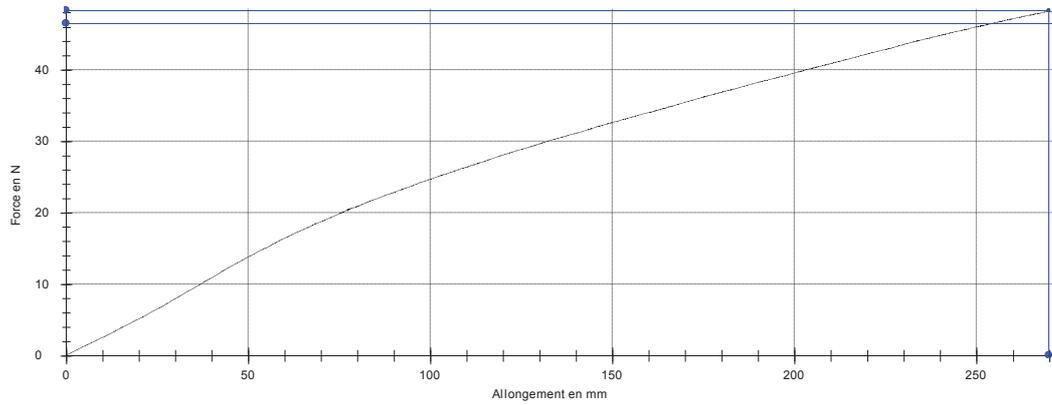
#### 3.1 Effet de Noir de Carbone

FORMULES	FNC0	FNC1	FNC2	FNC3	FNC4
Résistance à la Traction Mpa	0,0743	0,0711	0,0542	0,0355	0,0410
Résistance à la Traction Mpa	0,0587	0,0479	0,0562	0,0645	0,0632
Résistance à la Traction Moyenne Mpa	0,0665	0,0595	0,0552	0,0500	0,0521

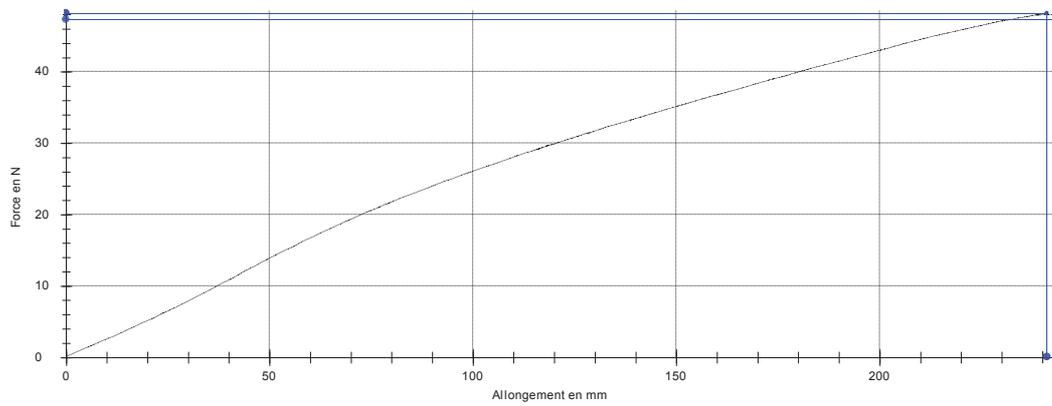
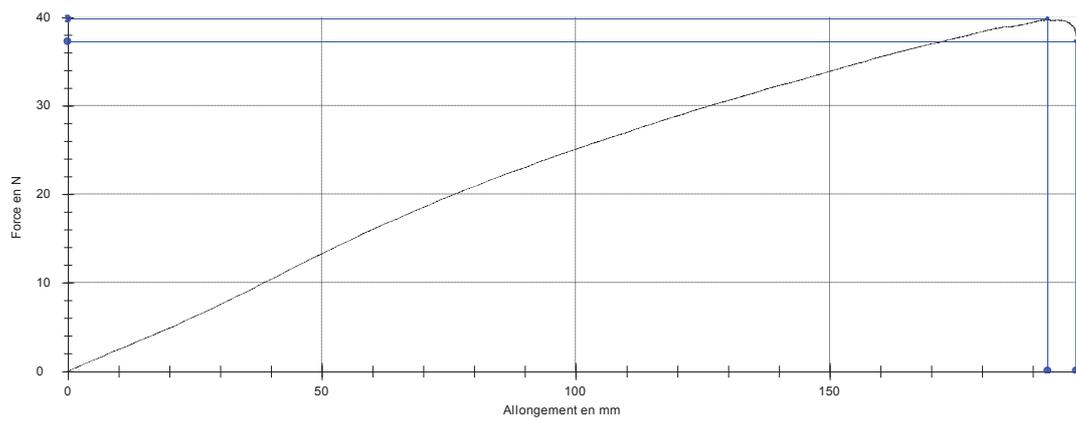
FORMULES	FNC0	FNC1	FNC2	FNC3	FNC4
Allongement à la Rupture %	209,30	187,50	157,40	101,60	95,70
Allongement à la Rupture %	233,50	117,90	109,40	98,40	105,30
Allongement à la Rupture Moyenne %	221,40	152,70	133,40	100,00	100,50

#### Graphique de courbe : FNC0

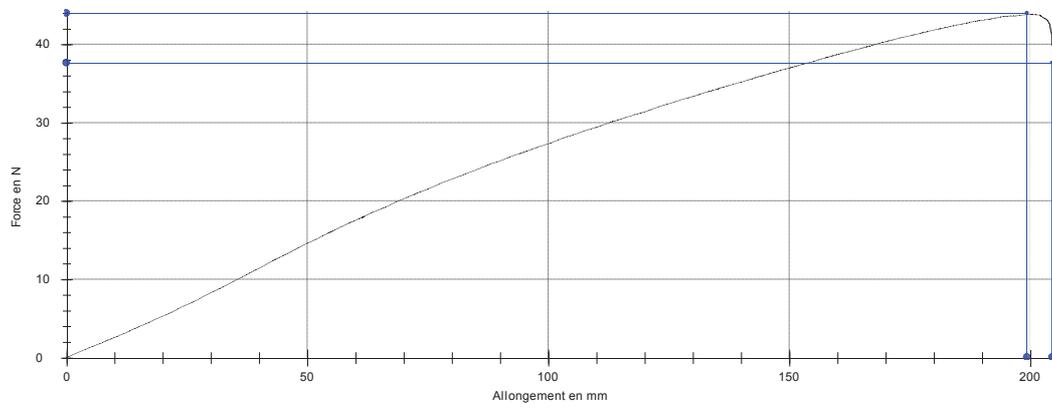
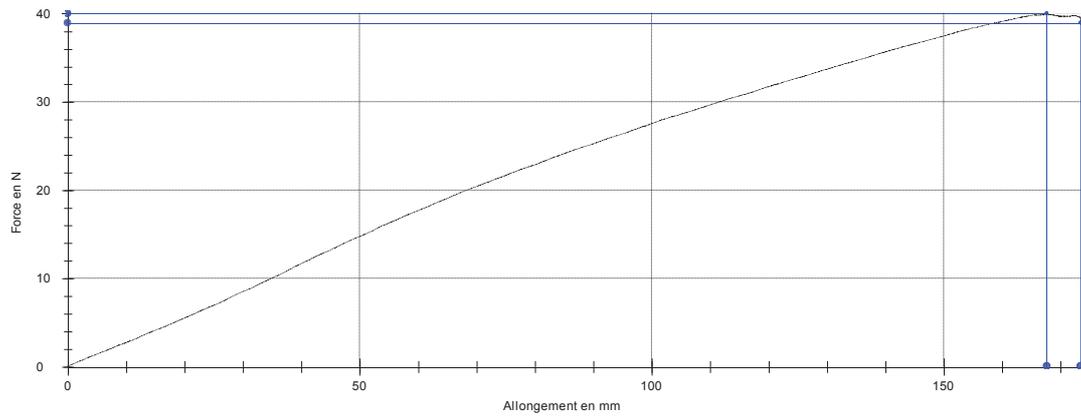




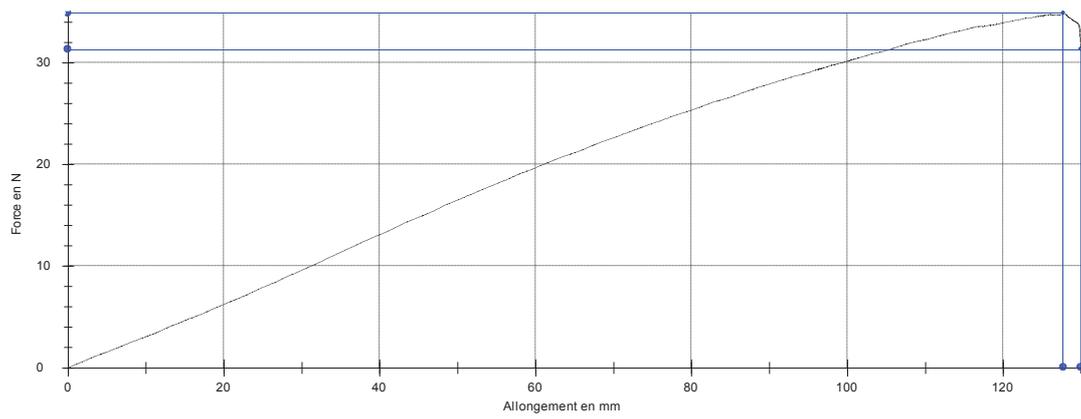
**Graphique de courbe :FNC1**

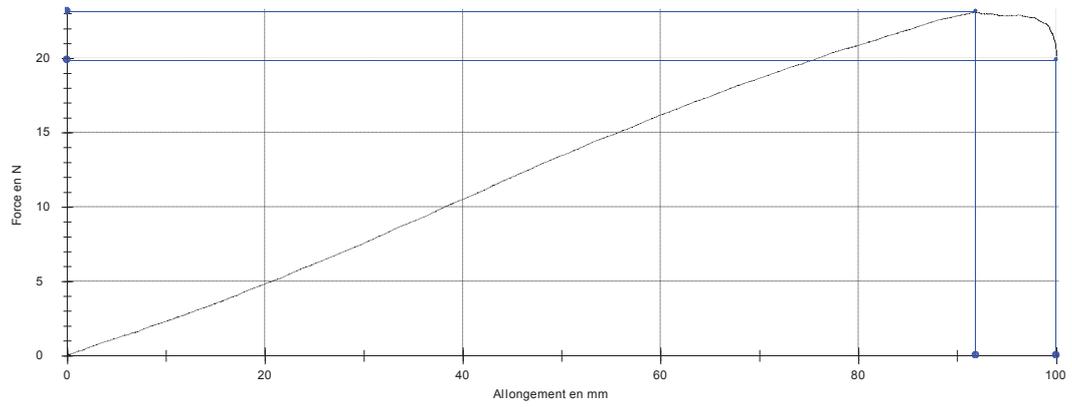


**Graphique de courbe :FNC2**

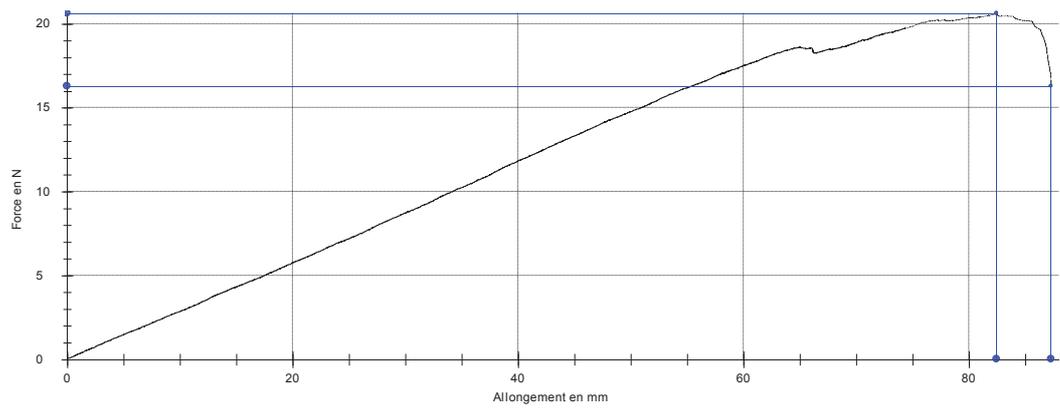
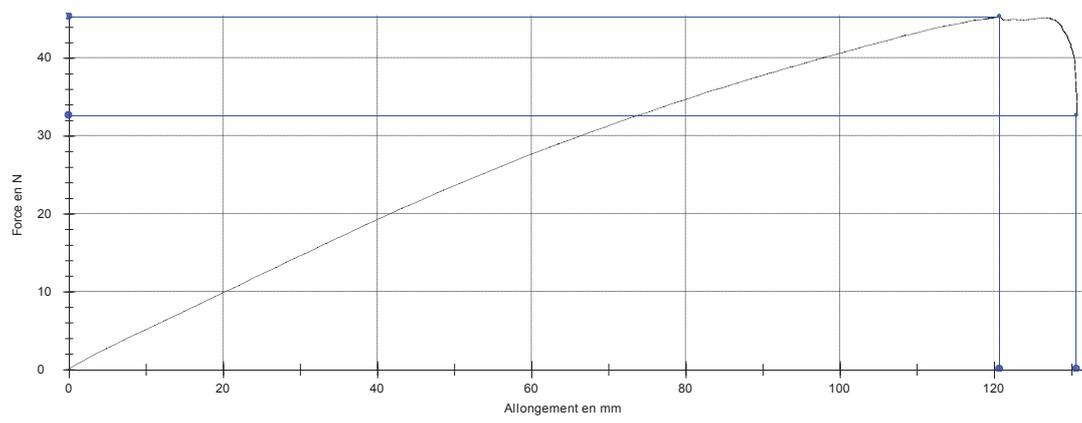


### Graphique de courbe :FNC3





**Graphique de courbe : FNC4**

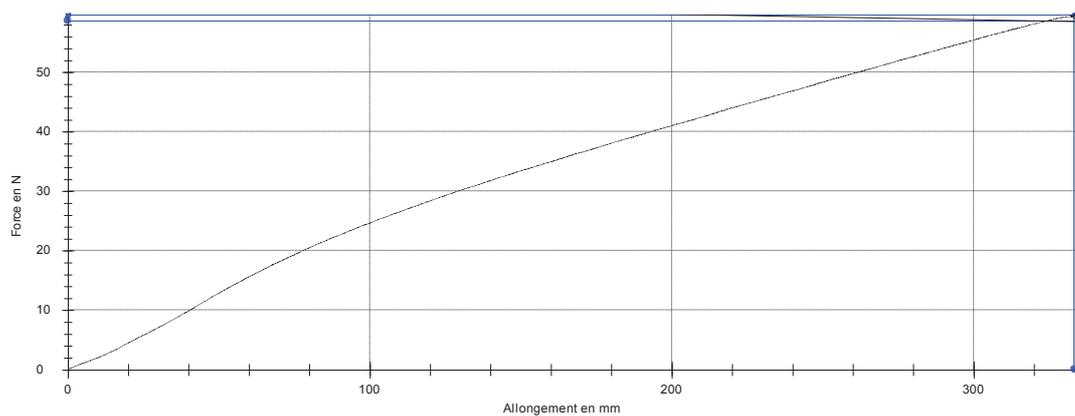


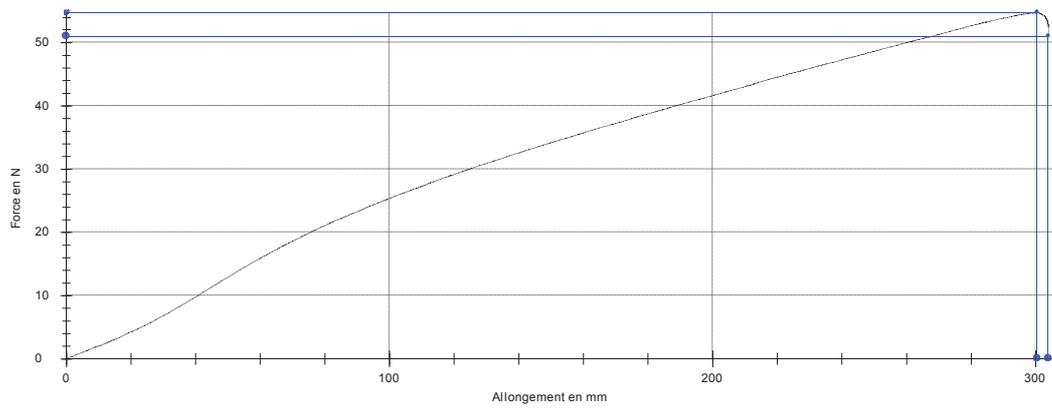
## 2 .Effet de Carbonate de Calcium

FORMULES	FCa0	FCa1	FCa2	FCa3	FCa4	FCa5	FCa6	FCa7
Résistance à la Traction Mpa	0,0815	0,0632	0,0627	0,0634	0,0755	0,0641	0,0524	0,0537
Résistance à la Traction Mpa	0,0919	0,0808	0,0629	0,0818	0,0579	0,0527	0,0502	0,0703
Résistance à la Traction Moyenne Mpa	0,0867	0,0720	0,0628	0,0726	0,0667	0,0584	0,0513	0,0620

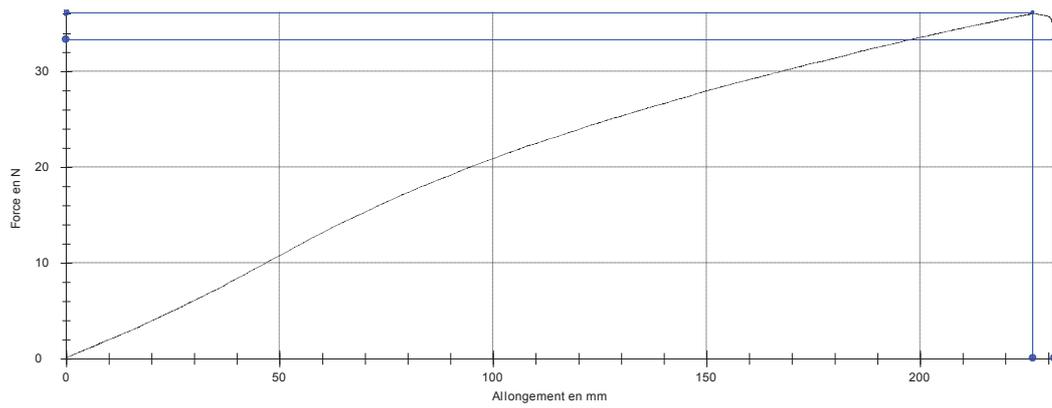
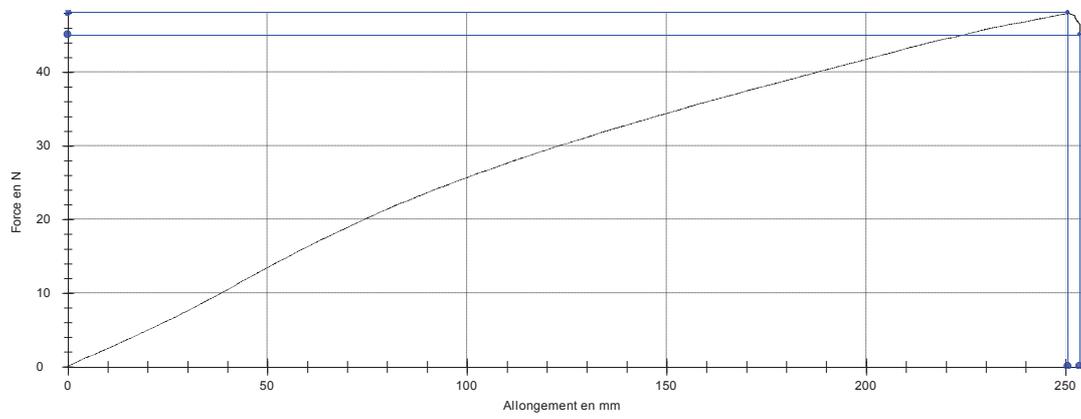
FORMULES	FCa0	FCa1	FCa2	FCa3	FCa4	FCa5	FCa6	FCa7
Allongement à la Rupture %	233,87	187	177,7	101	141,7	108,3	103,9	80,2
Allongement à la Rupture %	281,13	203,00	174,70	220,80	132,50	102,70	73,50	85,20
Allongement à la Rupture Moyenne %	257,50	195,00	176,20	160,90	137,10	105,50	88,70	82,70

