

Optimisation de formulations de mousses de polyuréthane
pour des applications en génie civil

par

Baptiste MEYER-BISCH

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
COMME EXIGENCE PARTIELLE À L'OBTENTION DE
LA MAÎTRISE AVEC MÉMOIRE EN GÉNIE MÉCANIQUE
M. Sc. A.

MONTRÉAL, LE 2 MAI 2018

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

©Tous droits réservés

Cette licence signifie qu'il est interdit de reproduire, d'enregistrer ou de diffuser en tout ou en partie, le présent document. Le lecteur qui désire imprimer ou conserver sur un autre media une partie importante de ce document, doit obligatoirement en demander l'autorisation à l'auteur.

PRÉSENTATION DU JURY

CE RAPPORT DE MÉMOIRE A ÉTÉ ÉVALUÉ

PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

M. Eric David, directeur de mémoire
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

Mme Patricia I. Dolez, codirectrice de mémoire
Département d'écologie humaine à l'Université d'Alberta

Mme Claudiane Ouellet-Plamondon, présidente du jury
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

Mme Martine Dubé, membre du jury
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

IL A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 23 AVRIL 2018

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier vivement mon directeur Éric David d'avoir accepté de m'encadrer et de m'avoir guidé et conseillé dans ce projet.

Je souhaite remercier vivement ma co-directrice Patricia Dolez, pour sa disponibilité, son suivi et son aide précieuse tout au long de ce travail. Merci de m'avoir fait confiance pour mener à bien ce projet et de m'avoir fait part de tes conseils avisés dans bien des situations.

Je remercie chaleureusement les employés du Groupe CTT qui m'ont accueilli et soutenu depuis mes débuts dans l'entreprise. J'ai également beaucoup appris grâce à vos compétences et votre savoir-faire que vous m'avez partagé.

Je remercie profondément ma famille, pour leur immense support tout au long de ma démarche et sans qui tout cela n'aurait sans doute pas été possible.

OPTIMISATION DE FORMULATIONS DE MOUSSES DE POLYURÉTHANE POUR DES APPLICATIONS EN GÉNIE CIVIL

Baptiste MEYER-BISCH

RÉSUMÉ

La mousse de polyuréthane est un matériau alvéolaire actuellement utilisé sous forme de panneaux isolants en génie civil pour sa légèreté et ses bonnes propriétés thermiques mais aussi mécaniques. Ce marché étant en croissance constante, l'amélioration des produits et des procédés représente un enjeu important pour les manufacturiers.

Ce projet de recherche avait pour objectif, dans un premier temps, de créer et de valider une procédure complète pour la fabrication en laboratoire d'échantillons aux mêmes caractéristiques que les panneaux d'isolation produits en usine. Dans un deuxième temps, grâce à cette procédure, l'influence du surfactant sur les performances du produit final a été étudiée et quantifiée. Cette technique de laboratoire a donc pour but d'aider à l'amélioration de produits existants mais aidera également à la résolution de certains problèmes rencontrés sur la ligne de production continue.

Lors du développement de la méthode de fabrication en laboratoire, une première méthode de fabrication à l'aide d'un mélangeur magnétique a été testée. Mais cette méthode ne permettait pas un mélange satisfaisant des composants. La qualité du mélange a donc été améliorée grâce à la mise en œuvre d'une deuxième procédure reposant sur un mélange à plus grande vitesse dans un bêcher en dessous du moule. La méthode de gonflement n'a cependant pas permis une orientation des cellules similaire à ce qui est observé dans les panneaux d'usines. Pour résoudre ce problème, une troisième méthode, basée sur l'utilisation de pompes péristaltiques et d'un mélangeur statique, permettait la dépose de la mousse en une ligne dans le moule et l'obtention de la bonne orientation des cellules. La difficulté de cette technique résidait alors dans l'obtention d'un mélange homogène des composants. La mise en œuvre d'une quatrième stratégie de fabrication avec le versement de la mousse dans le moule à partir d'un bêcher dans lequel le mélange est réalisé a permis l'obtention d'un mélange homogène des composants et d'une orientation des cellules correspondant à ce qui est observé dans les panneaux d'usine. Cette stratégie permet un bon contrôle des quantités de produits et d'obtenir des échantillons de la taille souhaitée et, visuellement, de qualité satisfaisante.

Cette procédure de laboratoire a été validée à l'aide de trois critères du produit fini : la masse volumique, la résistance en compression et la résistance en traction. Les résultats issus de ces tests ont montré que les échantillons fabriqués possédaient les caractéristiques requises par la norme. Une analyse de variance a également démontré la répétabilité des résultats obtenus.

Suite à cette validation de la procédure de fabrication en laboratoire, des échantillons comportant des quantités différentes de surfactant ont été préparés à l'aide de cette procédure. Ils ont été caractérisés en termes de masse volumique et de résistance en compression, traction et thermique. Les mesures de masse volumique ont montré une nette évolution en fonction de

la quantité de surfactant utilisée dans notre produit, en accord avec la littérature. Les résultats de résistance thermique n'ont pas montré d'évolution en fonction de la quantité de surfactant, en accord avec la littérature pour les quantités utilisées. Les résultats de résistance en compression semblent différer de ce qui est rapporté dans la littérature mais d'autres essais requis pour confirmer ces conclusions. Les résultats de résistance en traction n'ont pas montré d'évolution en fonction de la concentration en surfactant, ce qui est attribué au fait que la rupture se produit dans le parement.

Les résultats obtenus valident ainsi la procédure mise en place et permettent une première étude des effets du surfactant sur le produit fini. Cependant, les résultats liés au surfactant doivent être validés en répétant ces expériences mais aussi complétés par d'autres expériences dans le but d'obtenir un comportement plus précis de la mousse de polyuréthane en fonction de la quantité de surfactant utilisée.

Mots-clés : Mousse de polyuréthane, procédure de fabrication, surfactant, résistance mécanique, résistance thermique

OPTIMIZATION OF POLYURETHANE FOAM FORMULATIONS FOR CIVIL ENGINEERING

Baptiste MEYER-BISCH

ABSTRACT

Polyurethane foam is an alveolar material that is light weight and has good mechanical and thermal properties. It is currently used in isolating panels for civil engineering applications. As this market is constantly growing, improving products and processes is an important issue for manufacturers.

The first step of this research project was to create and validate a complete procedure in order to manufacture laboratory samples with the same properties as factory-produced insulation panels. The second step was to study and quantify the influence of surfactant on the specifications of the final product, using the fabrication procedure developed. The goal of this laboratory method is therefore to help improving current products but also solving some problems encountered on the production line.