Graphique de Courbe : FCa0

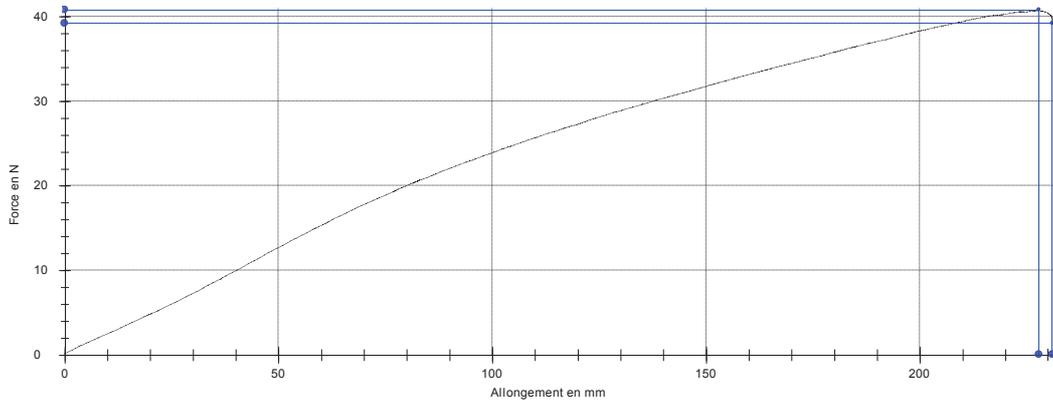
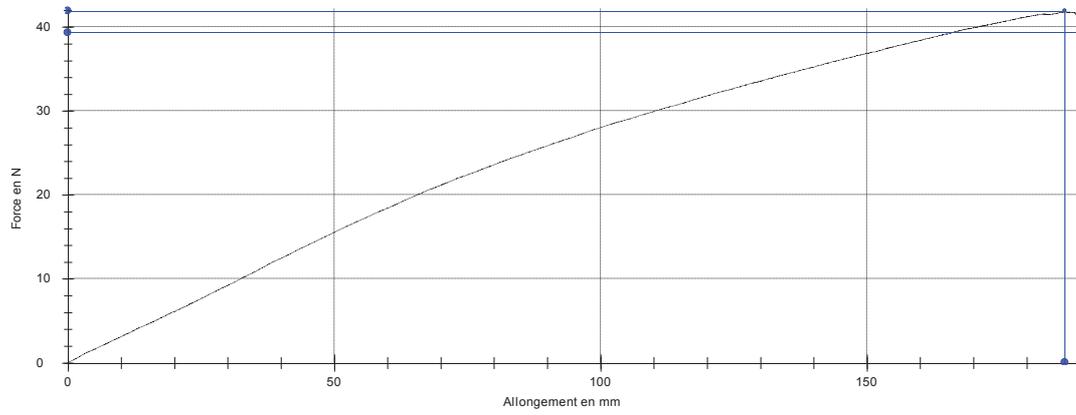




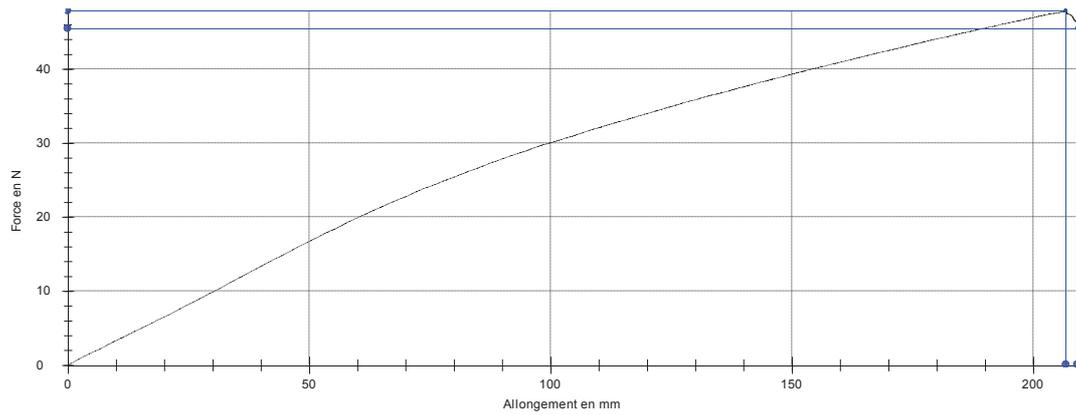
### Graphique de Courbe : FCa1

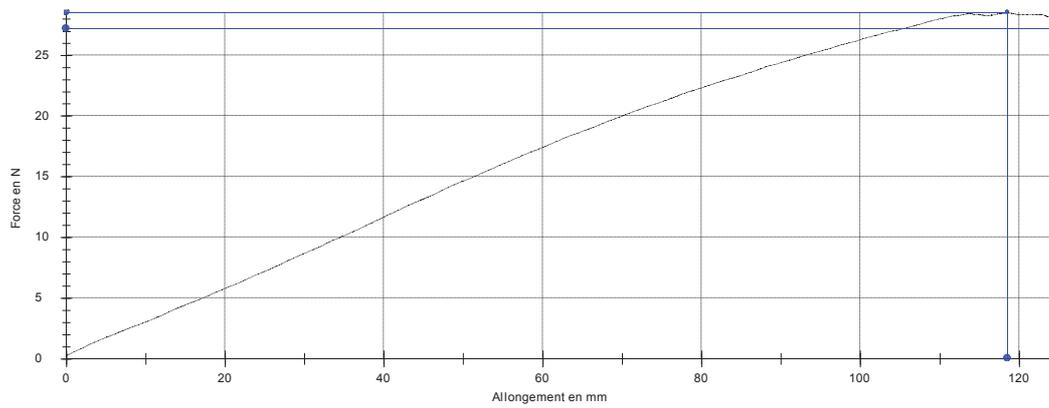


### Graphique de Courbe : FCa2

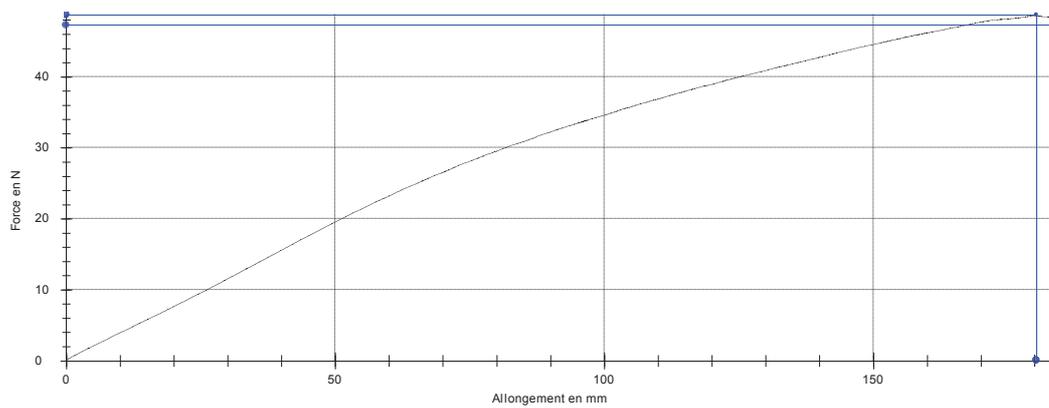
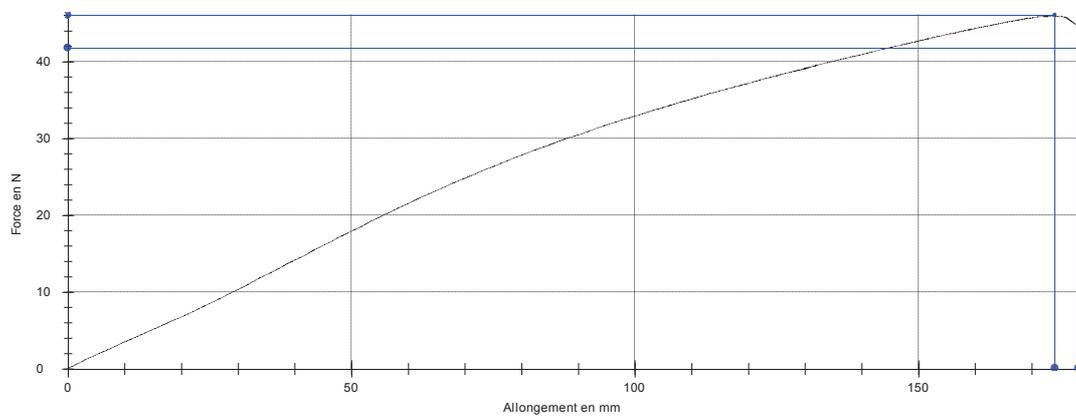


### Graphique de Courbe : FCa3

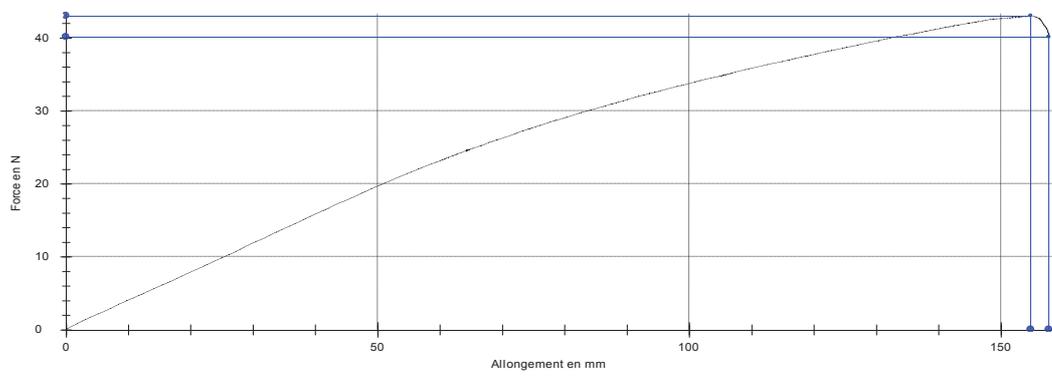
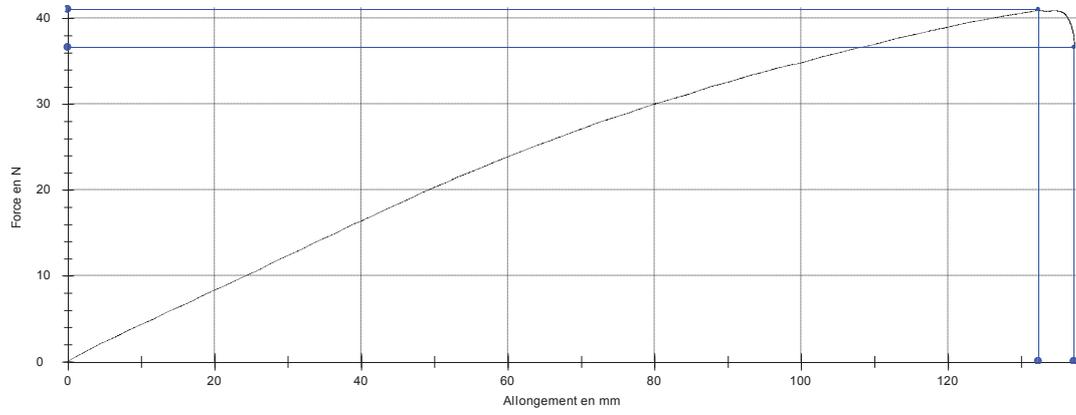




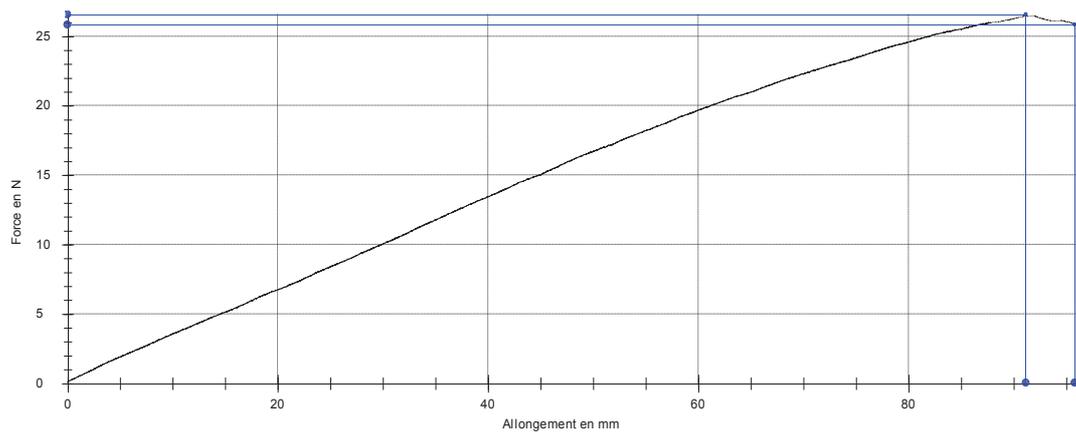
**Graphique de Courbe :FCa4**

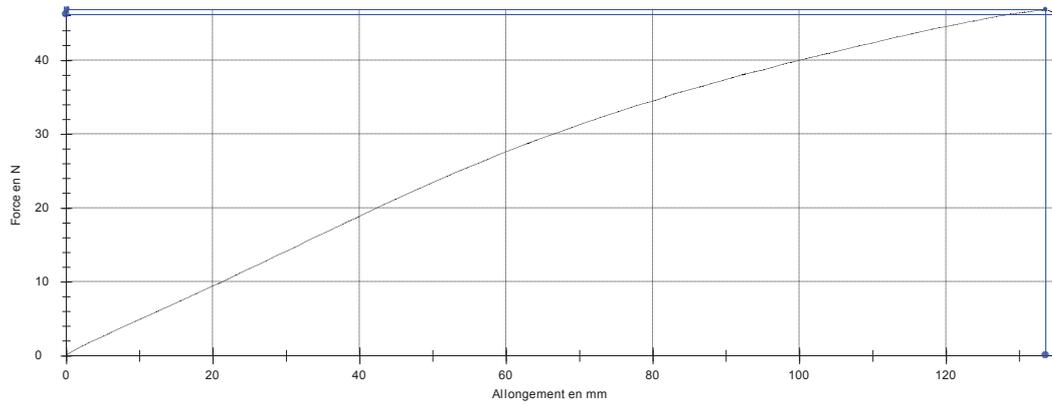


### Graphique de Courbe :FCa5

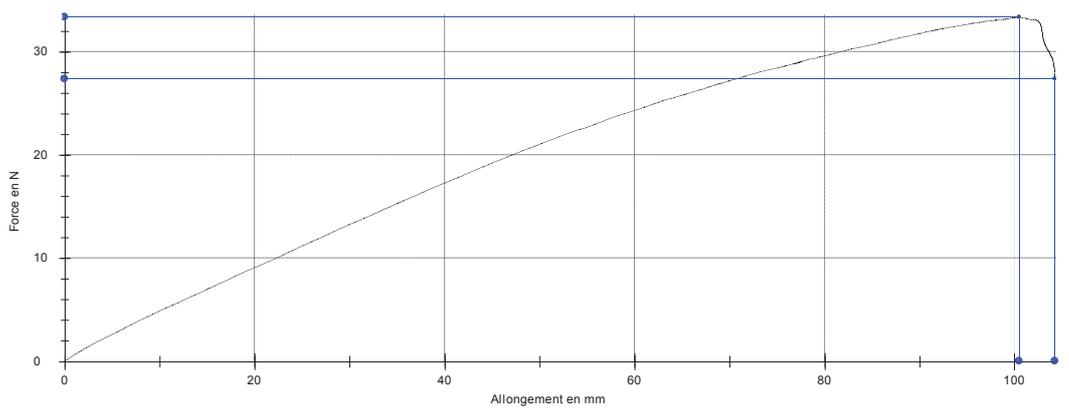
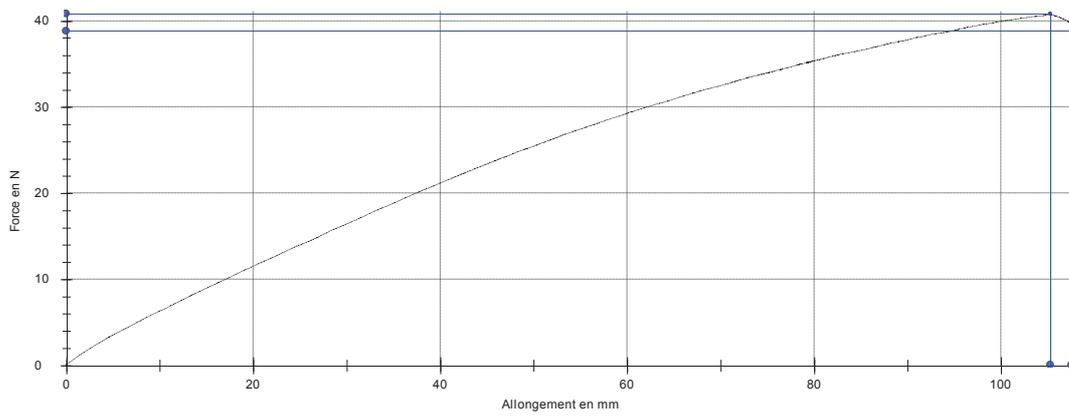


### Graphique de Courbe :FCa6





**Graphique de Courbe :FCa7**

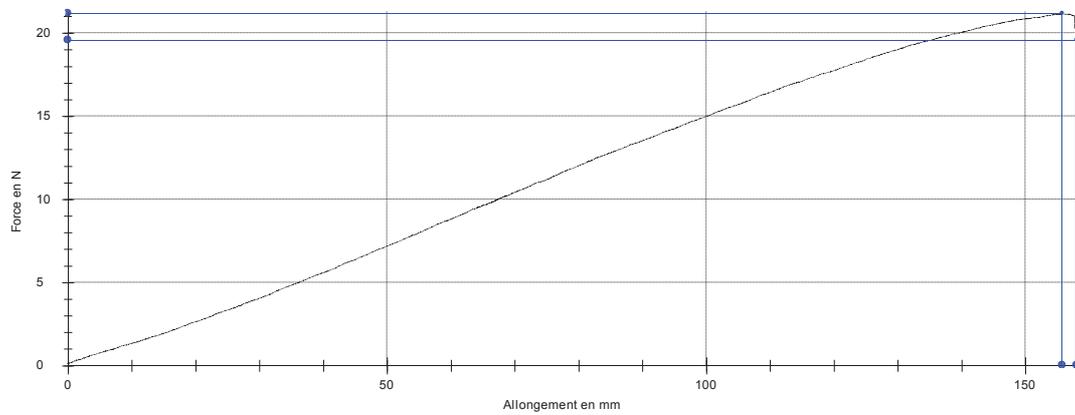


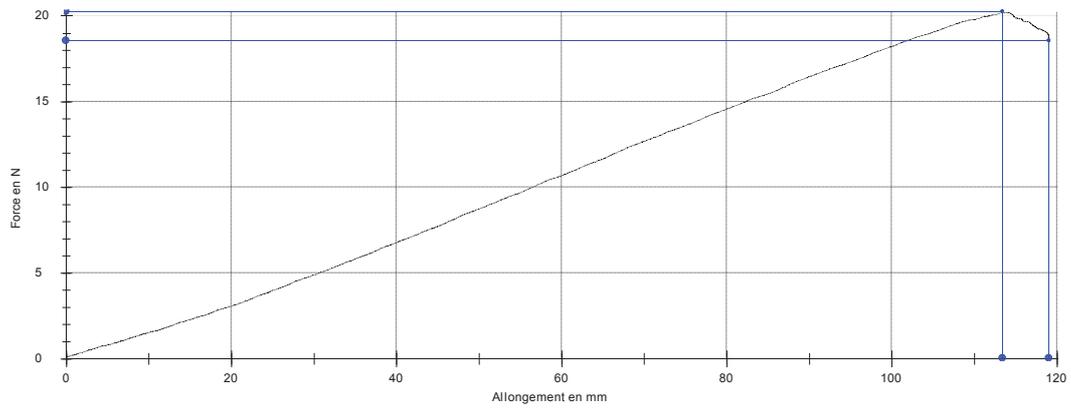
### 3.3. Effet de VG SUPREME

FORMULES	FVG0	FVG1	FVG4
Résistance à la Traction Mpa	0,0689	0,0296	0,0305
Résistance à la Traction Mpa	0,0755	0,0370	0,0325
Résistance à la Traction Moyenne Mpa	0,0722	0,0333	0,0315

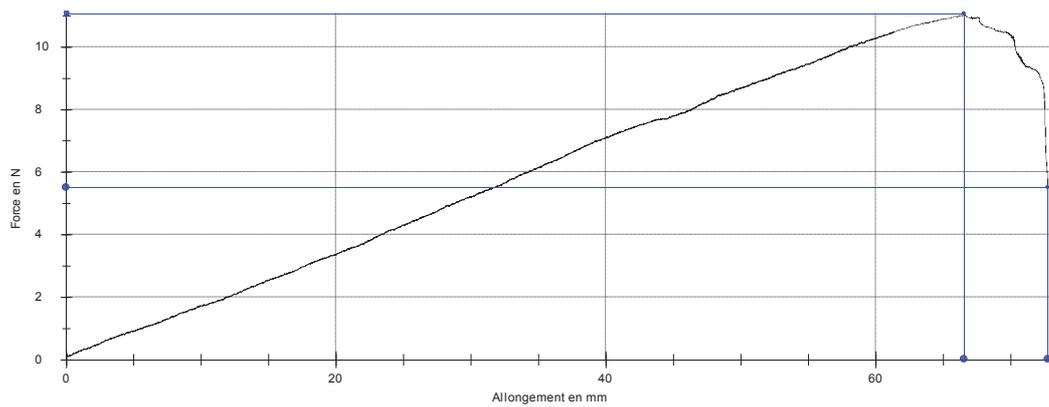
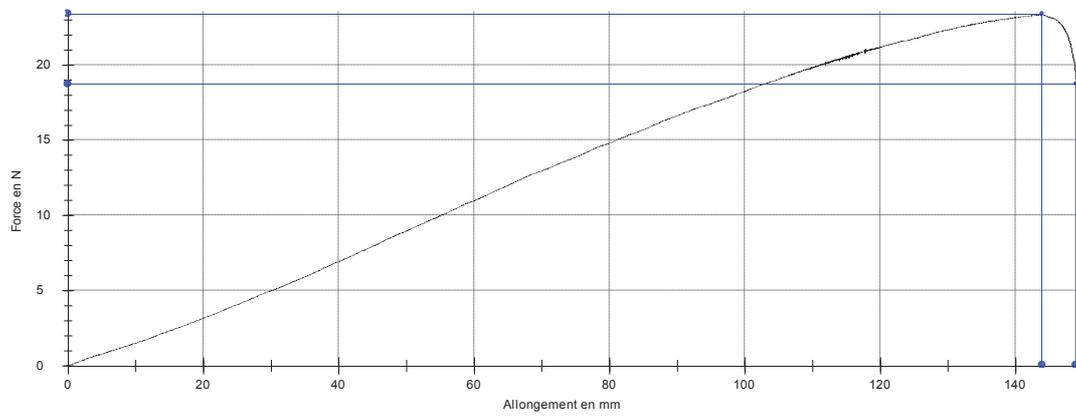
FORMULES	FVG0	FVG1	FVG4
Allongement à la Rupture %	213,90	106,1	97,6
Allongement à la Rupture %	196,10	136,90	131,40
Allongement à la Rupture Moyenne %	205,00	121,5	114,5

#### Graphique de courbe : FVG1





### Graphique de courbe : FVG2

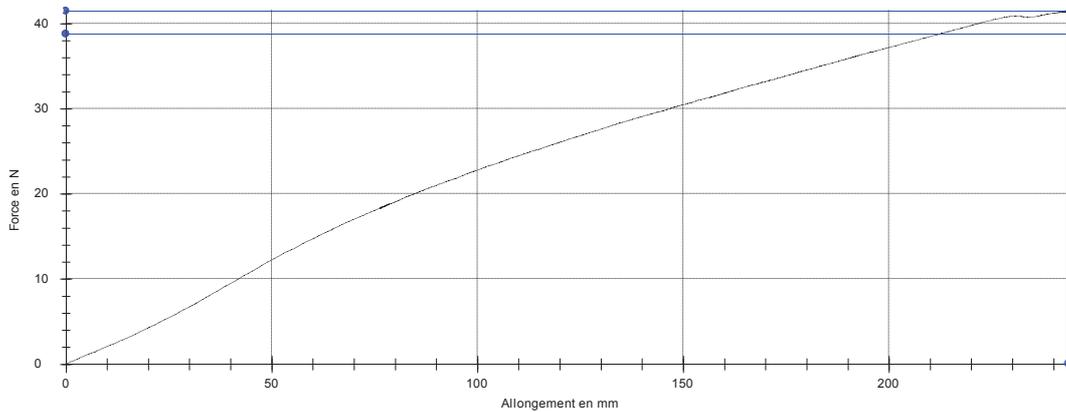


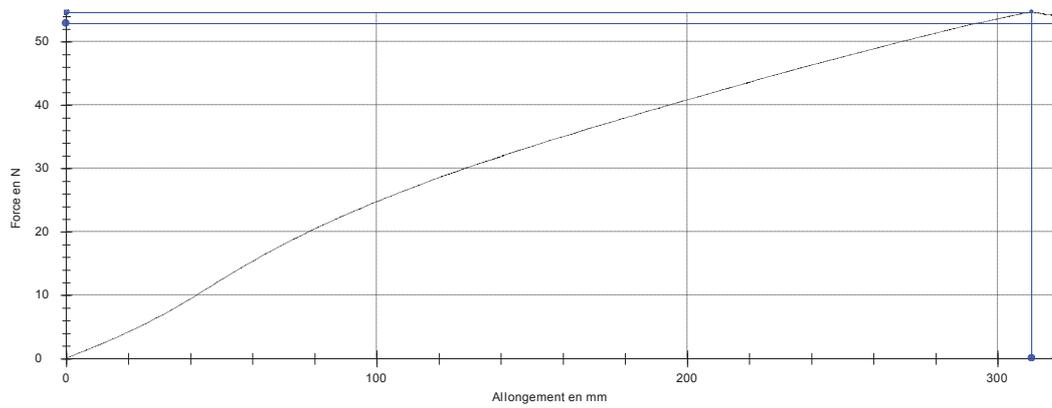
### 3.4. Effet de Retardateur de flamme

FORMULES	FRF0	FRF4	FRF6	FRF7	FRF8
Résistance à la Traction Mpa	0,0844	0,0627	0,0554	0,0437	0,0387
Résistance à la Traction Mpa	0,0588	0,0663	0,0558	0,0659	0,0453
Résistance à la Traction Moyenne Mpa	0,0716	0,0645	0,0556	0,0548	0,0420

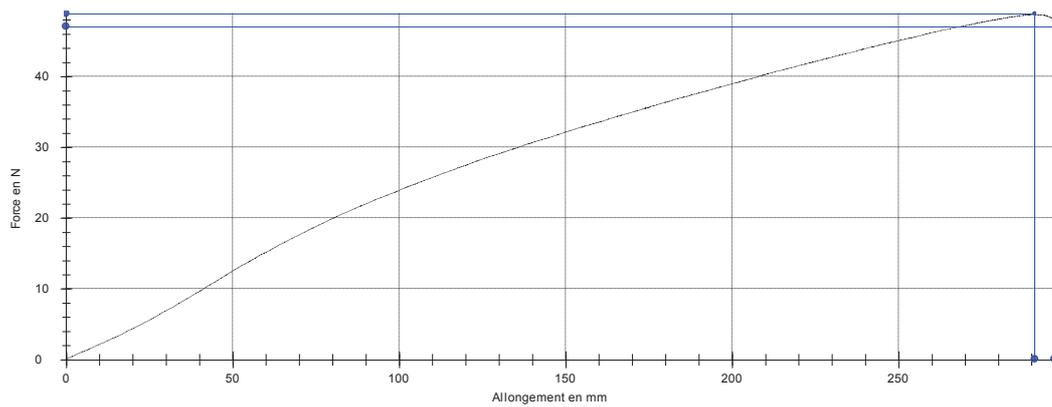
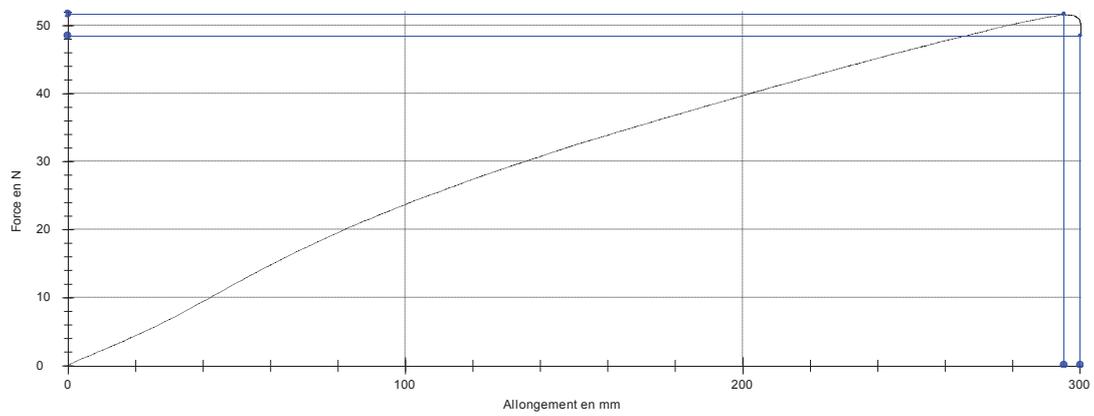
FORMULES	FRF0	FRF4	FRF6	FRF7	FRF8
Allongement à la Rupture %	245,3	228,40	199,8	200	194,4
Allongement à la Rupture %	156,70	227,60	238,80	210,00	214,60
Allongement à la Rupture Moyenne %	201	228,00	219,3	205	204,5

Graphique de courbe :FRF0

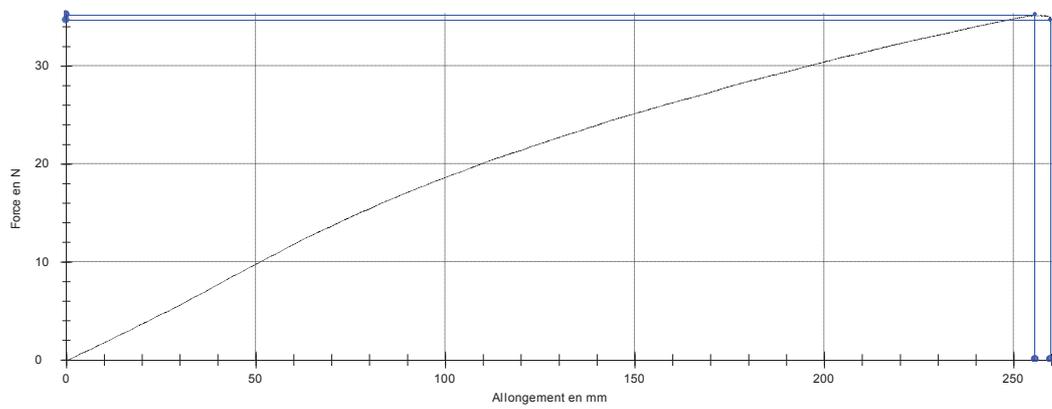
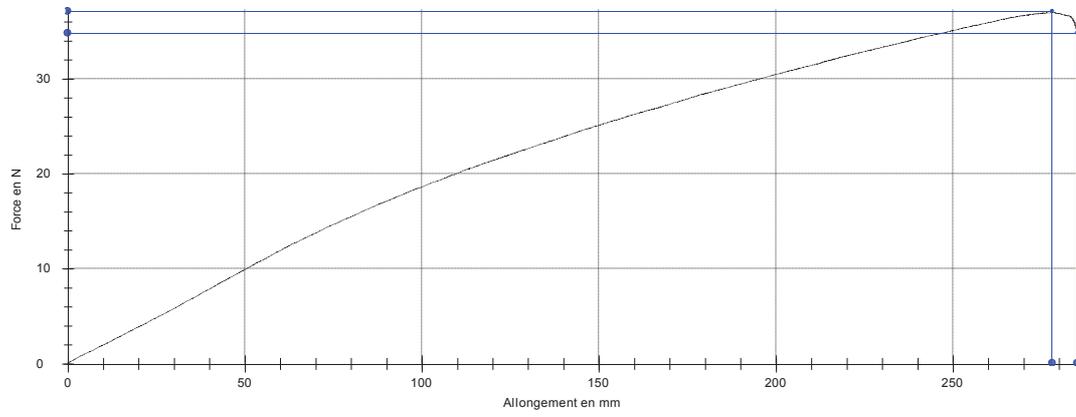




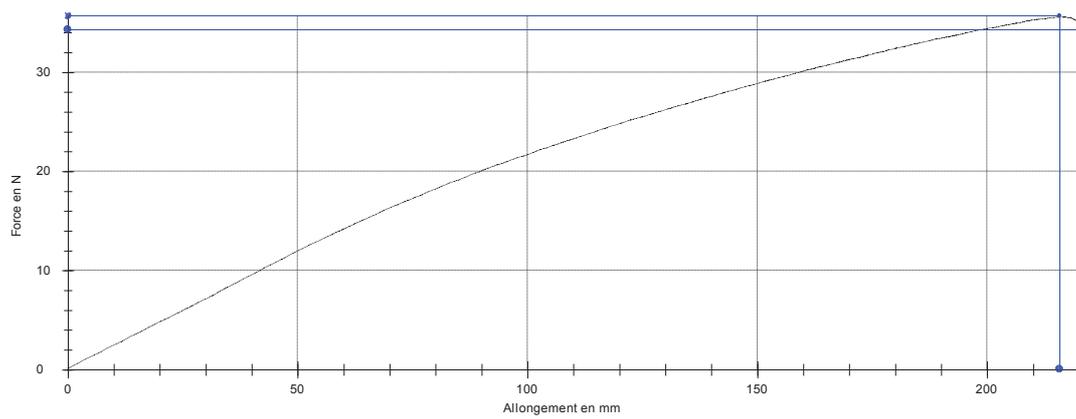
**Graphique de courbe :FRF4**

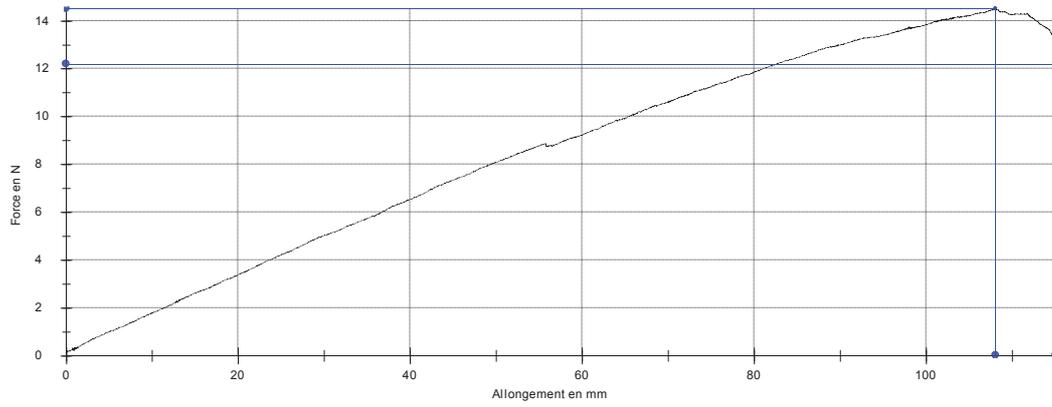


### Graphique de courbe :FRF6

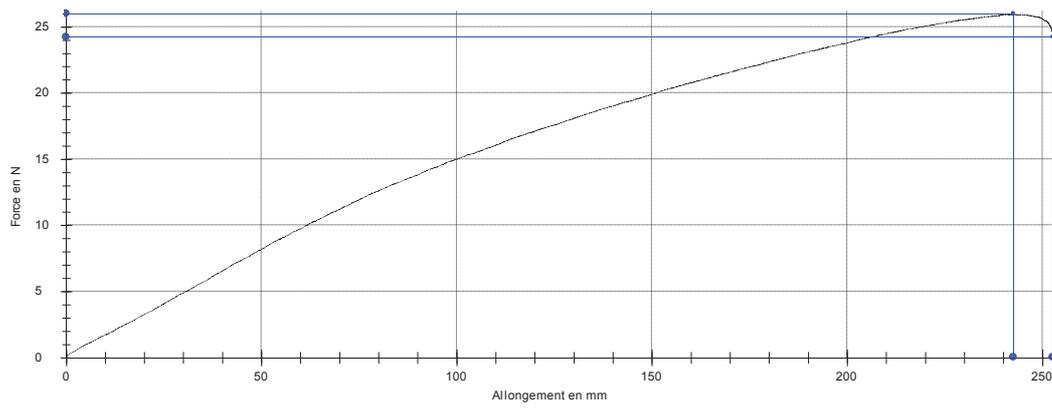
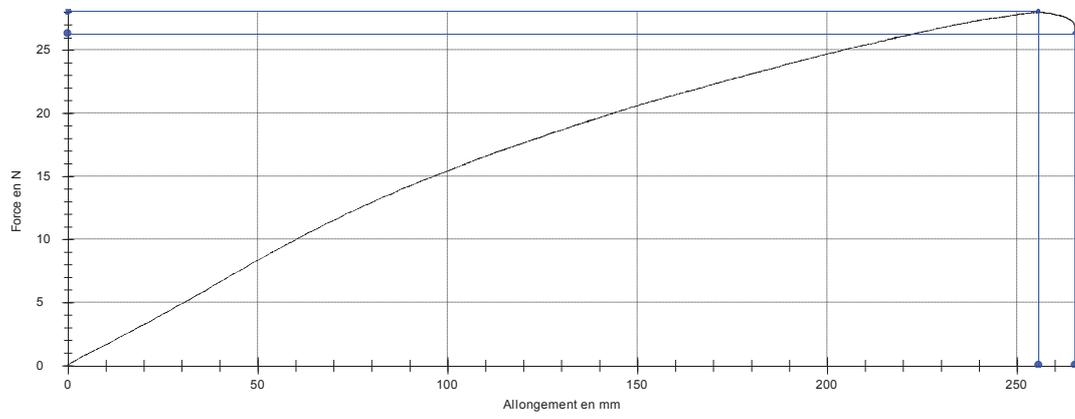


### Graphique de courbe :FRF7





### Graphique de courbe :FRF8

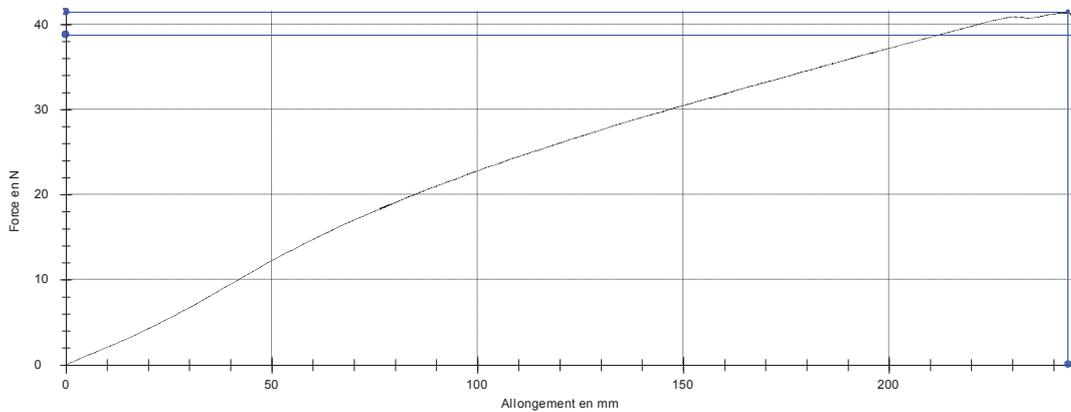


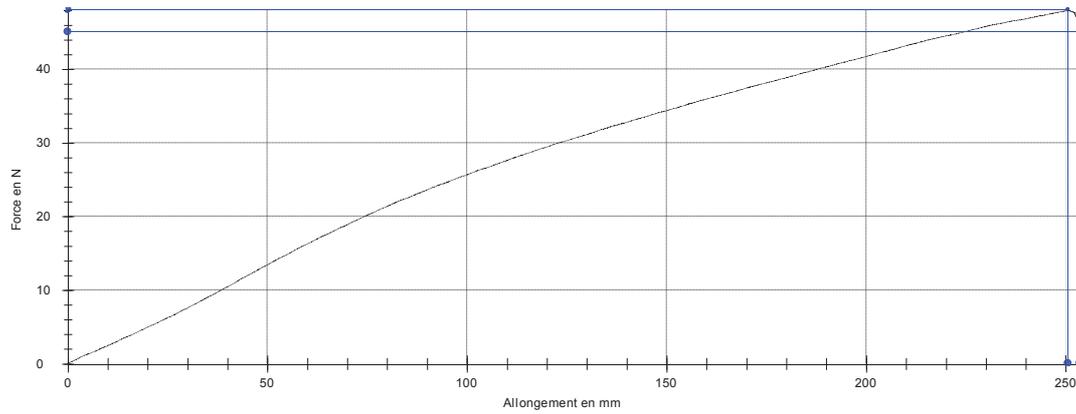
### 3.5. Effet de Substitution de Silicone X