During the development of the laboratory method, a first fabrication technique, involving the use of a magnetic mixer, was tested. But this method did not allow a satisfactory mixture of the components. The mixture quality was then improved through a second laboratory procedure, based on mixing at a higher speed in a beaker positioned below the mold. Nevertheless, the foaming method did not produce a cellular orientation similar to the one observed for the insulation panels manufactured in the production line. To solve this problem, a third method, based on the use of peristaltic pumps and a static mixer, allowed to lay a line of foam in the mold and obtain the required cells orientation. The challenge of this technique was to obtain a homogeneous mixture of the components. The implementation of a fourth manufacturing method, which involves pouring the foam into the mold from a beaker in which the components were mixed, allowed obtaining a homogeneous mixture of the components and a good orientation of the cells, as in the factory-produced insulation panels. This technic permits a good control of the quantities of products and produces samples of the desired size and satisfactory quality to the naked eye.

This procedure was validated according to three requirements for the final product: density, in compressive and tensile strength. The results from these tests show that the laboratory-produced samples had the required characteristics according to the standard requirements. An analysis of variance also proved the repeatability of these results.

After the validation of the laboratory procedure, samples with different amounts of surfactant were prepared using this procedure. They have been characterized in terms of density, compressive and tensile strength, and thermal resistance. The density data showed a clear evolution as a function of amount of surfactant used in the product, in agreement with the literature. Thermal resistance results did not display any evolution as a function of the amount of surfactant within the tested range, in agreement with the literature. The compressive strength

results appear to show a different trend compared to what is reported in the literature but additional tests are required to confirm these conclusions. The tensile strength results showed no change as a function of surfactant concentration.

These results in this study confirm the validity of laboratory procedure and provide a first analysis of the effect of surfactant concentration on the finished product. However the results related to surfactant concentrations must be confirmed with additional experiments in order to obtain a more precise view of the behavior of polyurethane foam as a function of the amount of surfactant used.

Keywords: Polyurethane foam, manufacturing procedure, surfactant, mechanical strength, thermal resistance

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 ÉTAT DE L'ART	3
1.1 Caractéristiques générales des mousses de polyuréthane	3
1.1.1 Catégories des mousses de polyuréthane	3
1.1.2 Principaux composants	4
1.1.3 Principales réactions de formation de la mousse	6
1.1.3.1 Réaction isocyanate/polyol	6
1.1.3.2 Réaction isocyanate/eau	7
1.1.3.3 Réaction isocyanate/isocyanate	7
1.2 Fabrication de la mousse de polyuréthane	8
1.2.1 Conditions générales de fabrication	8
1.2.2 Rôle de la température	11
1.2.3 Temps caractéristiques	14
1.3 Procédés de fabrication	16
1.3.1 Méthodes de synthétisation du polymère	16
1.3.2 Procédés d'élaboration	17
1.3.2.1 La coulée continue	17
1.3.2.2 Coulée discontinue	18
1.3.2.3 Injection	19
1.3.2.4 Projection	20
1.4 Applications de la mousse de polyuréthane	21
1.4.1 Principaux secteurs industriels	21
1.4.2 Applications particulières au domaine du génie civil	22
1.5 Exigences pour application dans le génie civil	26
1.6 Quantifier les performances de la mousse de polyuréthane	27
CHAPITRE 2 MATERIAUX ET MÉTHODE	31
2.1 Matériaux	31
2.1.1 Produits chimiques	31
2.1.2 Matériel de laboratoire	32
2.2 Étapes principales de la méthode de laboratoire	33
2.3 Choix des conditions pour la nouvelle méthode de fabrication en laboratoire	34
2.3.1 Formulation	34
2.3.2 Méthode de mélange	34
2.3.3 Moule	34
2.3.4 Conditions environnementales	35
2.4 Première stratégie mise à l'essai : Emploi d'un mélangeur magnétique	35
2.4.1 Méthode	35
2.4.2 Observations	39
2.4.3 Conclusions et perspectives	40

2.5	Deuxième stratégie mise à l'essai : Bécher incorporé au moule	41
2.5.1	Méthode	41
2.5.2	Observations	42
2.5.3	Conclusions et perspectives	47
2.6	Troisième stratégie mise à l'essai : Emploi de pompes péristaltiques.....	47
2.6.1	Méthode	47
2.6.2	Mélange et conservation du pentane.....	49
2.6.3	Débits des pompes péristaltiques	53
2.6.4	Mélangeur statique.....	57
2.6.5	Conclusion et perspectives.....	57
2.7	Quatrième stratégie mise à l'essai : Versement à partir d'un bécher.....	58
2.7.1	Méthode	58
2.7.1.1	Pré-mélange sans le pentane	58
2.7.1.2	Mélange du pentane dans la partie B	58
2.7.1.3	Mélange final des deux parties	60
2.7.1.4	Taille du moule	61
2.7.1.5	Technique de versement	63
2.7.2	Conclusion et perspectives.....	64
2.8	Méthodes de mesure et d'analyse	65
2.8.1	Masse volumique	65
2.8.2	Résistance en compression	68
2.8.3	Résistance en traction	69
2.8.4	Résistance thermique	73
2.8.5	Validation du modèle de régression simple	74
2.8.6	Outil mathématique : Analyse de variance	75
CHAPITRE 3 RÉSULTATS ET ANALYSES		79
3.1	Conformité des échantillons et répétabilité de la procédure	79
3.1.1	Masse volumique	79
3.1.1.1	Évolution de la masse volumique en fonction de l'humidité relative.....	81
3.1.1.2	Évolution de la masse volumique en fonction du pentane.....	84
3.1.1.3	Évolution de la M _v en fonction de la température	86
3.1.1.4	Répétabilité de la procédure.....	87
3.1.2	Résistance en compression	92
3.1.3	Résistance en traction	97
3.2	Variation de formulation : Impact du surfactant.....	100
3.2.1	Masse volumique	101
3.2.2	Résistance en compression	104
3.2.3	Résistance en traction	106
3.2.4	Résistance thermique	107
CHAPITRE 4 DISCUSSION		111
4.1	Procédure de laboratoire	111
4.2	Influence de la quantité de surfactant sur le produit fini	113

CONCLUSION.....	117
LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	119

LISTE DES TABLEAUX

	Page	
Tableau 2.1	Influence du mélange du pentane sur les temps caractéristiques et le gonflement	50
Tableau 2.2	Conditions expérimentales des essais A, B et C	51
Tableau 2.3	Résumé des quatre tests statistiques utilisés	78
Tableau 3.1	Caractéristiques des 13 échantillons analysés pour leur masse volumique	80
Tableau 3.2	Paramètres d'analyse du modèle linéaire ajusté	83
Tableau 3.3	Caractéristiques de l'échantillon 110 pour l'analyse de la masse volumique	86
Tableau 3.4	Échantillons fabriqués à une humidité relative comprise entre 45% et 55%	88
Tableau 3.5	Masses volumiques des échantillons pour une humidité relative comprise entre 45% et 55%	88
Tableau 3.6	Résultats du test de Newman-Keuls à 95% des masses volumiques avec une humidité comprise entre 45% et 55%	89
Tableau 3.7	Échantillons fabriqués à une humidité relative de 29% et 30%.....	90
Tableau 3.8	Masses volumiques des échantillons pour une humidité relative de 29% et 30%	91
Tableau 3.9	Caractéristiques des six échantillons analysés pour leur résistance à la compression	93
Tableau 3.10	Contraintes de compression à 10% de déformation pour les six échantillons testés	94
Tableau 3.11	Résultats du test de Newman-Keuls à 95% pour la répétabilité en compression	96
Tableau 3.12	Caractéristiques des cinq échantillons analysés pour leur résistance en traction	97
Tableau 3.13	Contraintes de traction à la rupture pour les cinq échantillons testés	98

Tableau 3.14	Caractéristiques des échantillons pour l'étude du surfactant sur la masse volumique et les propriétés mécaniques	101
Tableau 3.15	Masses volumiques mesurées en fonction de la quantité de surfactant ...	102
Tableau 3.16	Résultats du test de Newman-Keuls à 95% des masses volumiques en fonction de la quantité de surfactant	103
Tableau 3.17	Contraintes de compression à 10% de déformation mesurées en fonction de la quantité de surfactant	104
Tableau 3.18	Résultats du test de Newman-Keuls à 95% des contraintes de compression en fonction de la quantité de surfactant	105
Tableau 3.19	Contraintes de traction mesurées en fonction de la quantité de surfactant.....	106
Tableau 3.20	Caractéristiques des échantillons pour l'étude de l'effet du surfactant sur la résistance thermique.....	108
Tableau 3.21	Mesures de conductivité thermique en fonction de la quantité de surfactant.....	109

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1.1	Réaction de formation d'un groupement uréthane7
Figure 1.2	Réaction de l'isocyanate avec l'eau7
Figure 1.3	Réaction de formation d'un isocyanurate8
Figure 1.4	Évolution des modules G' et G'' de la mousse en cours de formation10
Figure 1.5	Mise en évidence de l'effet sur les cinétiques des réactions chimiques de la température d'enceinte par DSC11
Figure 1.6	Modules élastiques et visqueux G et G' mesurés par rhéométrie plan/plan pour différentes températures12
Figure 1.7	Évolution du degré de dégazage α construit à partir de la mesure du module élastique12
Figure 1.8	Évolution du degré de polymérisation β construit à partir de la mesure du module élastique13
Figure 1.9	Évolution des quatre temps caractéristiques des réactions en fonction de la température13
Figure 1.10	Mise en évidence de la chronologie thermo dépendante des deux réactions14
Figure 1.11	Installation de fabrication en continu de blocs de mousse souple18
Figure 1.12	Ligne de production discontinue de blocs PU19
Figure 1.13	Schéma d'une installation d'injection20
Figure 1.14	Isolation par projection de mousse PU21
Figure 1.15	Répartition des applications en fonction de la densité et rigidité des mousses de polyuréthane22
Figure 1.16	Illustration du polyuréthane injecté pour la stabilisation du sol23
Figure 1.17	Polyuréthane injecté sous la route pour le rehaussement de la chaussée...24
Figure 1.18	Méthode d'injection du PU pour le rehaussement de la chaussée.....24

Figure 1.19	Exemple d'isolation d'une toiture à l'aide de panneaux en PU.....	25
Figure 2.1	Balance Ohaus AX523/E	32
Figure 2.2	Barreau aimanté conçu pour le mélange des liquides visqueux	35
Figure 2.3	Petite hélice de mélange.....	36
Figure 2.4	Fond percé du moule recouvert de parement.....	37
Figure 2.5	Moule assemblé sans le couvercle	37
Figure 2.6	Moule assemblé avec le couvercle.....	38
Figure 2.7	Installation du moule sur le support en bois avec le bêcher de mélange ...	39
Figure 2.8	Vue du moule après l'essai à l'aide d'un mélangeur magnétique	40
Figure 2.9	Échantillon de polyuréthane obtenu à l'aide du mélangeur magnétique ...	40
Figure 2.10	Premier essai réalisé avec la deuxième stratégie	43
Figure 2.11	Coupe intérieure de l'échantillon n°1 de la deuxième stratégie	43
Figure 2.12	Grande hélice de mélange.....	44
Figure 2.13	Deuxième essai réalisé avec la deuxième stratégie.....	44
Figure 2.14	Coupe intérieure de l'échantillon n°2 de la deuxième stratégie	45
Figure 2.15	Troisième essai réalisé avec la deuxième stratégie.....	45
Figure 2.16	Coupe intérieure de l'échantillon n°3 de la deuxième stratégie	46
Figure 2.17	Évolution du front de gonflement de la mousse lors de la procédure n°2	46
Figure 2.18	Représentation du gonflement en usine	47
Figure 2.19	Montage expérimental de la troisième stratégie	48
Figure 2.20	Influence du pentane sur le gonflement en pots de miel.....	50
Figure 2.21	Perte massique du pentane dans le temps, essai A.....	52
Figure 2.22	Perte massique du pentane dans le temps, essai B	52
Figure 2.23	Perte massique du pentane dans le temps, essai C	53

Figure 2.24	Influence du nettoyage du tuyau sur le débit de MDI, vitesse 4	55
Figure 2.25	Influence du nettoyage du tuyau sur le débit de MDI, vitesse 3	55
Figure 2.26	Influence du nettoyage du tuyau sur le débit de polyol, vitesse 4	56
Figure 2.27	Exemple de défaut causé par une quantité de pentane trop importante.....	59
Figure 2.28	Comparaison entre la perte de matière causée par un temps de mélange trop long (gauche) et un temps de mélange optimisé (droite)	61
Figure 2.29	Moule entièrement démonté	62
Figure 2.30	Moule assemblé avec le parement	62
Figure 2.31	Sens de versement du mélange dans le moule	63
Figure 2.32	Inhomogénéité à la fin de la mousse.....	64
Figure 2.33	Exemple d'échantillon non complet mais exploitable après découpe (RAC).....	64
Figure 2.34	Exemple de spécimen pour l'étude de masse volumique	65
Figure 2.35	Exemple d'échantillon rempli (32cm*32cm) avec son sens de versement	66
Figure 2.36	Illustration de la numérotation des spécimens issus d'un échantillon.....	66
Figure 2.37	Essai de compression sur un spécimen de polyuréthane	68
Figure 2.38	Exemple de spécimen pour les essais mécaniques	69
Figure 2.39	Spécimen de traction collé sur ces deux supports en bois	70
Figure 2.40	Essai de traction d'un spécimen de polyuréthane.....	71
Figure 2.41	Rupture de la mousse lors d'un essai de traction	72
Figure 2.42	Rupture de l'interface parement/mousse lors d'un essai de traction.....	72
Figure 2.43	Rupture du parement lors d'un essai de traction	73
Figure 3.1	Graphique de l'évolution de la masse volumique en fonction de l'humidité relative	82
Figure 3.2	Régression linéaire de la masse volumique en fonction de l'humidité relative.....	83