FORMULES	FSS0	FSS1	FSS3	FSS4
Résistance à la Traction Mpa	0,0761	0,0362	0,0359	0,0522
Résistance à la Traction Mpa	0,0635	0,0610	0,0661	0,0528
Résistance à la Traction Moyenne Mpa	0,0698	0,0486	0,0510	0,0525

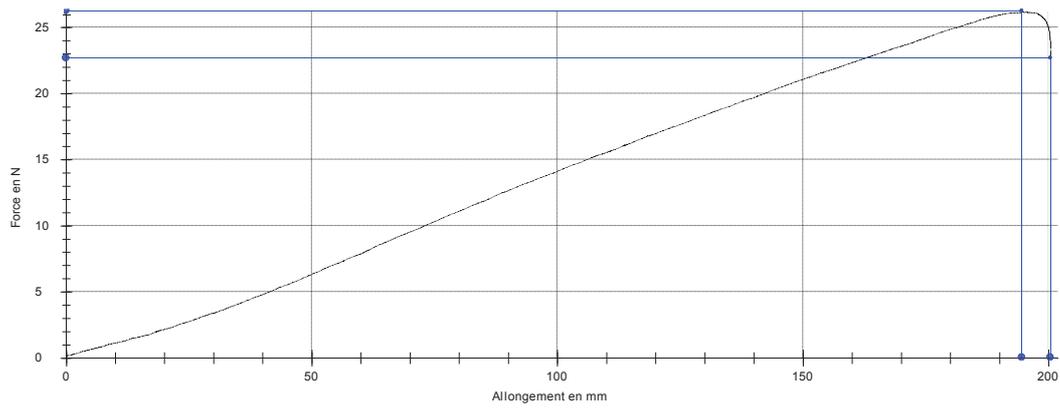
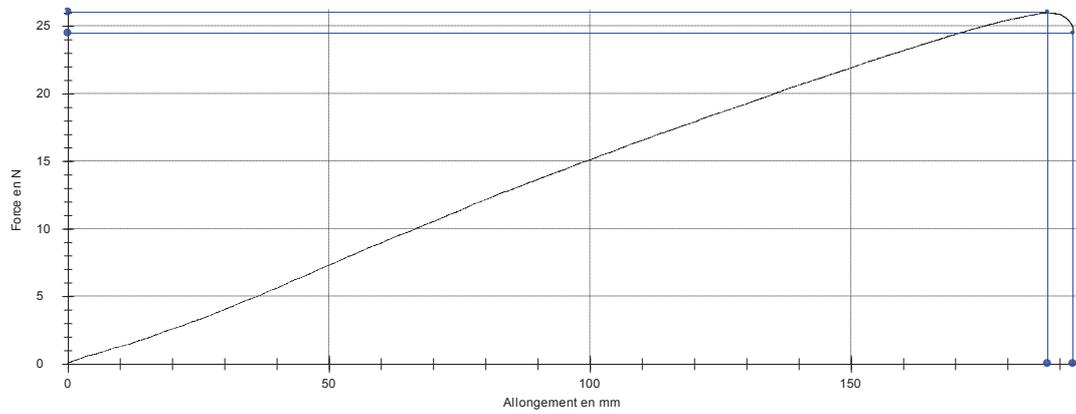
FORMULES	FSS0	FSS1	FSS3	FSS4
Allongement à la Rupture %	198,40	154,20	111,60	188,50
Allongement à la Rupture %	223,60	165,80	158,40	187,50
Allongement à la Rupture Moyenne %	211,00	160,00	135,00	188,00

#### Graphique de courbe :FSS0

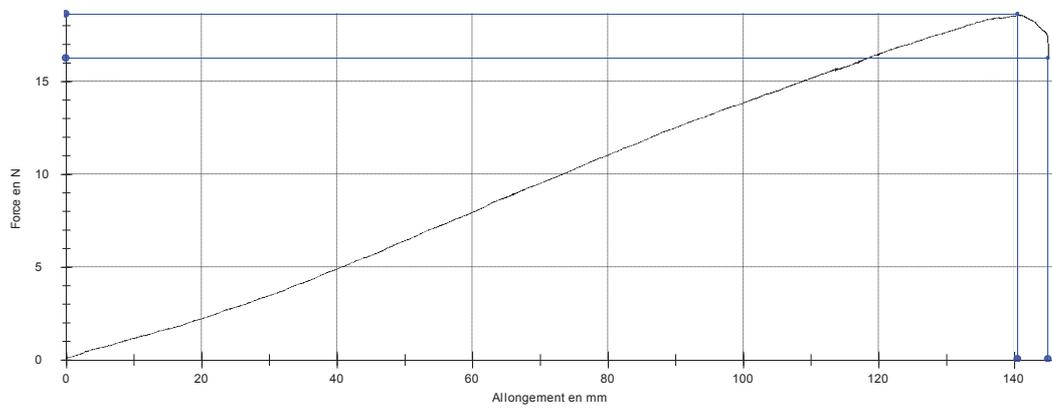
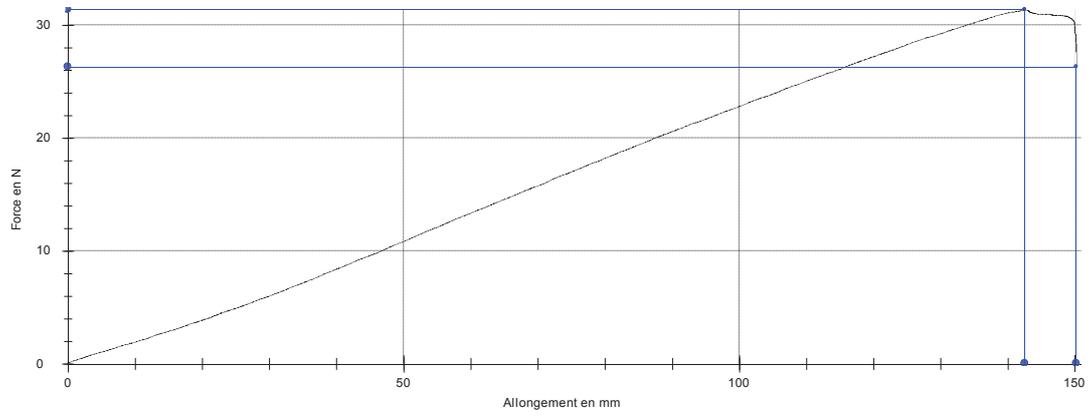




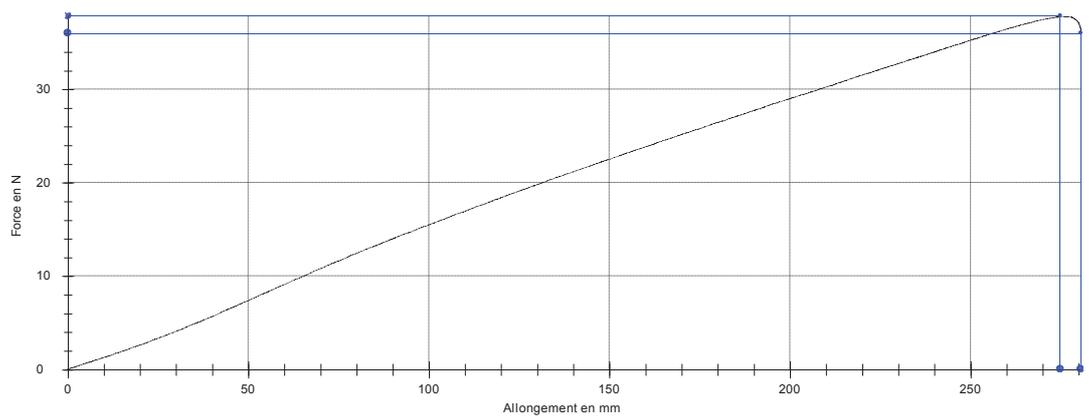
### Graphique de courbe :FSS1

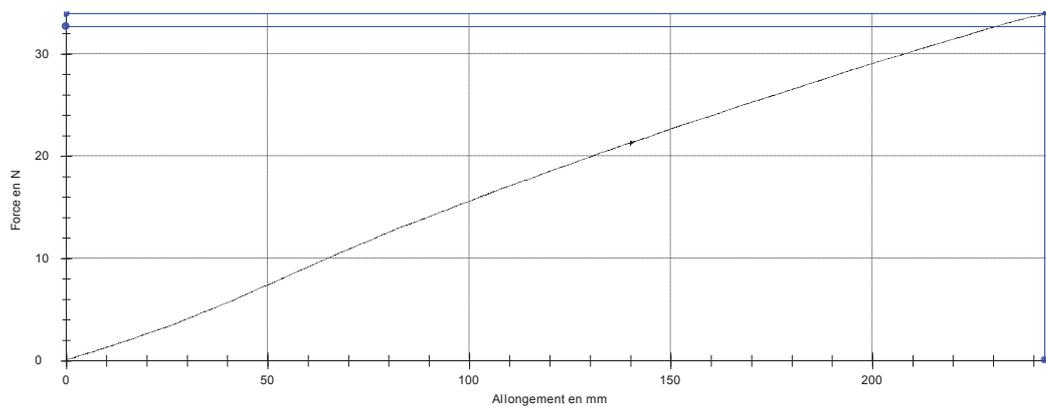


### Graphique de courbe : FSS3



### Graphique de courbe : FSS4



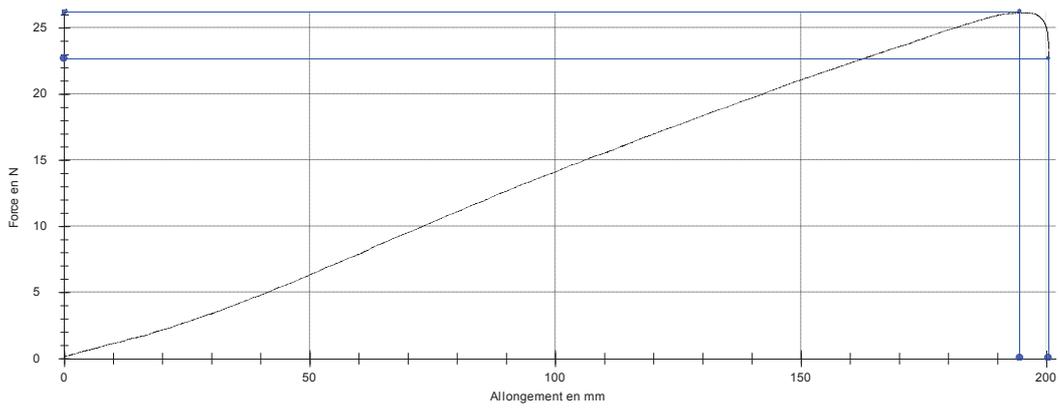
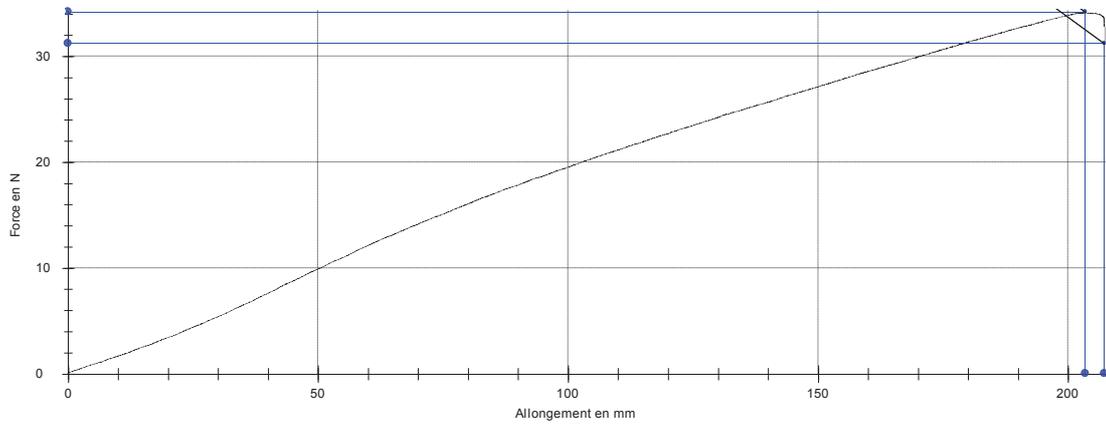


### 3.6. Effet d'Incorporation de Silicone

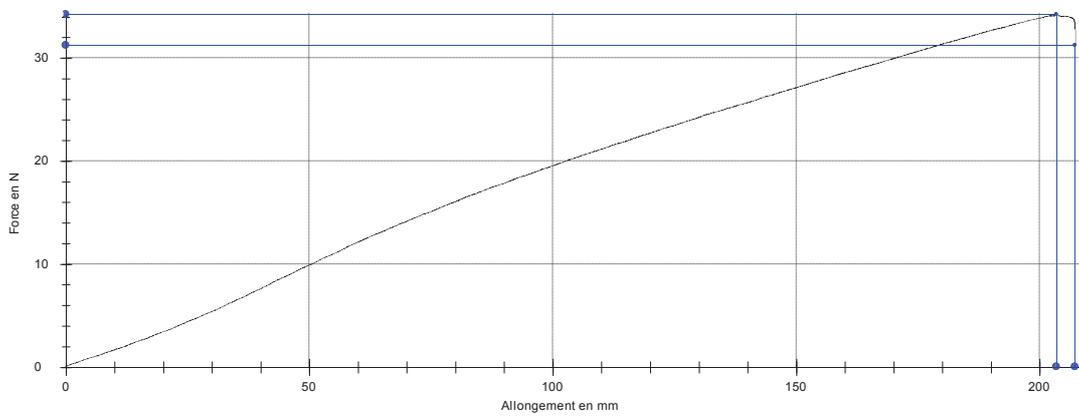
FORMULES	FIS0	FIS1	FIS3	FIS5	FIS7
Résistance à la Traction Mpa	0,0627	0,0537	0,0314	0,0295	0,0735
Résistance à la Traction Mpa	0,0769	0,0461	0,0340	0,0165	0,0905
Résistance à la Traction Moyenne Mpa	0,0698	0,0499	0,0327	0,0230	0,0820

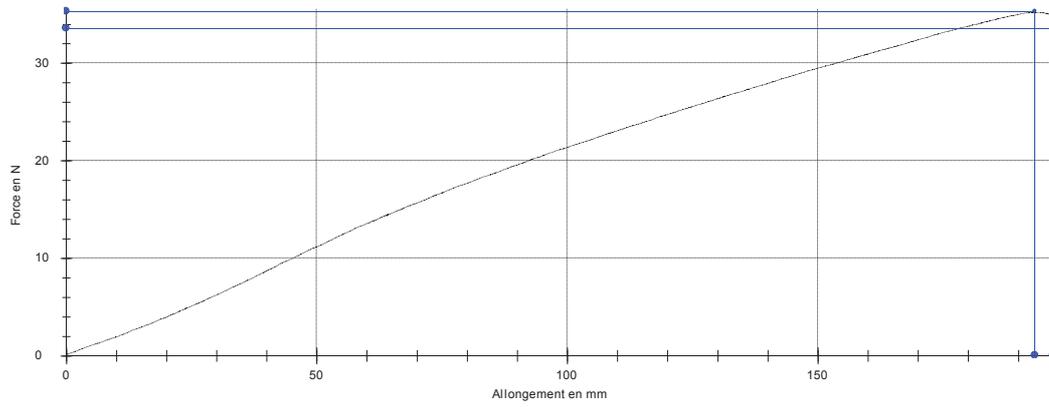
FORMULES	FIS0	FIS1	FIS3	FIS5	FIS7
Allongement à la Rupture %	191,80	151,50	132,90	121,40	227,80
Allongement à la Rupture %	230,20	167,30	142,30	85,20	243,00
Allongement à la Rupture Moyenne %	211,00	159,40	137,60	103,30	235,40

### Graphique de courbe: FIS0

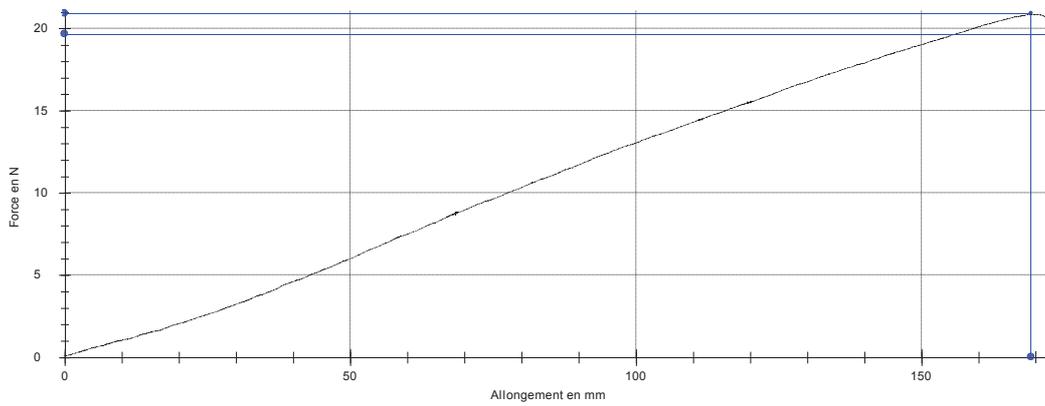
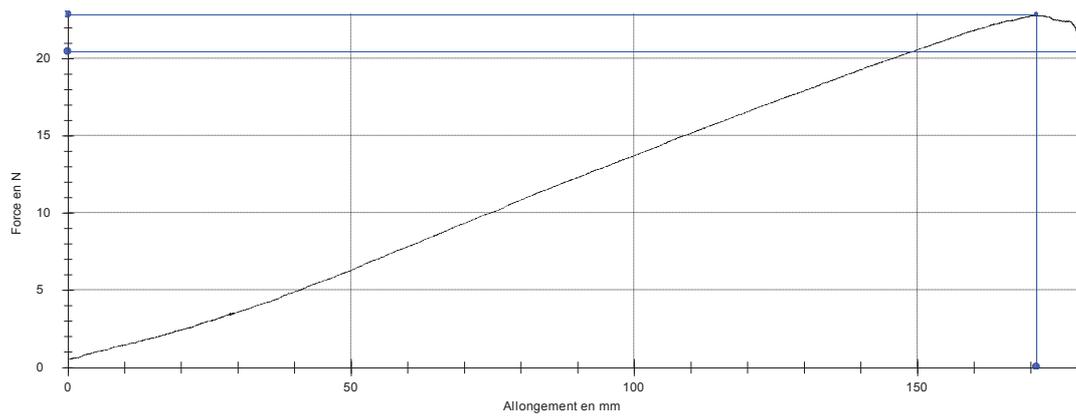


### Graphique de courbe :FIS1

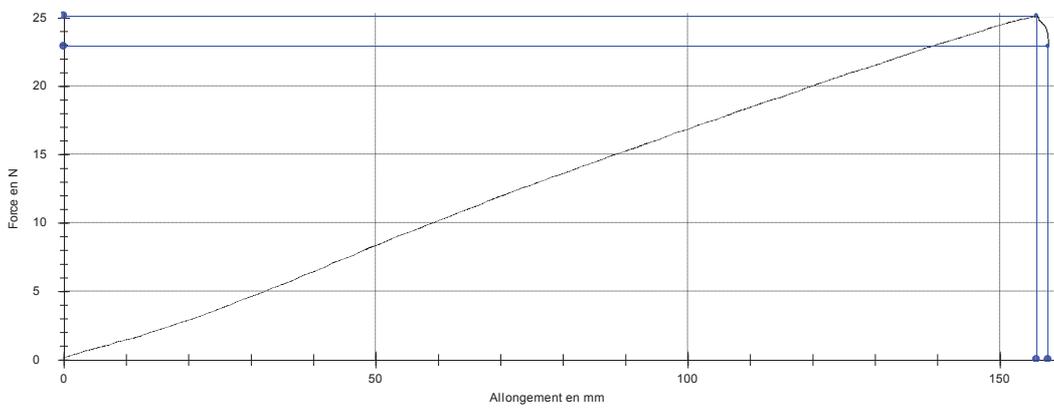
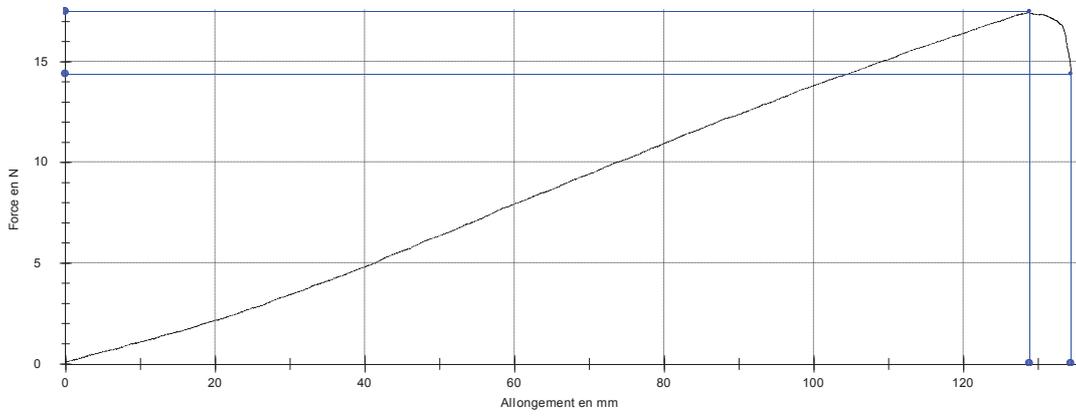