Figure 3.3	Graphique en boîte à moustaches de la masse volumique	84
Figure 3.4	Graphique d'évolution de la masse volumique en fonction de la masse finale de pentane	85
Figure 3.5	Graphique d'évolution de la masse volumique en fonction de la température	87
Figure 3.6	Masses volumiques moyennes et écart-types à 95% des 13 échantillons de répétabilité.....	92
Figure 3.7	Courbes de la contrainte (kPa) en fonction de la déformation (%) des cinq spécimens de l'échantillon 108 testé en compression.....	95
Figure 3.8	Courbes de la force (N) en fonction de la déformation (%) des cinq spécimens de l'échantillon 108 testé en traction.....	99
Figure 3.9	Masses volumiques moyennes et écart-types à 95% en fonction du surfactant.....	103
Figure 3.10	Contraintes de compression moyennes et écart-types en fonction de la quantité de surfactant	105
Figure 3.11	Mesures de conductivités thermiques en fonction de la quantité de surfactant.....	109
Figure 4.1	Variation de la masse volumique en fonction de la concentration en surfactant	113
Figure 4.2	Variation de la résistance en compression en fonction du surfactant	114
Figure 4.3	Variation de la conductivité thermique en fonction du surfactant	115

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

ASTM	American Society for Testing and Materials
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Calorimétrie différentielle à balayage)
HR	Humidité relative
MDI	Methyl Di-Isocyanate (Diisocyanate de méthyle)
Mv	Masse Volumique
PU	Polyuréthane
R	Rempli
RAC	Rempli Après Coupé
T	Température
UV	Rayonnement ultraviolet

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

UNITÉS DE BASE

m	mètre
K	kelvin
mol	mole
°C	degré Celsius
Pa	pascal
%HR relative	pourcentage d'humidité relative
php	nombre de parts pour 100 parts de polyol (parts per hundred parts of polyol)
N	newton

UNITÉS DE VOLUME

m ³	mètre cube
ml	millilitre (=1cm ³)

UNITÉS DE LONGUEUR

m	mètre
cm	centimètre

UNITÉS DE MASSE

Masse

kg	kilogramme
g	gramme

Masse volumique

kg/m ³	kilogramme par mètre cube
-------------------	---------------------------

UNITÉS DE VITESSE

rpm	tour par minute (round per minute)
-----	------------------------------------

UNITÉS MÉCANIQUES

Contrainte

MPa	mégapascal
kPa	kilopascal

Force

kN	kilonewton
----	------------

UNITÉS DE TEMPS

h	heure
min	minute
s	seconde

UNITÉS DE TENSION

V	Volt
---	------

UNITÉS DE PUISSANCE

W	watt
---	------

UNITÉS THERMIQUES

W/m.K	watt par mètre par kelvin
m ² .K/W	mètre carré fois kelvin par watt

INTRODUCTION

Depuis sa découverte en 1937 par Otto Bayer, le polyuréthane est un matériau qui n'a cessé de prendre de l'expansion, tant au niveau de son utilisation que de la diversité de produits élaborés (Lee, 2004). Depuis les premières mousses flexibles, une large gamme de produits à base de polyuréthane est désormais vendue à travers le monde. Cela va des mousses pour la literie et les sièges à l'isolation des bâtiments en passant par les semelles de chaussures et certaines pièces automobiles. Un des produits largement utilisé aujourd'hui mais toujours en développement est la mousse de polyuréthane pour l'isolation des bâtiments (Agarwal et Gupta, 2011). Ce matériau alvéolaire est issu d'une réaction de polymérisation entre un isocyanate et un groupement hydroxyle, couplée à une réaction de dégagement gazeux (Ashida, 1995b) (Berthier, 2009). Ainsi, sa légèreté et sa rigidité, couplées à sa très bonne isolation thermique en font un matériau très concurrentiel dans le génie civil (Biron, 2014).

Il existe actuellement sur le marché quelques produits à destination du grand public, comme la mousse d'isolation à projeter soi-même. Ce projet de recherche est quant à lui centré sur la fabrication industrielle en continu de panneaux isolants en polyuréthane. En effet, ce projet de développement s'inscrit pleinement dans un contexte industriel. Il a été mis en place en partenariat avec un fabricant de panneaux d'isolation en mousse de polyuréthane dans une optique d'amélioration du produit actuel. Ce manufacturier avait donc besoin, dans un premier temps, d'une méthode relativement peu coûteuse pour être capable de fabriquer des produits aux propriétés semblables aux panneaux d'usine. Il pourra ainsi, dans un deuxième temps, réaliser des tests de formulation sur les mousses pour améliorer son produit. Des lignes tests de fabrication se trouvent actuellement sur le marché. Cependant, en raison de leur prix élevé, elles peuvent parfois constituer un investissement trop coûteux pour les industriels (Ashida, 1995a). Par conséquent, la mise au point d'une procédure de fabrication en laboratoire peu coûteuse permettrait d'avoir un outil fonctionnel tout en gardant un maximum d'informations sur leur produit en interne.

L'objectif principal de ce projet de recherche consistait donc à établir une procédure permettant de produire en laboratoire des échantillons de mousse aux caractéristiques identiques aux panneaux d'usine. Une procédure de laboratoire pour l'étude des mousses de polyuréthane avait déjà été mise en place lors de travaux préliminaires. Cependant, les produits fabriqués à l'aide de cette méthode n'étaient pas assez représentatifs des produits d'usine. Ils ne permettaient donc pas d'étudier certaines des caractéristiques principales de la mousse.

Ce projet est donc centré sur l'élaboration d'une procédure de laboratoire dont les paramètres de contrôle ont été déterminés avec l'industriel afin de s'assurer de la conformité des échantillons de laboratoire par rapport aux produits d'usine : la masse volumique, la résistance en compression et en traction et la résistance thermique. Il s'agit de quatre paramètres essentiels pour la normalisation et la vente des panneaux isolants en polyuréthane. Il suffit ainsi de comparer ces caractéristiques pour les deux produits (panneaux d'usine et échantillons de laboratoire) pour ainsi à terme valider ou non la procédure de laboratoire.

Dans le cadre d'une mise en œuvre de la procédure, le second objectif de ce projet est d'étudier et de quantifier l'effet d'un ou plusieurs composants de la formulation de la mousse sur les propriétés du produit final. En plus d'étudier et de quantifier l'influence de certains composants sur le produit final, cette étude permet aussi d'aider à la résolution de certains problèmes rencontrés sur la ligne de production continue.

Ce mémoire est constitué des parties suivantes. Le premier chapitre, à travers un état de l'art des mousses de polyuréthane, décrit les principaux composants des mousses de polyuréthane, leurs conditions de fabrication ainsi que les différents procédés de mise en forme. Ce chapitre recense également plusieurs applications des mousses dans le génie civil et les exigences au niveau du produit que cela implique. Dans un deuxième chapitre, les matériaux utilisés et la méthode suivie sont détaillés. Ceci inclut les différents essais de procédure ainsi que les méthodes de mesure et d'analyse des échantillons. Le chapitre 3 est consacré à la présentation des résultats obtenus et leur analyse. Enfin un chapitre de discussion de ces résultats et une conclusion complètent le mémoire.

CHAPITRE 1

ÉTAT DE L'ART

1.1 Caractéristiques générales des mousses de polyuréthane

1.1.1 Catégories des mousses de polyuréthane

Les mousses de polyuréthane sont généralement classées selon trois critères : la flexibilité, la structure cellulaire et la masse volumique. En fonction de ces caractéristiques, chaque type de mousse a des applications différentes (Janik, Sienkiewicz et Kucinska-Lipka, 2014) (Berthier, 2009). Par exemple, les mousses les plus légères sont utilisées pour les sièges de voiture ou les coussins alors que les mousses plus rigides sont souvent utilisées dans le génie civil pour l'isolation des bâtiments sous forme de panneaux ou sous forme de mousse giclée par spray.

Au niveau de la flexibilité, les mousses sont dites flexibles ou rigides. Les mousses flexibles sont créées à partir de polyols de haute masse molaire et de basse fonctionnalité (Ionescu, 2005a). Elles possèdent une majorité de cellules ouvertes et leur degré de réticulation est assez faible (Janik, Sienkiewicz et Kucinska-Lipka, 2014) (Defonseka, 2013a). Les mousses rigides sont créées à partir de polyols de basse masse molaire et de haute fonctionnalité (Ionescu, 2005a) (Ionescu, 2005b). Elles possèdent environ 90% de cellules fermées (Peacock et Calhoun, 2006) et leur degré de réticulation est très élevé (Janik, Sienkiewicz et Kucinska-Lipka, 2014).

Les mousses de polyuréthane étant des matériaux alvéolaires, leur structure cellulaire comprend une majorité de cellules ouvertes ou au contraire une majorité de cellules fermées (Berthier, 2009). Le gaz qui est contenu les cellules ouvertes est l'air ambiant. Il n'y a pas de gaz spécifique emprisonné dans les cellules, contrairement aux cellules fermées qui emprisonnent un gaz comme le CO₂ ou le pentane. Les mousses à majorité de cellules ouvertes sont en général de basse densité alors que les mousses à majorité de cellules fermées possèdent en général une densité plus élevée.

La masse volumique des mousses de polyuréthane est généralement située entre 15 kg/m³ et 800 kg/m³ en fonction des formulations et des utilisations. Les mousses flexibles possèdent des masses volumiques plutôt basses (environ de 10 kg/m³ à 200 kg/m³) comparées aux mousses rigides (environ de 20 kg/m³ à 800 kg/m³) (Lee, 2004) (Biron, 2014) (Peacock et Calhoun, 2006). Pour les mousses rigides, la densité influence grandement certains paramètres comme la résistance en compression, les propriétés barrières et la conductivité thermique (Thirumal et al., 2008) (Ridha, 2007).

1.1.2 Principaux composants

Les mousses de polyuréthane sont obtenues à l'aide d'un mélange de plusieurs composants (Berthier, 2009). Chaque composant joue un rôle bien défini dans la fabrication de la mousse et, selon l'usage du produit fini, les divers composants peuvent être inclus en plus ou moins grande quantité. Avant de réagir entre eux, ces produits se présentent sous une forme allant de liquide à pâte visqueuse.

Le premier composant de la mousse de polyuréthane est l'un des deux diisocyanates suivants : le toluène diisocyanate (TDI) ou le diphenylméthane diisocyanate (MDI). Le premier est un liquide très fluide et incolore (Berthier, 2009), de toxicité élevée (Shimoyama, 1998), moins cher que le MDI et souvent utilisé pour les mousses flexibles et les élastomères, contrairement au MDI qui est souvent utilisé pour les mousses rigides (Ashida, 1995b) (Ionescu, 2005b). Ce dernier est l'isocyanate le plus utilisé pour les mousses de polyuréthane notamment car il est moins毒 que le TDI (Shimoyama, 1998). D'autres MDI peuvent cependant être utilisés pour améliorer les caractéristiques du produit final comme le MMDI (MDI Monomère) ou le PMDI (MDI Polymérique) (Berthier, 2009) (Janik, Sienkiewicz et Kucinska-Lipka, 2014) (Grünbauer et al., 2004).

L'autre composant qui, en réagissant avec le MDI, va former le réseau polyuréthane est le polyol (Berthier, 2009) (Ashida, 1995b). Les polyols utilisés sont classés en deux catégories : les polyéther polyols et les polyester polyols. Les premiers sont fabriqués à partir des oxydes

d'éthylène ou de propylène. Ils sont résistants à l'hydrolyse et plus souvent utilisés que les polyesters à cause de leur prix moins élevé. Ils entrent dans la constitution d'une grande variété de mousses de polyuréthane (flexible, rigide, élastomère, ...). Les polyester polyols, quant à eux, sont fabriqués à partir d'acide adipique, sont sujets à l'hydrolyse (Grünbauer et al., 2004) et possèdent une viscosité plus élevée. Ils comprennent les polyesters aliphatiques, utilisés pour les mousses flexibles et les élastomères, et les polyesters aromatiques, utilisés pour les mousses rigides et les isocyanurates. Les produits obtenus à l'aide d'un polyester polyol ont l'avantage de posséder de meilleures propriétés.

Pour obtenir un matériau alvéolaire tel que la mousse de polyuréthane, un agent gonflant est nécessaire (Berthier, 2009). Il en existe deux sortes : les agents gonflants par voie chimique et les agents gonflants par voie physique. L'agent gonflant par voie chimique le plus courant dans l'industrie est l'eau. Qu'elle soit contenue naturellement dans les polyols ou qu'elle soit ajoutée, l'eau réagit avec l'isocyanate pour former du gaz carbonique et des urées, avec un fort dégagement de chaleur. C'est pour cette raison qu'il existe une quantité maximale d'eau qu'on peut ajouter dans un mélange en fonction de la formulation (Defonseka, 2013c) (Peacock et Calhoun, 2006).

Les agents gonflants par voie physique sont, quant à eux, inertes vis-à-vis des autres composants (Siversten, 2007) (Berthier, 2009) (Grünbauer et al., 2004). Leur point d'ébullition est bas, ce qui leur permet d'être vaporisés par l'exothermicité de la réaction. Avant 1990, les CFC (chlorofluorocarbones) étaient très utilisés car ils présentaient l'avantage d'être non toxiques et inflammables. En revanche, ils jouaient un rôle important dans la destruction de la couche d'ozone et ont donc été interdits. Pour les remplacer, plusieurs produits peuvent être utilisés comme les HCFC (chlorofluorocarbures hydrogénés) ou le CO₂ liquide, moins cher et moins inflammable et qui facilite la production de mousses basses densités. Le pentane est aussi souvent utilisé car il est sans effet sur la couche d'ozone, même si c'est un produit inflammable.