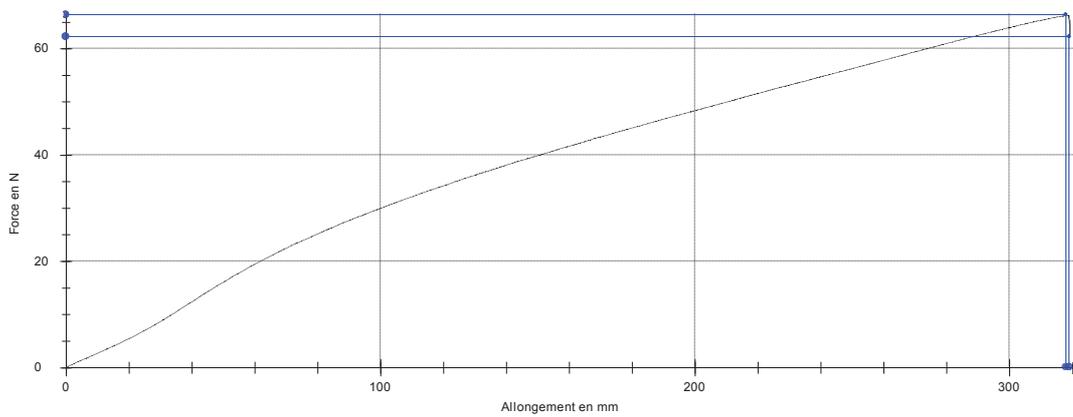
### Graphique de courbe :FIS3

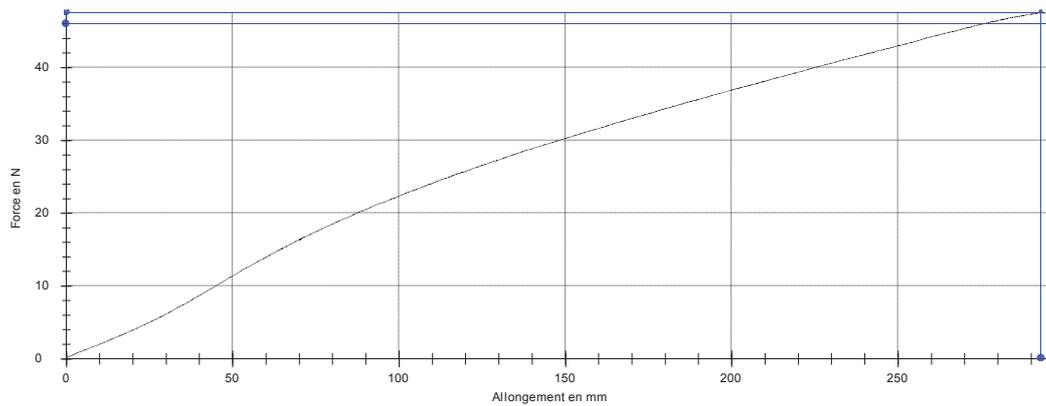


### Graphique de courbe :FIS5



### Graphique de courbe :FIS7



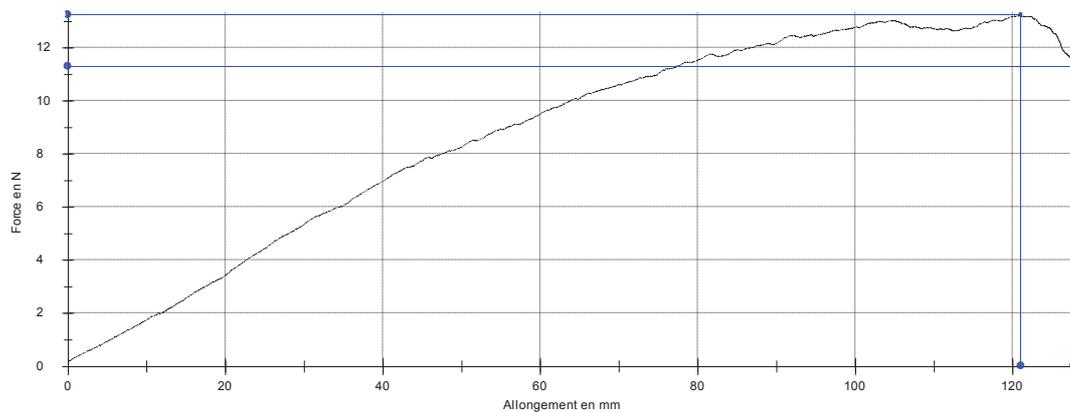


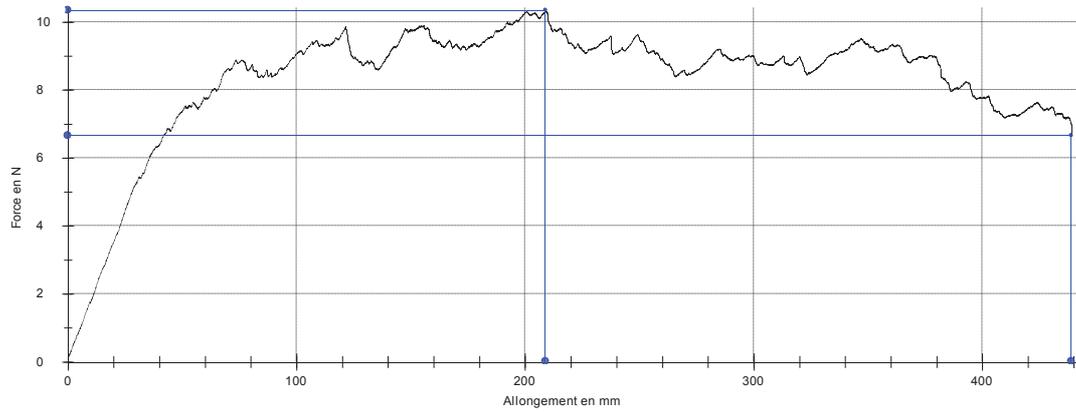
#### 4. Test De Déchirure à la Rupture

##### 4.1 Effet de Noir de Carbone

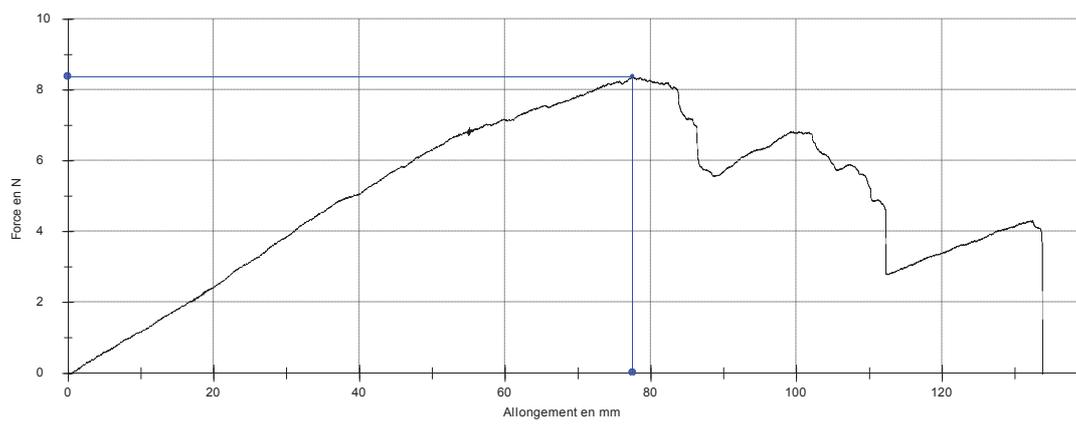
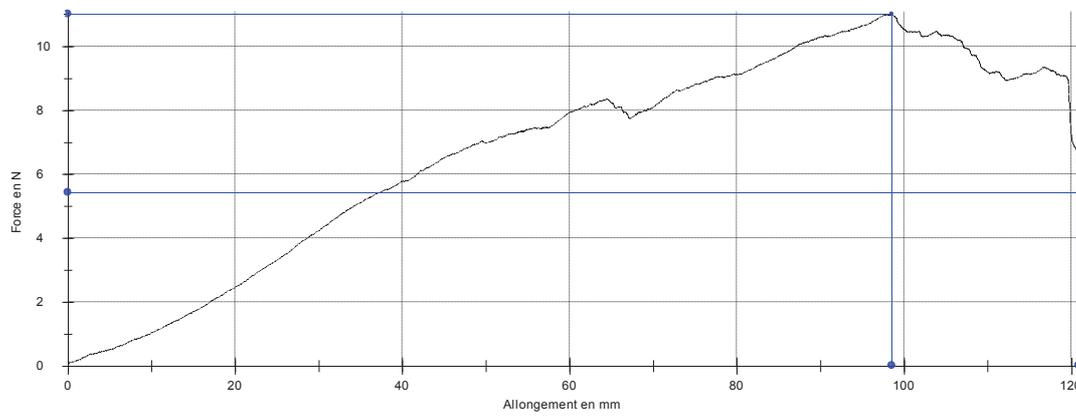
FORMULES	FNC0	FNC1	FNC2	FNC3	FNC4
FORCE N	13,219	11,000	10,156	9,594	8,344
FORCE N	12,156	8,344	7,844	8,875	8,344
FORCE Moyenne N	12,688	9,672	9,000	9,234	8,344
Résistance à la Déchirure N/m	1015,0	773,75	720,0	738,750	667,500

##### Graphique de courbe :FNC0

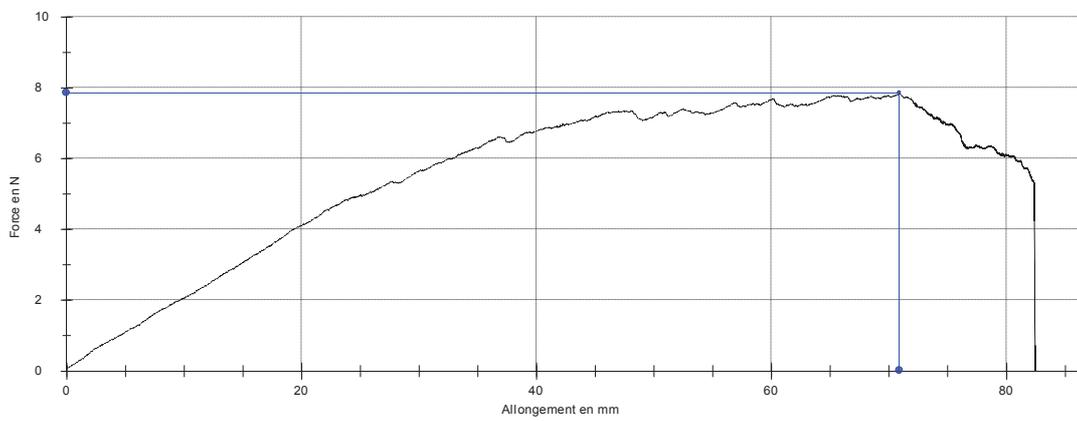
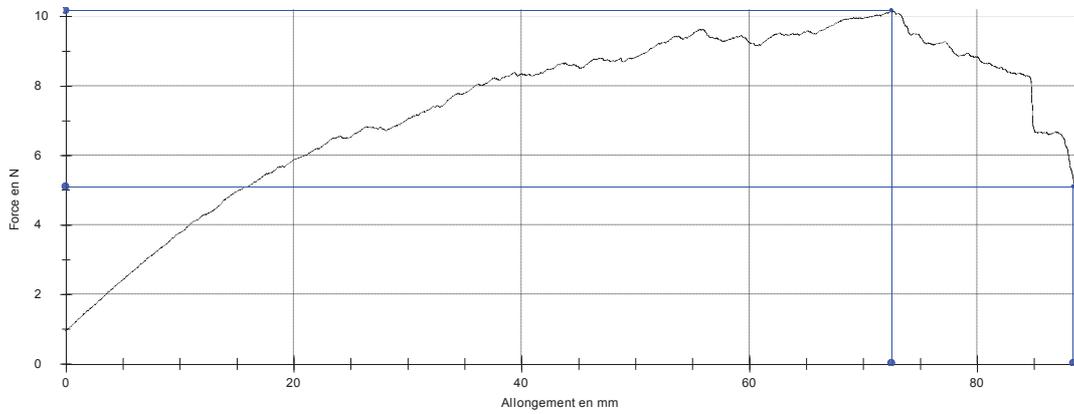




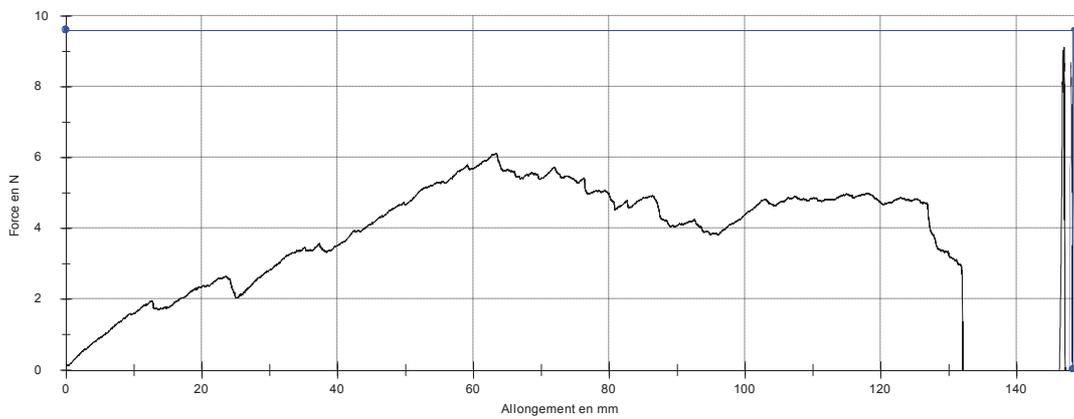
### Graphique de courbe :FNC1

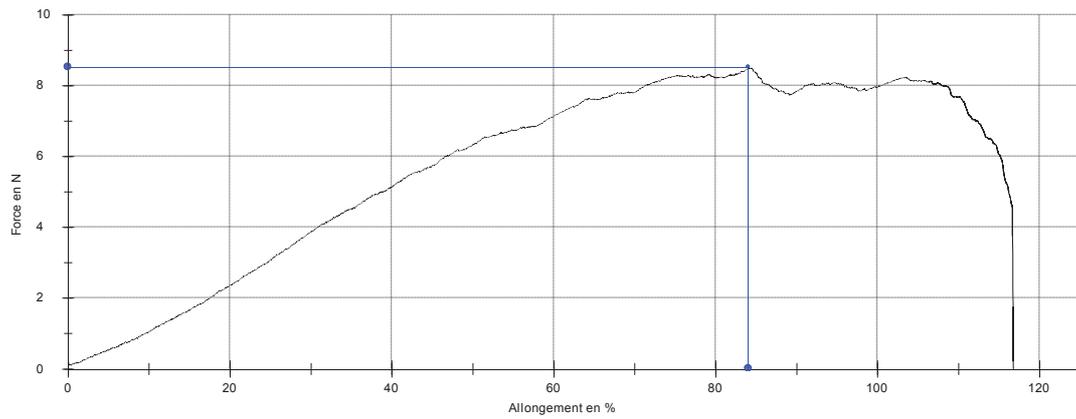


### Graphique de courbe :FNC2

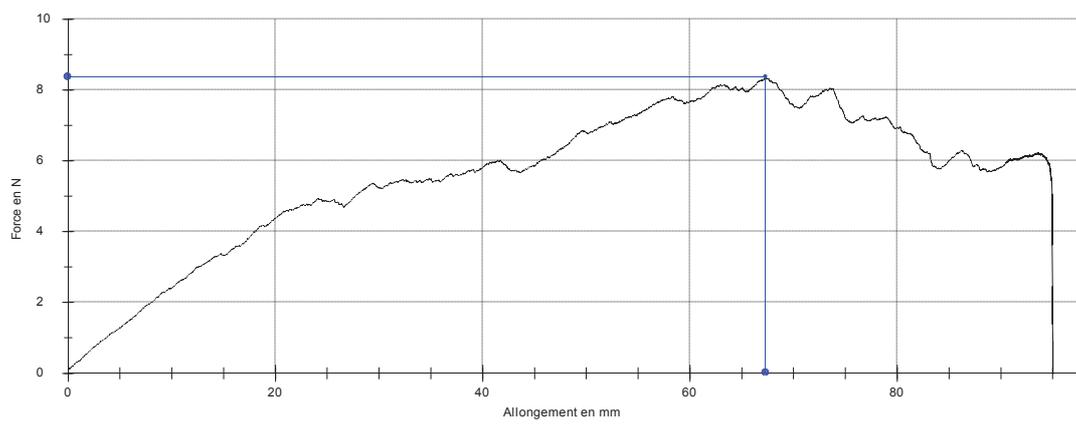
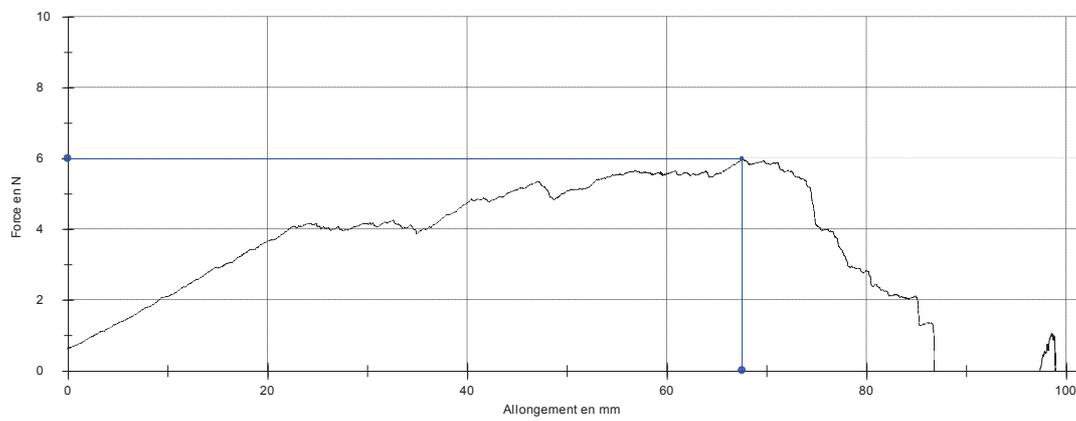


### Graphique de courbe :FNC3





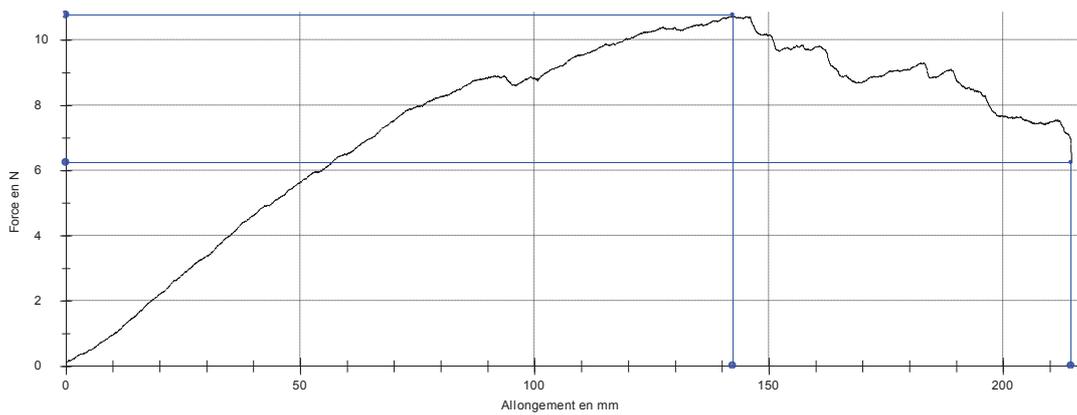
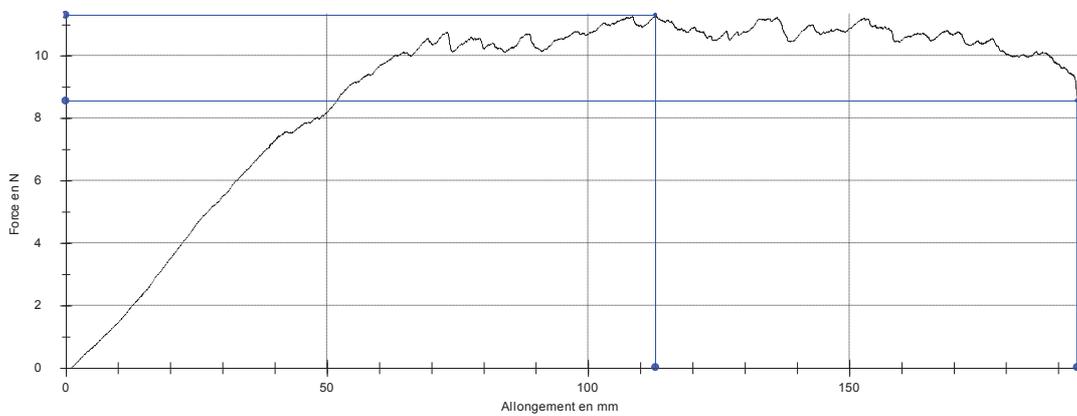
### Graphique de courbe :FNC4