Pour optimiser les processus de transformation industriels, les différentes réactions qui interviennent lors du mélange des composants sont accélérées et régulées par l'emploi de catalyseurs aminés et de catalyseurs métalliques (Berthier, 2009). Ces premiers contiennent principalement des amines tertiaires et agissent sur la réaction de l'isocyanate avec l'eau et le polyol. Ils jouent un rôle important dans le démarrage et la vitesse d'expansion. Les catalyseurs à base de sels métalliques agissent de manière efficace (ils sont très actifs lors de la réaction) sur la réaction de polymérisation entre l'isocyanate et le polyol (Defonseka, 2013c) (Grünbauer et al., 2004).

Un tensioactif, ou surfactant, peut également être ajouté : il est souvent à base de polysiloxanes (Han et al., 2009) (Berthier, 2009) (Lim, Kim et Kim, 2008). Ses rôles sont multiples. C'est un émulsifiant (il favorise le bon mélange des composants), un stabilisateur (il intervient dans la formation de la mousse et garantit un état uniforme) et un régulateur de cellules (il contrôle l'état des parois des cellules et leur taille).

Finalement, d'autres adjuvants peuvent venir s'ajouter au mélange, bien qu'ils n'apparaissent qu'en plus petite quantité (Berthier, 2009; Defonseka, 2013c). Les principaux sont des retardateurs de flamme ou agents ignifugeants, formés de brome, de phosphate ou de chlore et principalement utilisés dans les produits pour le transport et le bâtiment. Il existe aussi des stabilisateurs UV, des ouvreurs de cellules ou encore des pigments organiques ou minéraux pour colorer la mousse.

1.1.3 Principales réactions de formation de la mousse

1.1.3.1 Réaction isocyanate/polyol

Cette réaction est de type polyaddition et est exothermique (Berthier, 2009) (Grünbauer et al., 2004). Elle s'effectue entre un groupement hydroxyle (-OH) et un groupement isocyanate (-NCO) pour former des groupes uréthanes et ainsi construire le réseau polymère (Figure 1.1). La vitesse de réaction est modulée par les catalyseurs de polymérisation.

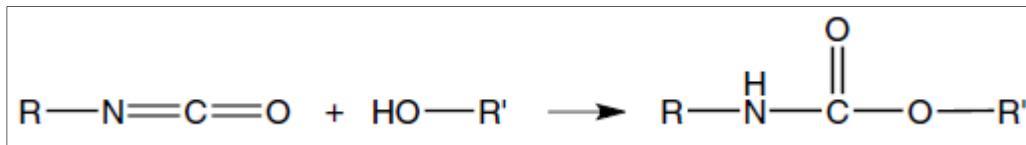


Figure 1.1 Réaction de formation d'un groupement uréthane
Tirée de (Peacock et Calhoun, 2006) p.365

1.1.3.2 Réaction isocyanate/eau

La réaction entre les isocyanates et l'eau forme une polyurée avec dégagement de dioxyde de carbone (CO_2) (Berthier, 2009) (Grünbauer et al., 2004). La formation d'urée sera utilisée pour durcir les mousses et le dégagement de CO_2 sera utile pour provoquer l'expansion (Figure 1.2). C'est une réaction lente qui nécessite l'utilisation de catalyseurs et d'une agitation.

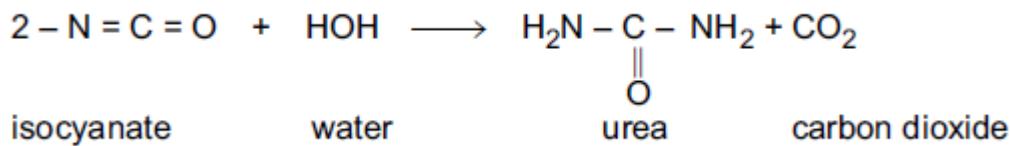


Figure 1.2 Réaction de l'isocyanate avec l'eau
Tirée de (Stone, 2004) p.80

1.1.3.3 Réaction isocyanate/isocyanate

Selon le ratio d'isocyanates introduits dans le mélange, une autre réaction peut avoir lieu lors de la formation de la mousse : la réaction isocyanate/isocyanate (Stone, 2004). En effet, lors de l'élaboration d'une mousse de polyuréthane, le rapport isocyanate/polyol peut être assez élevé de façon à permettre aux isocyanates n'ayant pas réagi avec le polyol ou l'eau de réagir entre eux afin de former des cycles trimères isocyanurates (Figure 1.3). Ces isocyanurates améliorent l'effet retardateur de flamme des mousses rigides. Les mousses de polyuréthanes possédant un grand nombre d'isocyanurates sont appelées polyisocyanurates (PIR). Ils sont en général composés de polyester polyols et sont très utilisés dans l'industrie du bâtiment. En effet, ils servent à fabriquer des panneaux isolants pour les bâtiments. La mousse est très

isolante thermiquement et la quantité d'isocyanurates présente dans la mousse leur confère une meilleure résistance au feu que la plupart des autres mousses de polyuréthane (Berthier, 2009) (Pielichowski et Njuguna, 2005) (Grünbauer et al., 2004).

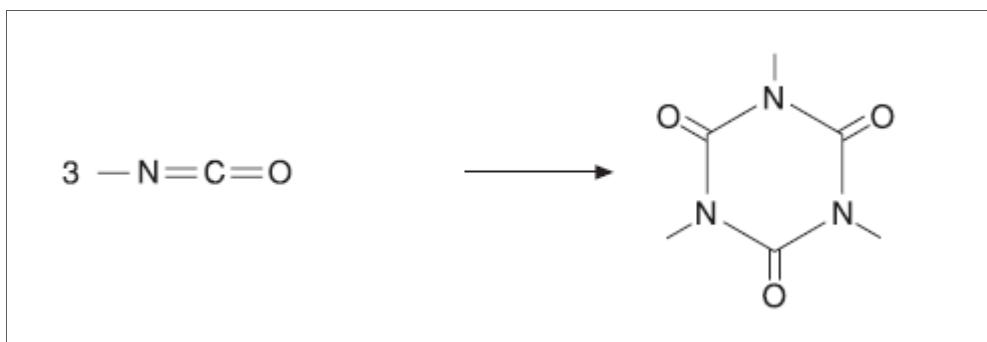


Figure 1.3 Réaction de formation d'un isocyanurate
Tirée de (Stone, 2004) p.80

1.2 Fabrication de la mousse de polyuréthane

1.2.1 Conditions générales de fabrication

L'élaboration d'une mousse de polyuréthane aux propriétés souhaitées requiert un nombre important de produits et demeure par conséquent une opération assez complexe (Bikard, 2009). De plus, le produit fini dépend fortement des conditions de fabrication de la mousse. Les différentes étapes du moussage sont décrites ci-dessous.

Le moussage du polyuréthane peut être séparé en quatre étapes : l'induction, l'expansion, la polymérisation et le mûrissement (Janik, Sienkiewicz et Kucinska-Lipka, 2014) (Bikard, 2009). Ces quatre étapes chronologiques, dont les frontières sont plus ou moins nettes, correspondent à des évolutions microstructurales et des propriétés rhéologiques différentes. Elles sont régies par les deux réactions qui ont lieu pour former la mousse : la réaction de dégagement gazeux et la réaction de polymérisation. De ces deux réactions découlent quatre temps caractéristiques utilisés pour étudier l'influence de certains paramètres sur la cinétique de réaction comme par exemple la température du moule. Ces quatre temps sont : le temps

d'induction du dégagement gazeux (t_{gas}), le temps de dégagement gazeux (t_{gas}), le temps d'induction du gel (t_{gel}) et le temps de gel (t_{gel}), le gel correspondant à la polymérisation. À chacun de ces temps caractéristiques correspond un flux de chaleur, un module élastique et un module visqueux. C'est-à-dire qu'à chacun de ces quatre temps, la mousse est dans un état particulier.

Ainsi, avec ces quatre étapes chronologiques et ces quatre temps caractéristiques, le moussage peut être décrit comme suit (Bikard, 2009) (Janik, Sienkiewicz et Kucinska-Lipka, 2014). Les premières secondes de la réaction chimique, juste après le mélange des matières premières, correspond à l'induction. Dans un premier temps, des germes de bulles de gaz commencent à apparaître. Le liquide est assez visqueux et les modules visqueux et élastiques sont semblables et évoluent très peu. Le comportement mécanique du mélange est donc très peu modifié (voir Figure 1.4, de t_0 à t_{gas}). Chaque bulle reste isolée des autres et peut commencer à croître assez librement. Puis, dans un deuxième temps, lorsque la fraction volumique de bulles de gaz devient plus importante, le mélange se fluidifie et les deux modules diminuent (voir Figure 1.4, de t_{gas} à t_{gel}). À cette étape de la réaction, l'isocyanate commence à réagir avec le polyol et avec l'eau.

Ensuite l'expansion prend place dans le mélange (Bikard, 2009) (Janik, Sienkiewicz et Kucinska-Lipka, 2014). Elle est constituée de deux phénomènes dont le premier est appelé séparation de phases. Les bulles de gaz continuent à croître jusqu'à ce que le taux de gaz soit supérieur à 80% grâce au développement des bulles de CO₂ mais aussi aux autres agents gonflants qui passent à l'état gazeux à la faveur de l'exothermicité de la réaction et de l'élévation de la température du mélange. On parle alors de mousse sèche. Le liquide se retrouve confiné par les parois minces qui séparent les couches de gaz. La microstructure cellulaire est obtenue et ne variera presque plus au fil de la réaction (voir Figure 1.4, de t_{gas} à t_{gel}). Le second phénomène est appelé amorçage de la réticulation du polyuréthane. À ce moment de la réaction, le comportement mécanique des parois des cellules, et par conséquent l'évolution cellulaire de la mousse, dépend directement des cinétiques du dégagement gazeux et de la polymérisation. Si la réaction de polymérisation débute trop tard, la réaction de

dégagement gazeux conduit à l'obtention d'une mousse liquide qui a du mal à être stabilisée et qui risque de s'effondrer. À contrario, si la réaction de polymérisation débute trop tôt, le liquide se rigidifie trop rapidement, ce qui empêche la microstructure de se développer (voir Figure 1.4, de t_{gel} à t_{gel}).

Lors de la troisième étape, c'est la polymérisation en elle-même qui se déroule. Les chaînes se réticulent et entraînent la formation du réseau tridimensionnel autour des bulles de gaz (voir Figure 1.4, de t_{gel} à environ $t = 400$ s).

Enfin, lors de la quatrième et dernière étape, à environ 400 secondes (bien après le temps de gel), les modules ont augmenté mais n'ont pas atteint leur valeur maximale (Bikard, 2009) (Janik, Sienkiewicz et Kucinska-Lipka, 2014). La mousse n'a pas encore acquis ses propriétés mécaniques finales. La réaction de polymérisation continue encore plusieurs heures, c'est le temps de mûrissement (voir Figure 1.4).

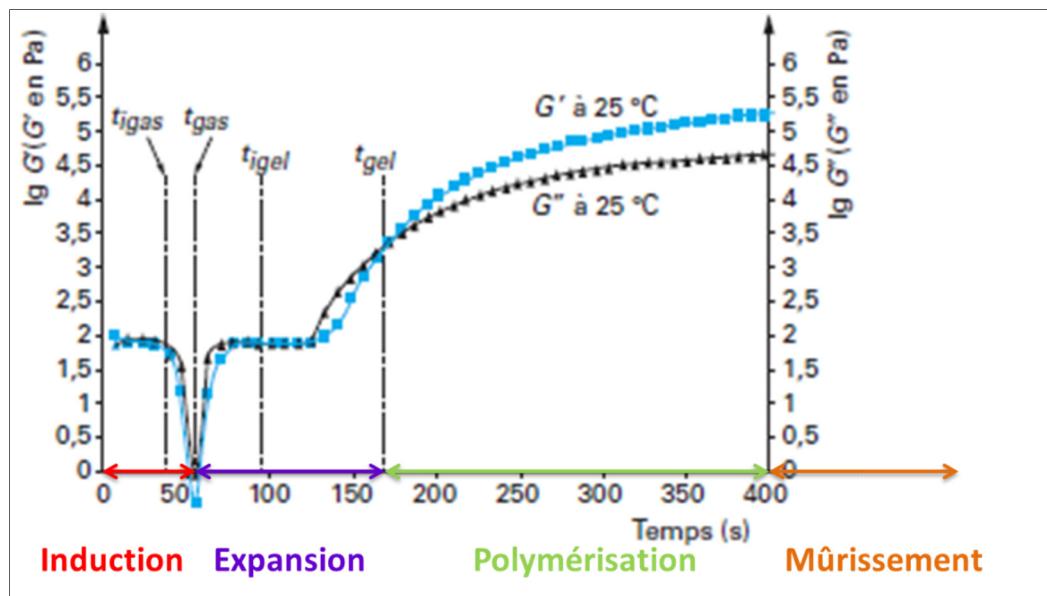


Figure 1.4 Évolution des modules G' et G'' de la mousse en cours de formation
Reproduite et adaptée avec l'autorisation de (Bikard, 2009) p.4

1.2.2 Rôle de la température

Dans le processus de moussage la température joue un rôle important. La Figure 1.5 montre l'influence de la température sur la cinétique de réaction.