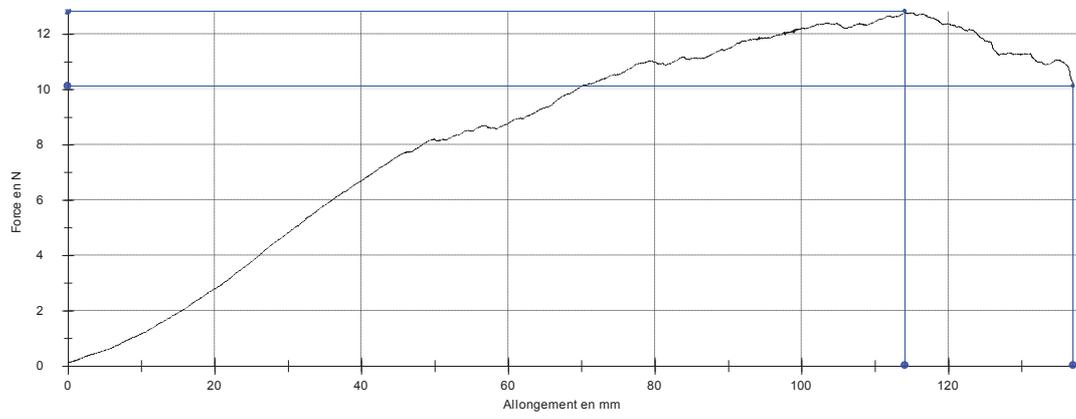
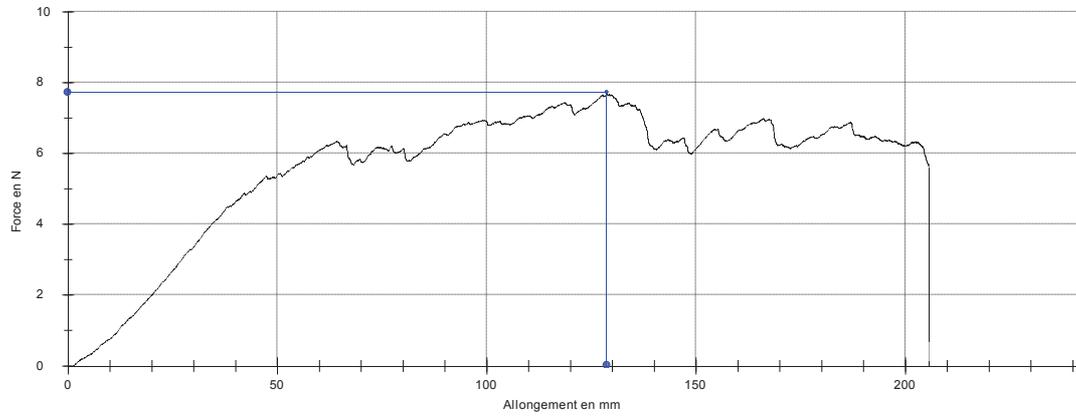
## 4.2 Effet de CaCO3

FORMULES	FCa0	FCa1	FCa2	FCa3	FCa4	FCa5	FCa6	FCa7
FORCE N	11,281	7,688	9,875	10,750	11,250	7,281	9,594	8,313
FORCE N	11,875	12,813	10,531	8,500	6,688	5,625	5,594	5,844
FORCE Moyenne N	11,578	10,250	10,203	9,625	8,969	6,453	7,594	7,078
Résistance à la Déchirure N/m	926,25	820	816,25	770	717,5	516,25	607,5	566,25

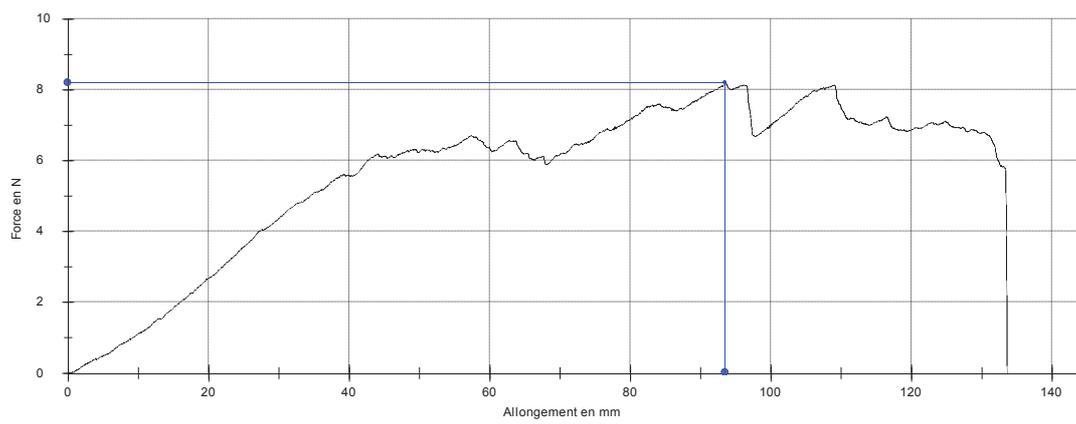
Graphique de courbe :FCa0

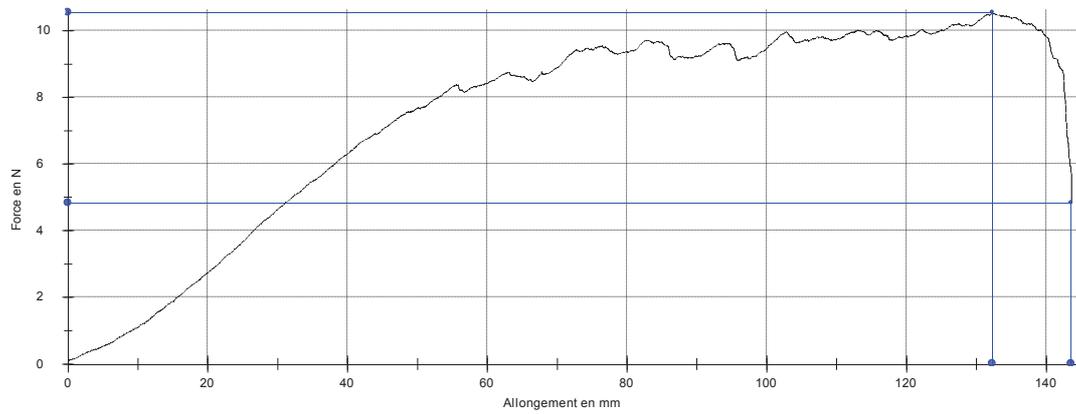


### Graphique de courbe :FCa1

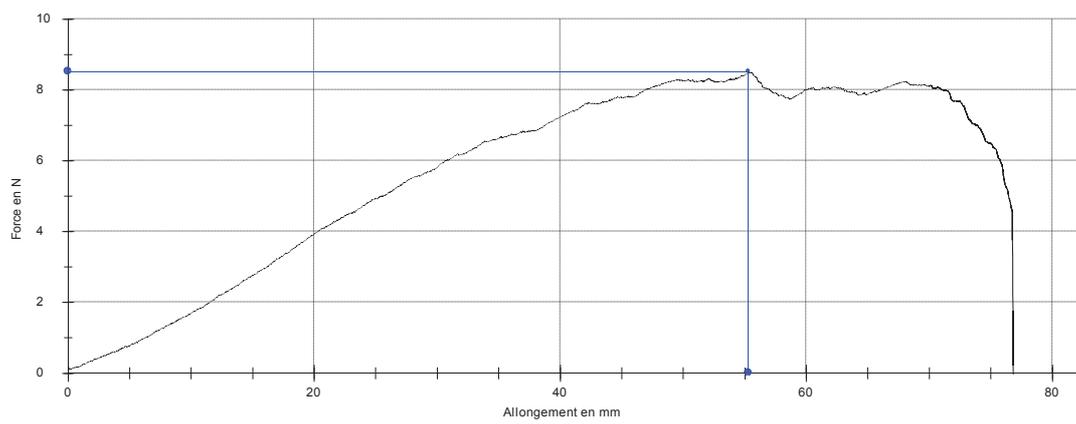
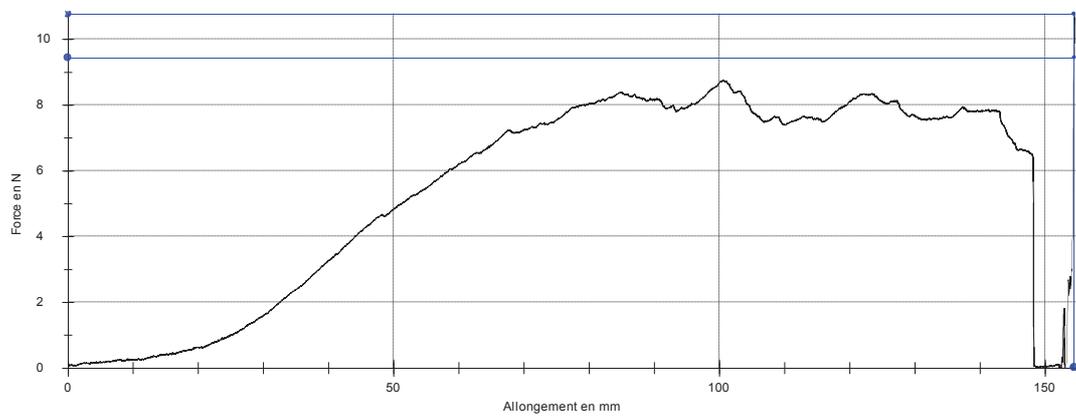


### Graphique de courbe :FCa2

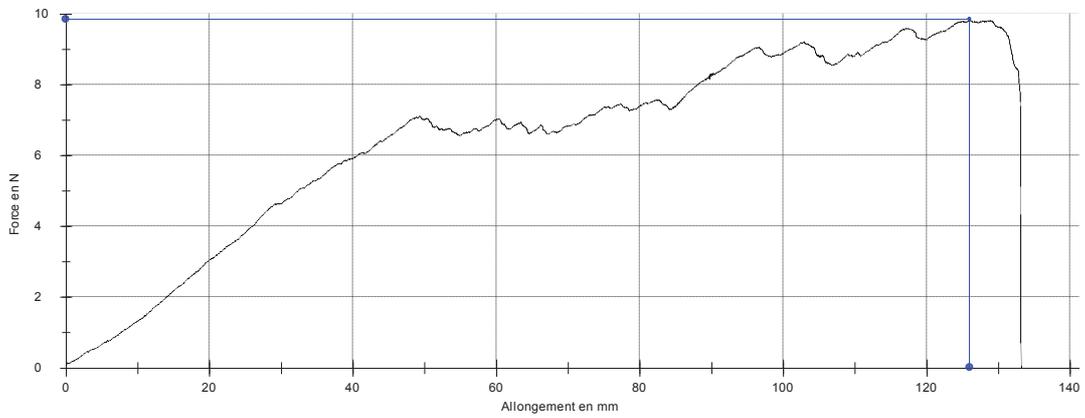
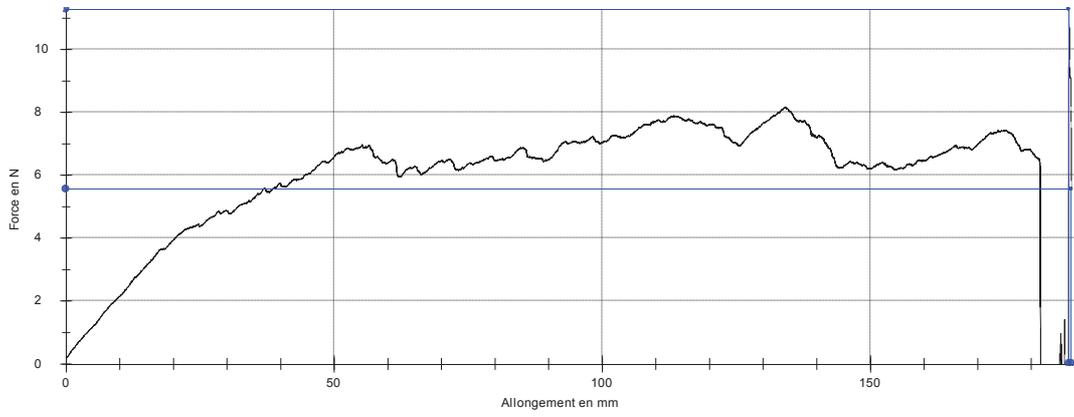




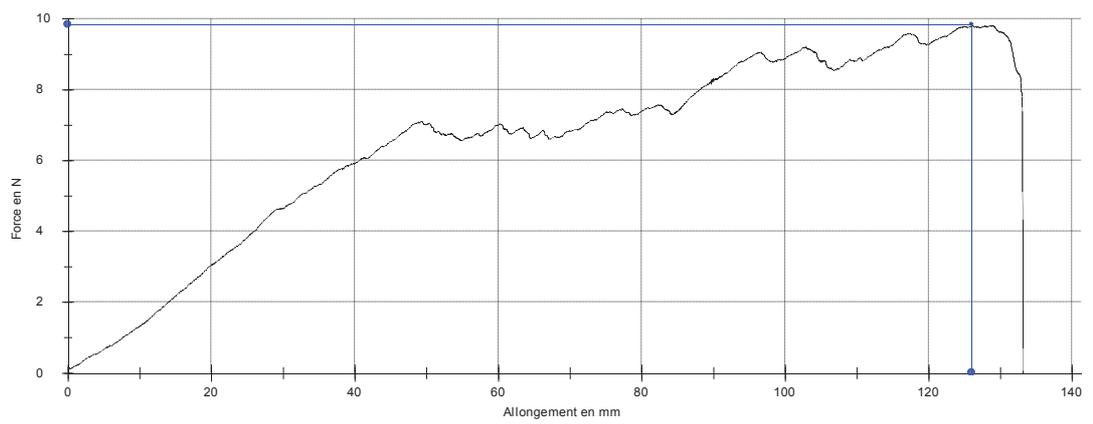
### Graphique de courbe :FCa3

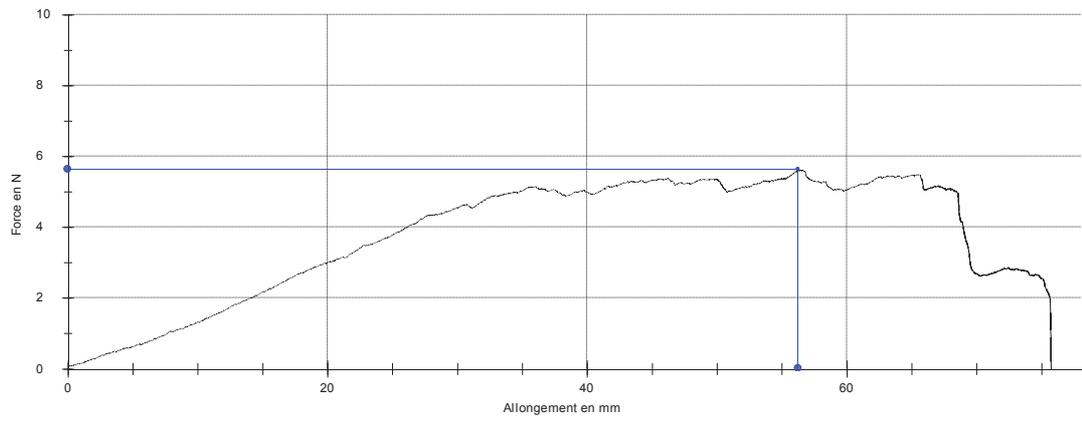


### Graphique de courbe :FCa4

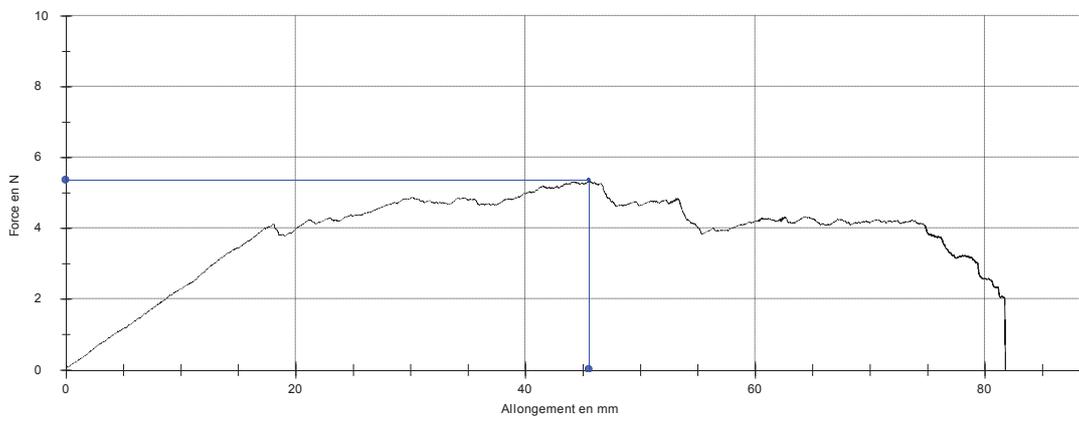
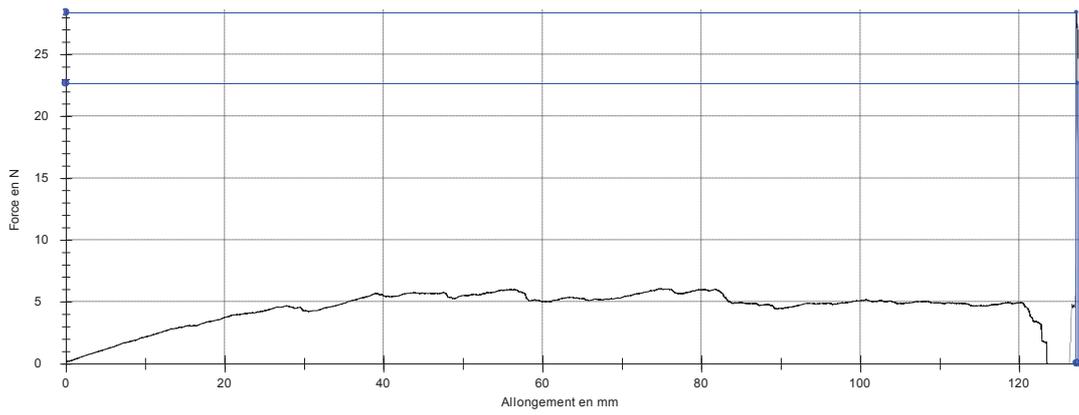


### Graphique de courbe :FCa5

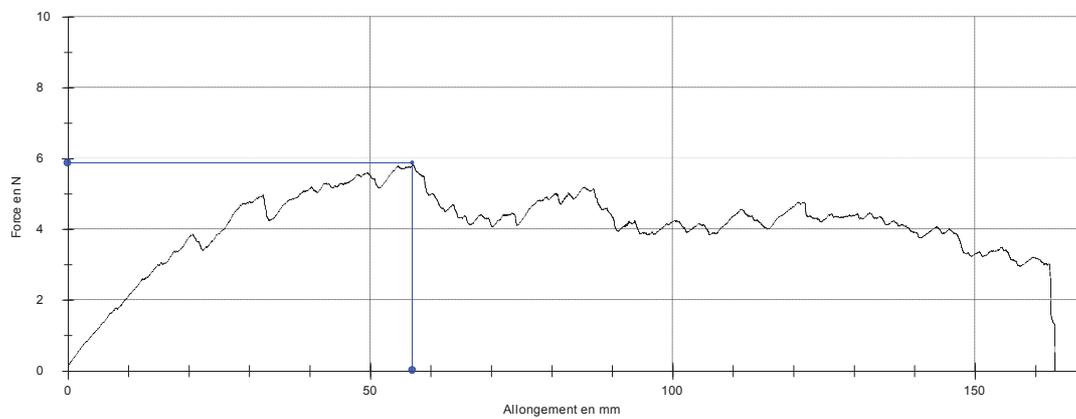
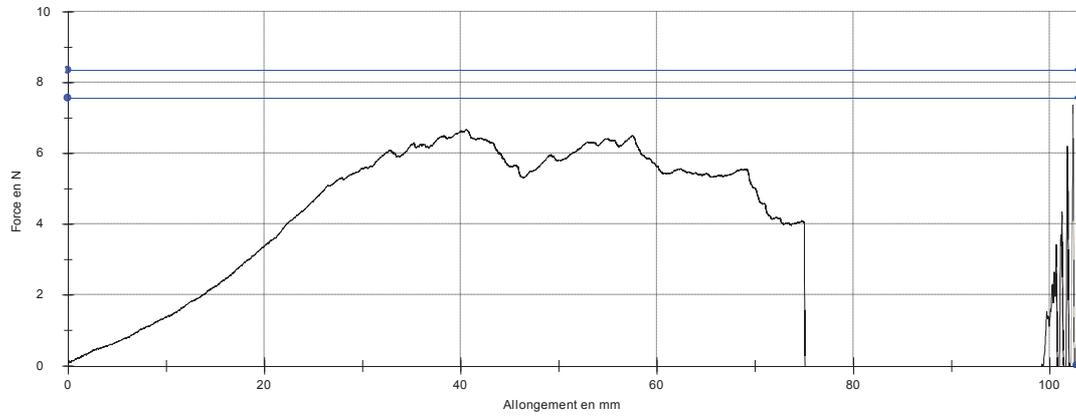




**Graphique de courbe :FCa6**



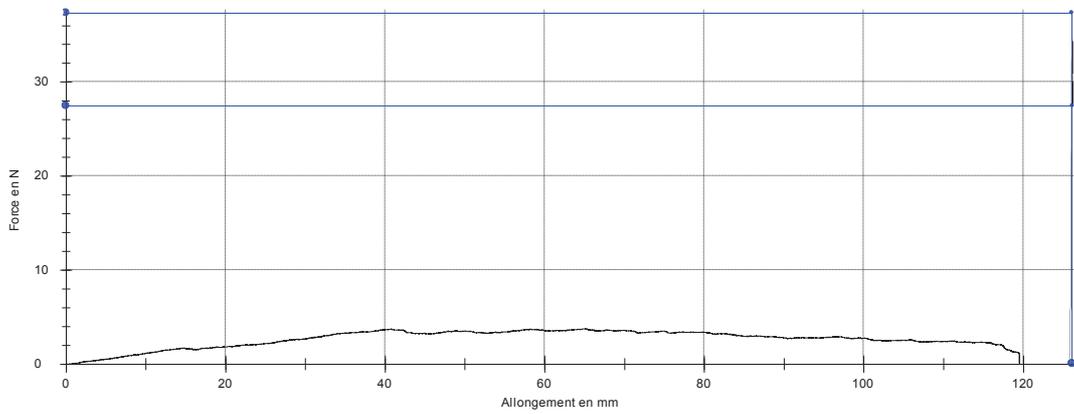
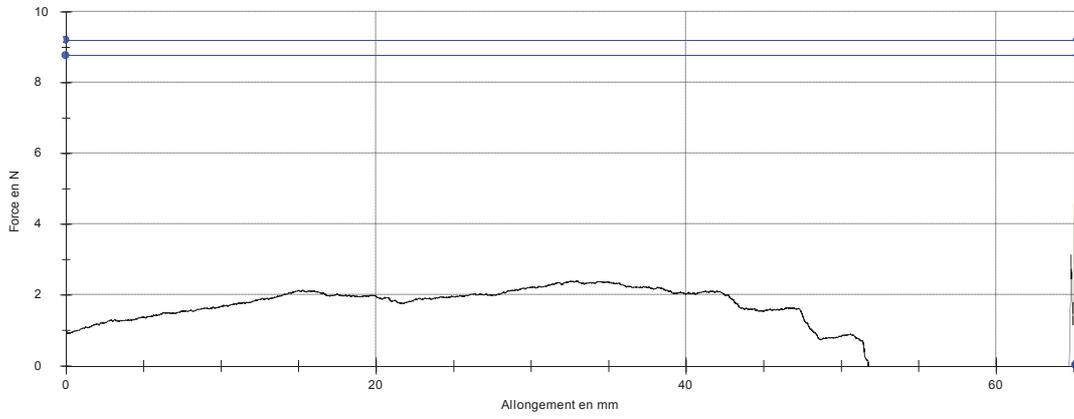
### Graphique de courbe :FCa7



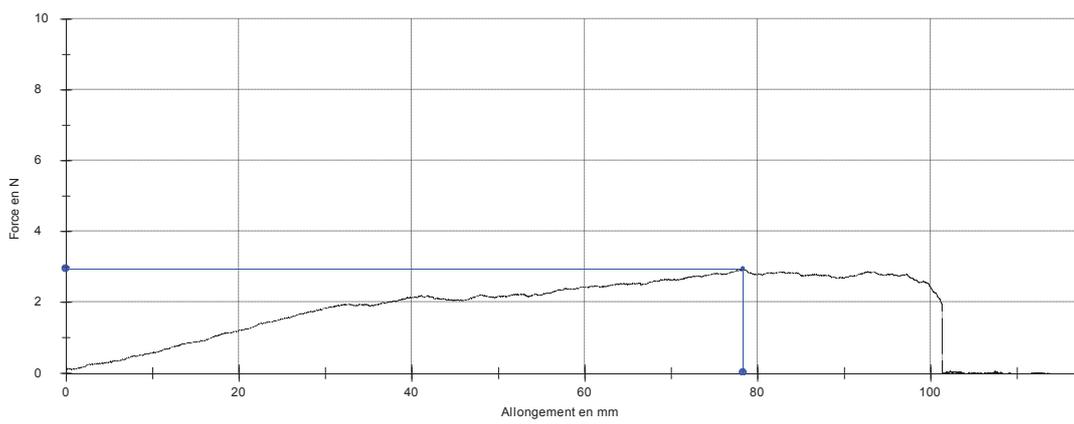
### 4.3. Effet de VG SUPREME

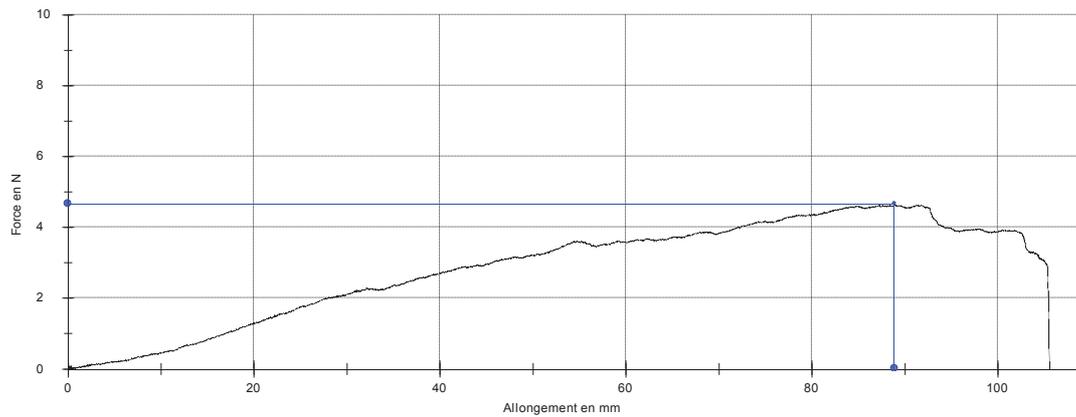
FORMULES	FVG0	FVG1	FVG4
FORCE N	11,53	8,7500	7,4000
FORCE N	12,38	9,1875	7,2000
FORCE Moyenne N	11,95	8,97	7,30
Résistance à la Déchirure N/m	956,25	717,5	584

### Graphique de courbe : FVG1



### Graphique de courbe : FVG4

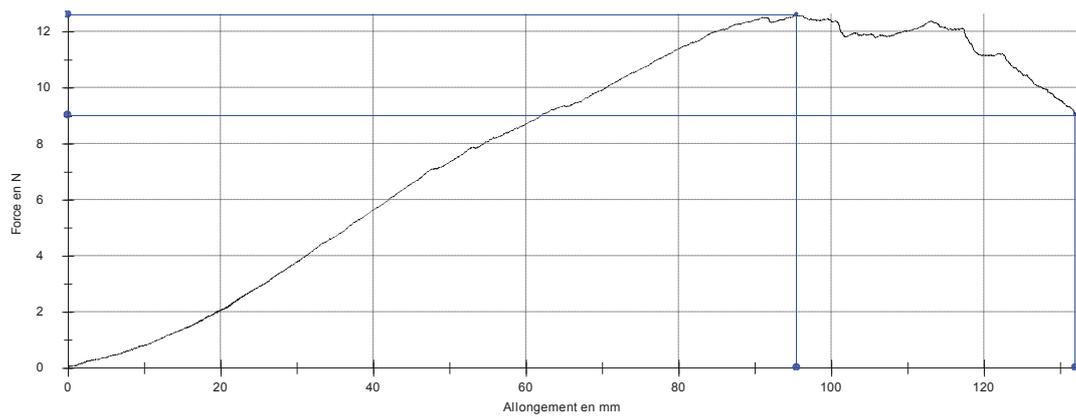


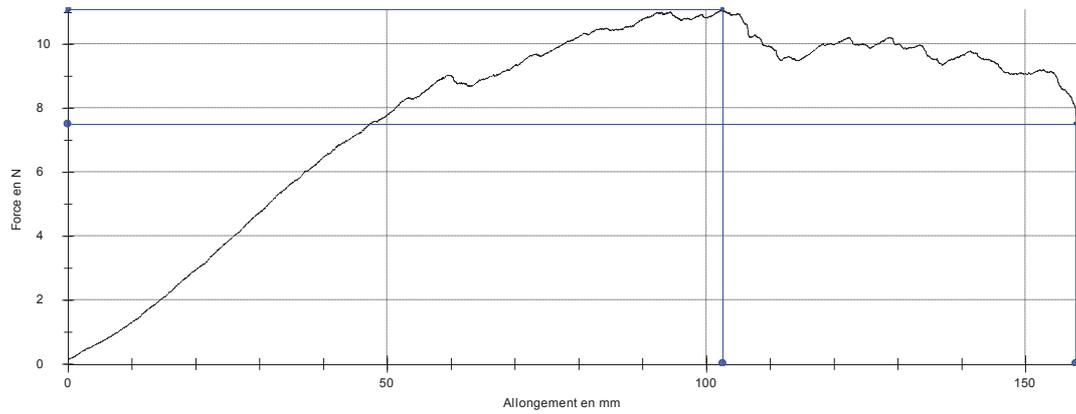


#### 4.4. Effet de Retardateur de Flamme

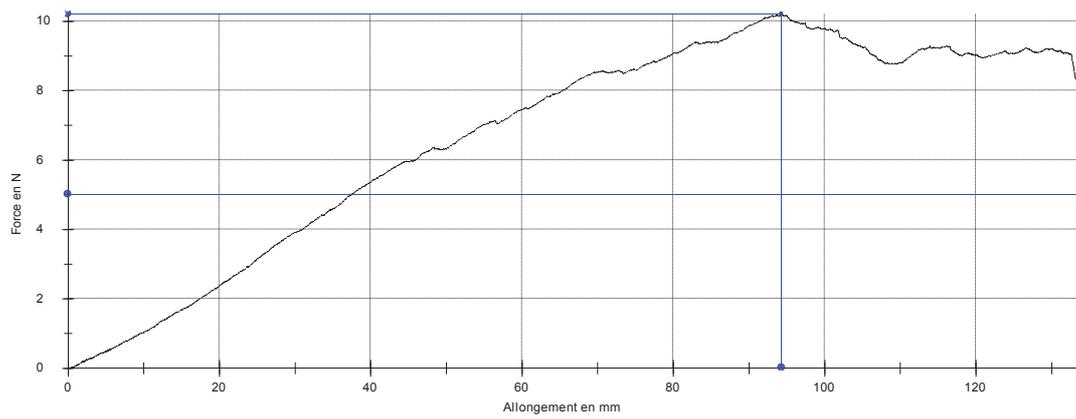
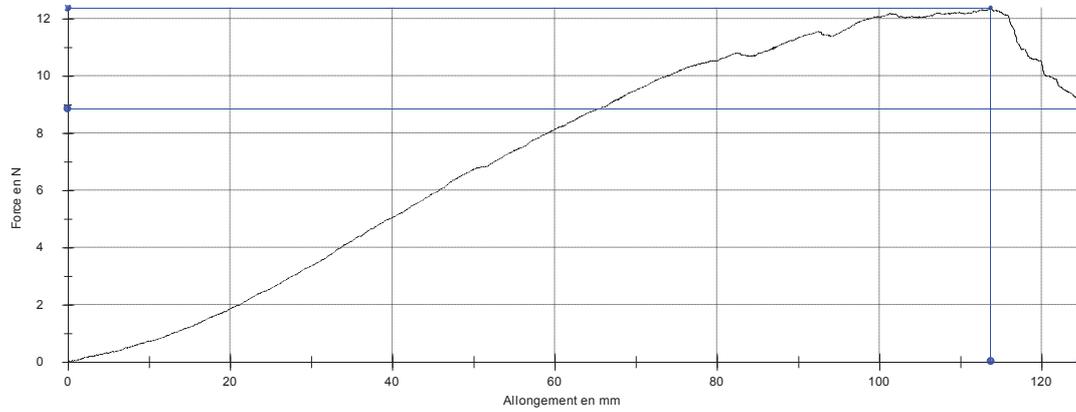
FORMULES	FRF0	FRF4	FRF6	FRF7	FRF8
FORCE N	11,2813	8,8125	7,8750	8,9375	7,6563
FORCE N	13,21875	11	11,5625	9,1875	8,875
FORCE Moyenne N	12,25	9,90625	9,71875	9,0625	8,265625
Résistance à la Déchirure N/m	980	792,5	777,5	725	661,25

#### Graphique de courbe :FRF0

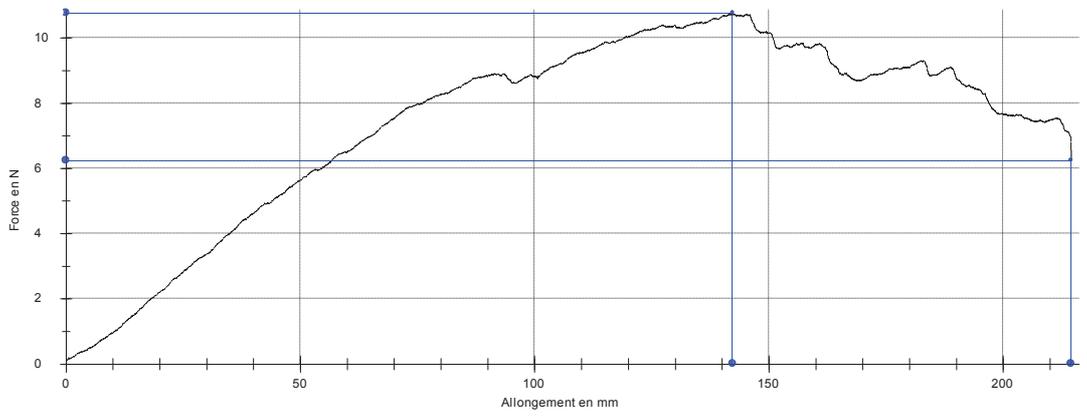
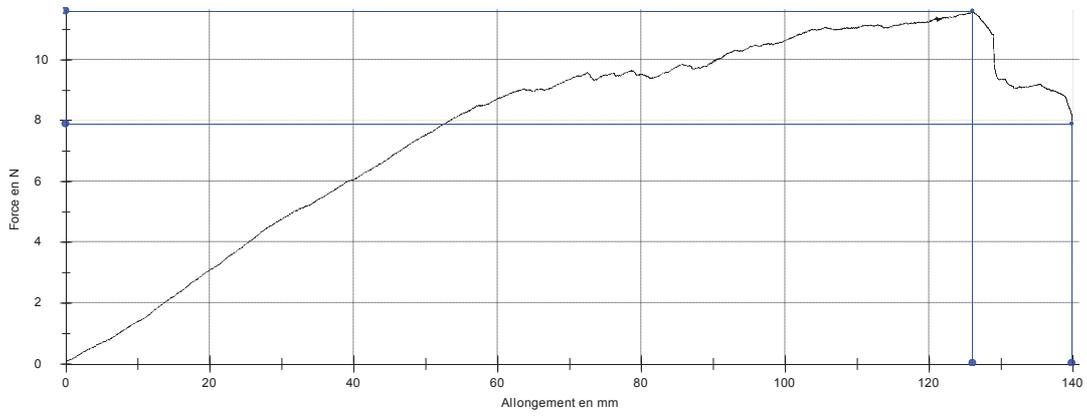




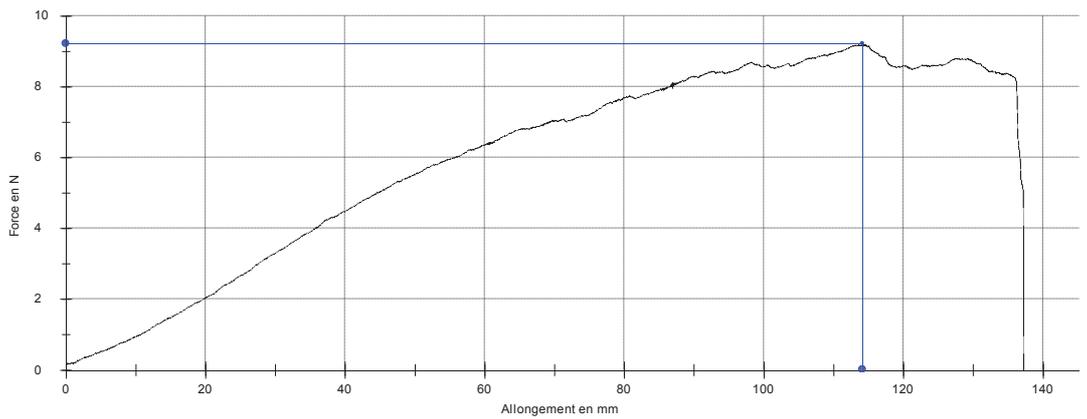
### Graphique de courbe :FRF4

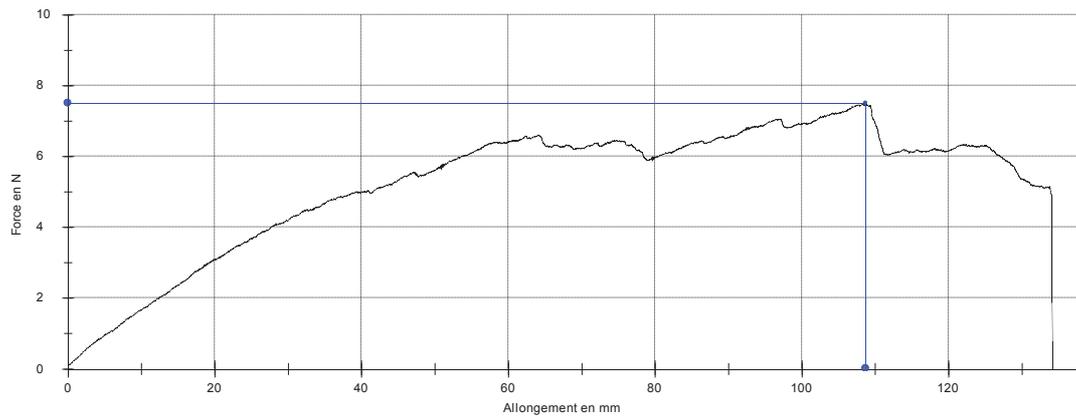


### Graphique de courbe :FRF6

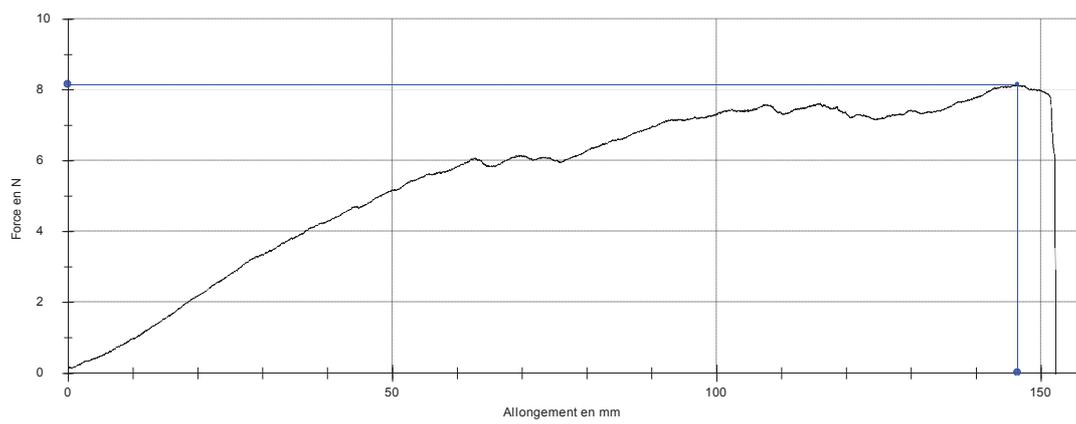
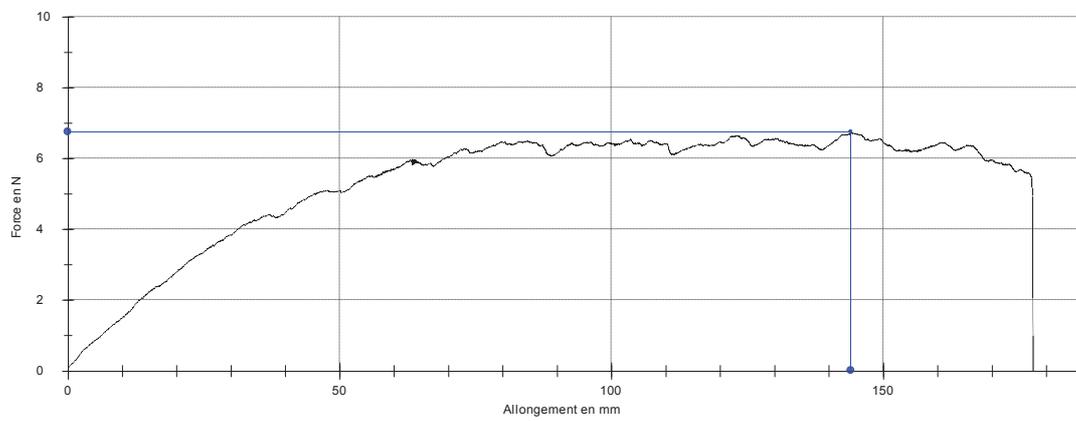


### Graphique de courbe :FRF7





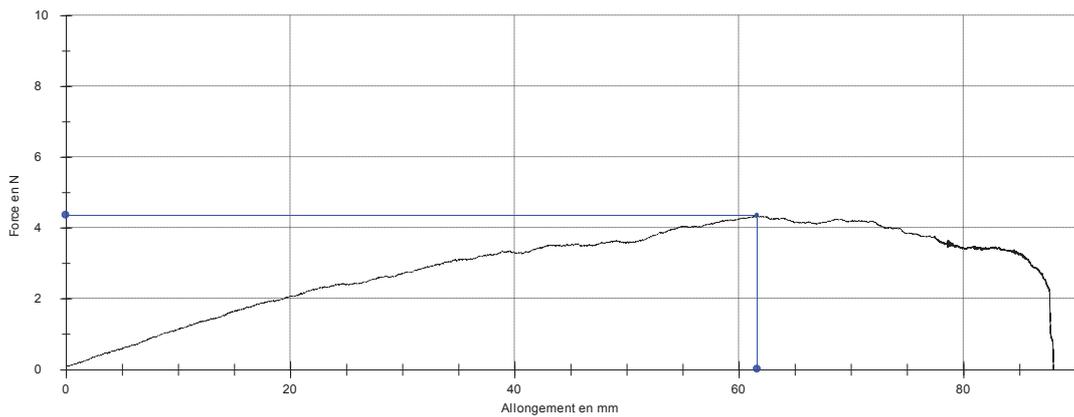
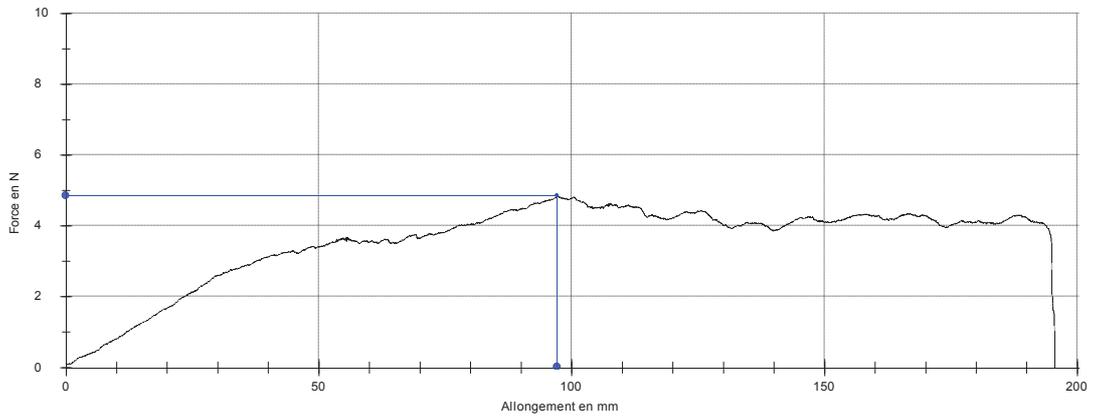
### Graphique de courbe :FRF8



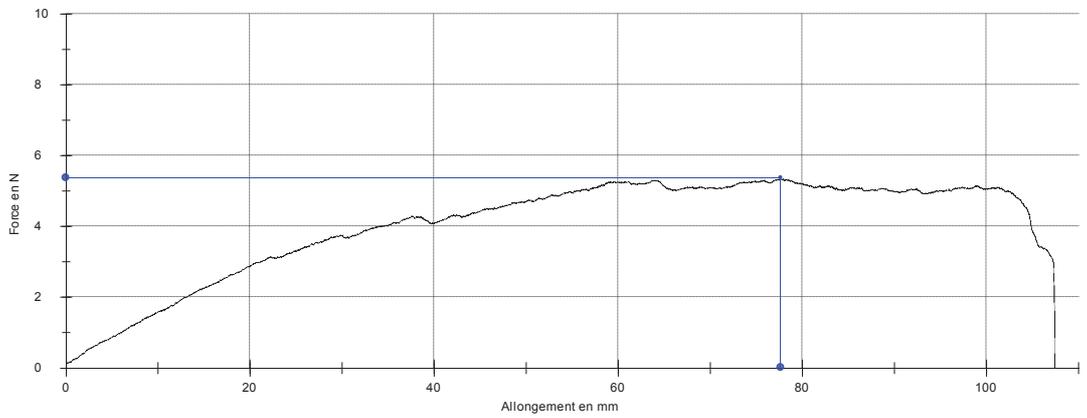
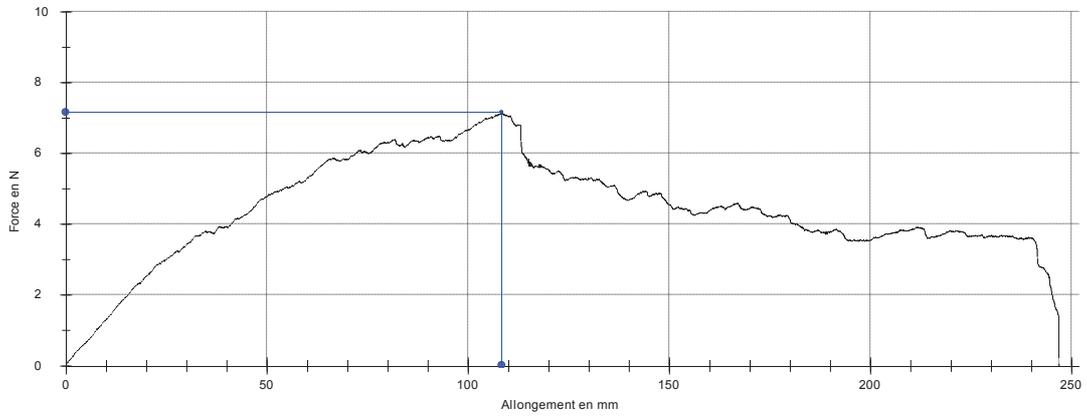
#### 4.5 Effet de Substitution de Silicone X

FORMULES	FSS0	FSS1	FSS3	FSS4
FORCE N	13,2188	5,8125	7,1250	7,0938
FORCE N	12,53125	5,125	7,75	7,21875
FORCE Moyenne N	12,875	5,46875	7,4375	7,15625
Résistance à la Déchirure N/m	1030	437,5	595	572,5

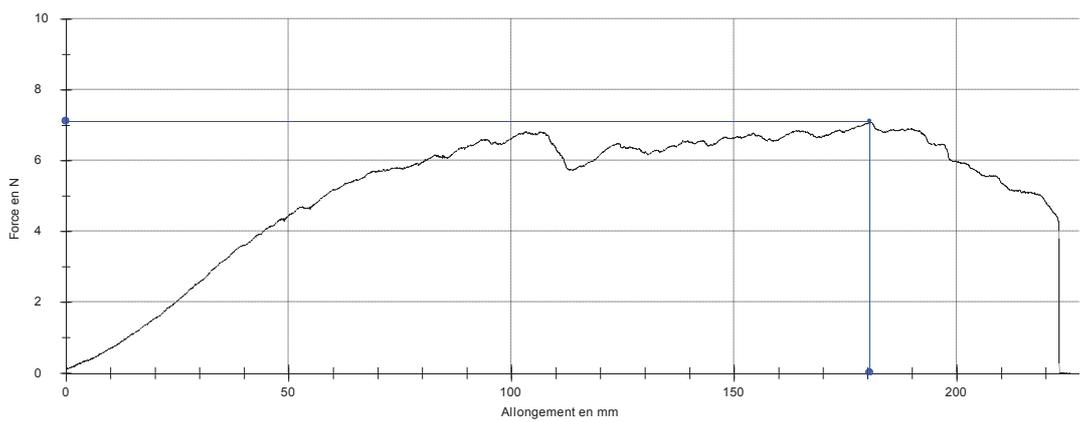
#### Graphique de courbe : FSS1

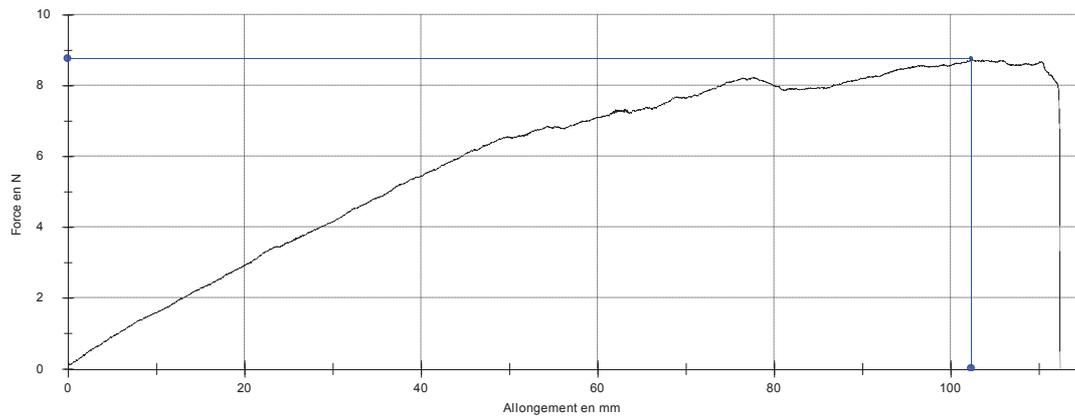


### Graphique de courbe : FSS3



### Graphique de courbe : FSS4

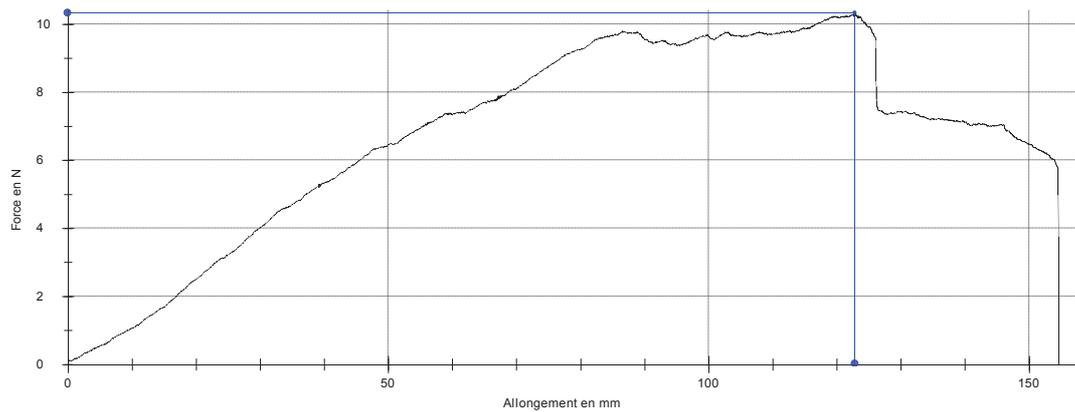


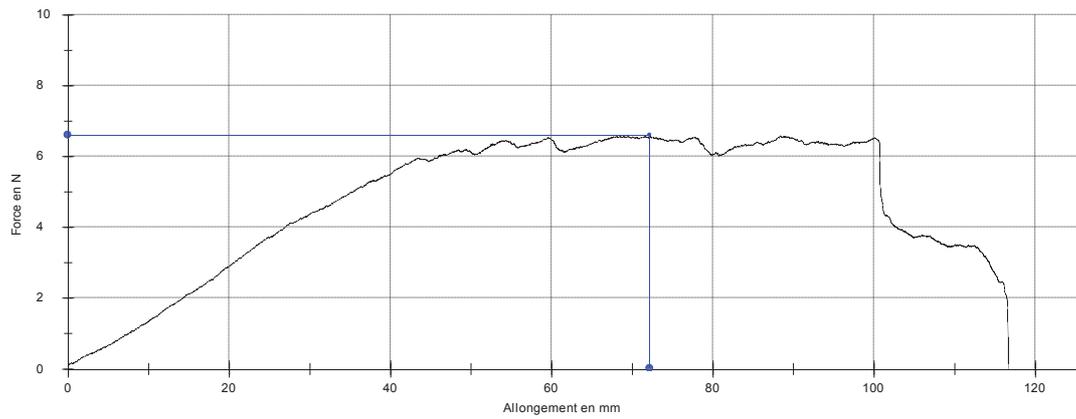


#### 4.6 Effet d'Incorporation de Silicone X

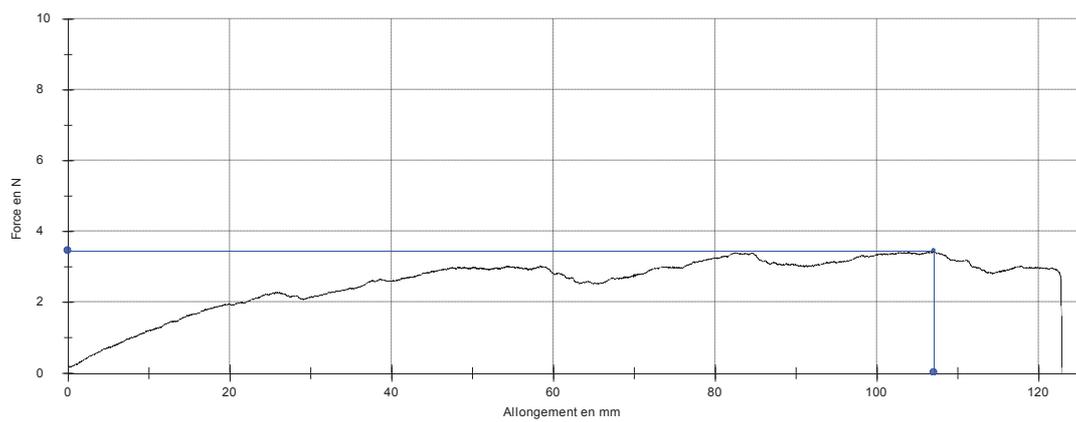
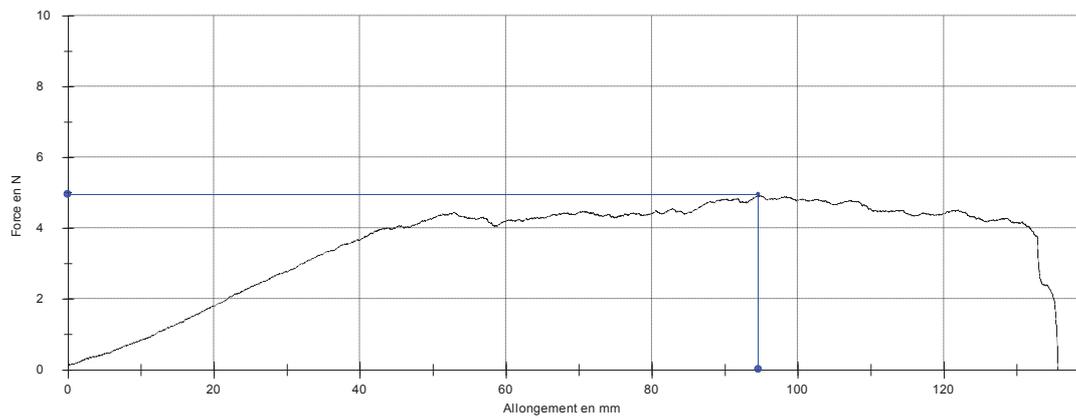
FORMULES	FIS0	FIS1	FIS3	FIS5	FIS7
FORCE N	12,5625	10,3125	4,9375	3,0313	13,0313
FORCE N	12,46875	9,3125	6,25	6,34375	12,25
FORCE Moyenne N	12,51563	9,8125	5,59375	4,6875	12,64063
Résistance à la Déchirure N/m	1001,25	785	447,5	375	1011,25

#### Graphique de courbe : FIS1

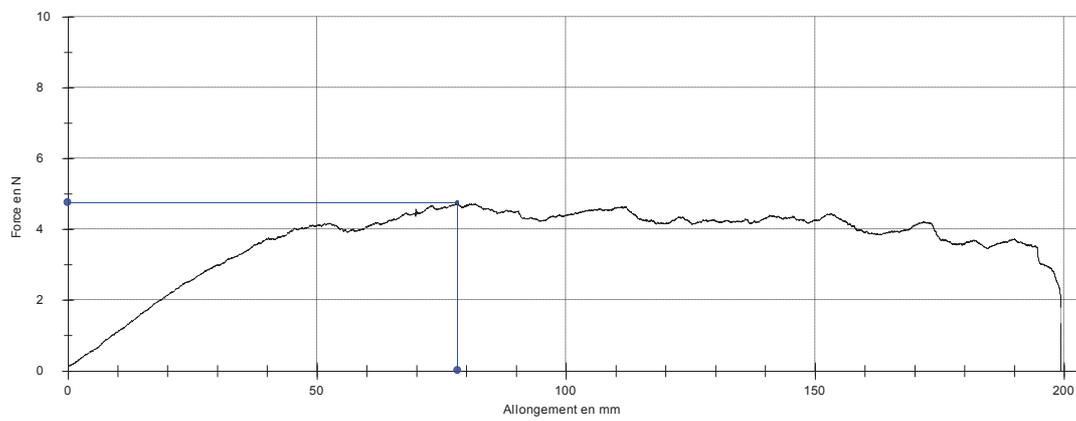
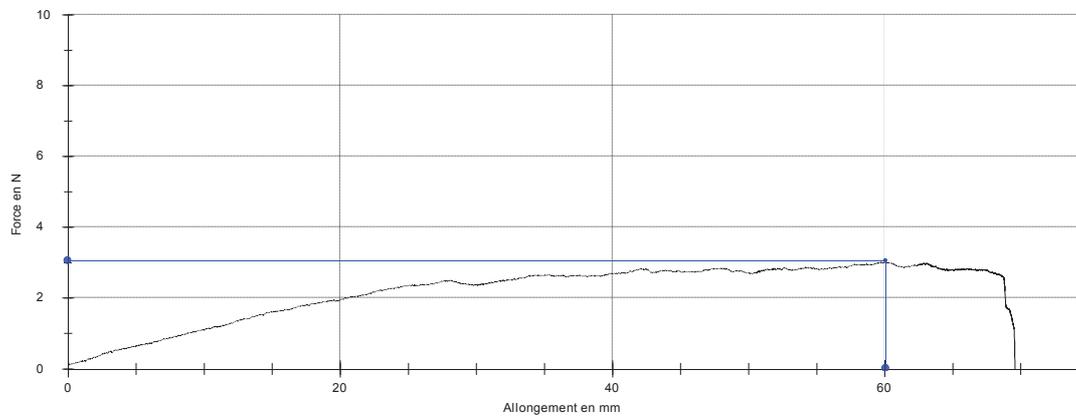




### Graphique de courbe : FIS3



### Graphique de courbe : FIS5



### Graphique de courbe : FIS7