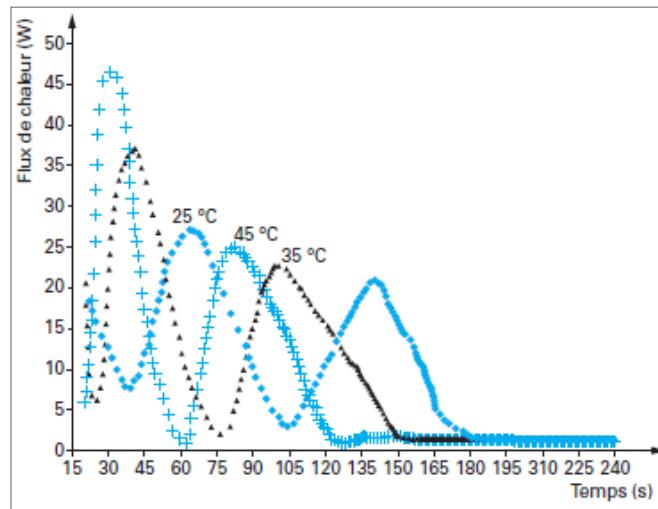


Figure 1.5 Mise en évidence de l'effet sur les cinétiques des réactions chimiques de la température d'enceinte par DSC
Tirée de (Bikard, 2009) p.5

En effet, les deux pics de flux de chaleur, qui correspondent aux deux réactions exothermiques que sont le dégagement gazeux et la polymérisation (les minimums de flux correspondant aux inductions des deux réactions) se trouvent décalés dans le temps en fonction de la température de réaction (Bikard, 2009). De plus, la viscosité dépend elle aussi de la température par le biais des modules visqueux et élastiques comme le montre la Figure 1.6. Enfin le degré d'avancement des deux réactions (α et β) dépend de la température (Figure 1.7 et Figure 1.8) tandis que la température elle-même dépend de l'avancement des réactions. Par conséquent, nous sommes en présence d'un couplage thermo-chemio-rhéologique fort tel que :

$$\eta = f(T, \alpha, \beta) \quad (1.1)$$

Avec :

- η (Pa.s) : la viscosité dynamique;
- T (°C) : la température;
- α : le degré d'avancement de la réaction de dégagement gazeux;
- β : le degré d'avancement de la réaction de polymérisation.

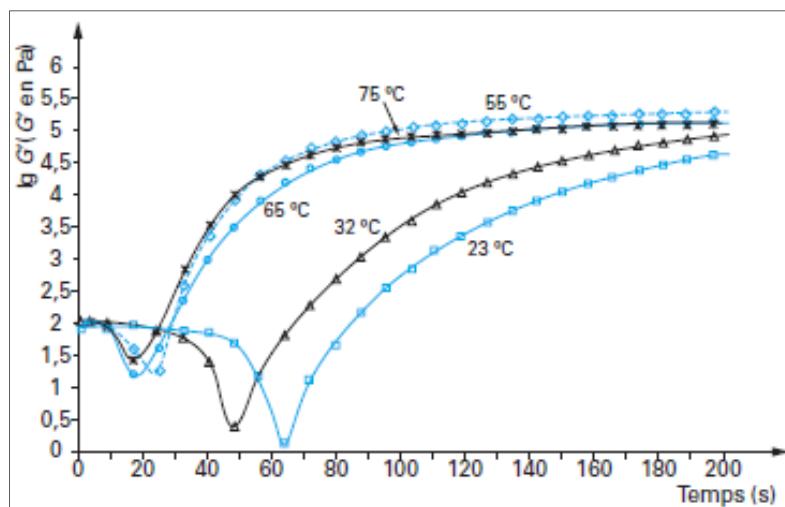


Figure 1.6 Modules élastiques et visqueux G et G' mesurés par rhéométrie plan/plan pour différentes températures
Tirée de (Bikard, 2009) p.6

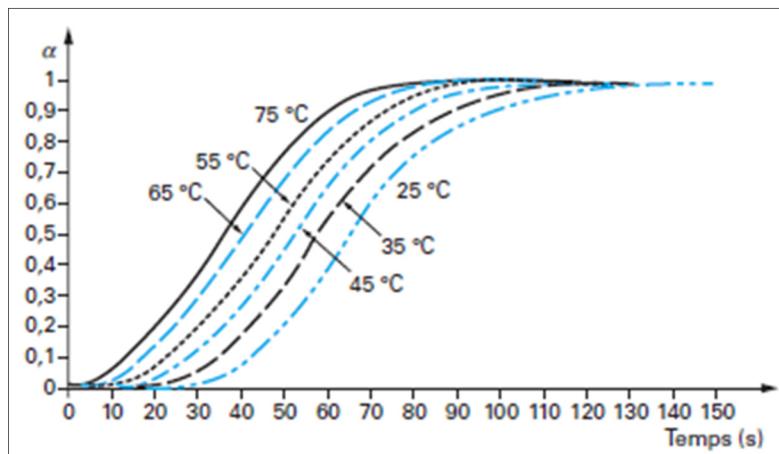


Figure 1.7 Évolution du degré de dégazage α construit à partir de la mesure du module élastique
Tirée de (Bikard, 2009) p.7

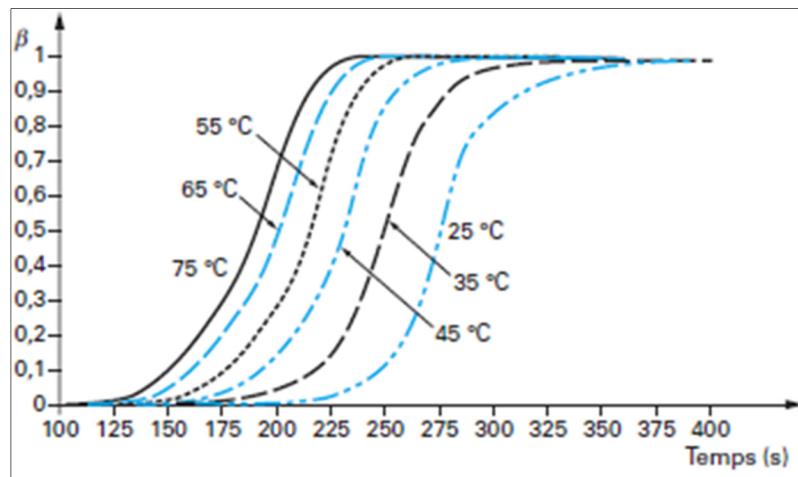


Figure 1.8 Évolution du degré de polymérisation β construit à partir de la mesure du module élastique
Tirée de (Bikard, 2009) p.7

Le contrôle de la température du procédé de fabrication est donc un paramètre très important (Bikard, 2009). Les temps caractéristiques peuvent être décalés et la durée de chaque réaction peut être rallongée ou raccourcie en fonction de cette température. La Figure 1.9 montre que les réactions de polymérisation et de dégagement gazeux se décalent l'une par rapport à l'autre avec des tendances différentes selon la température.

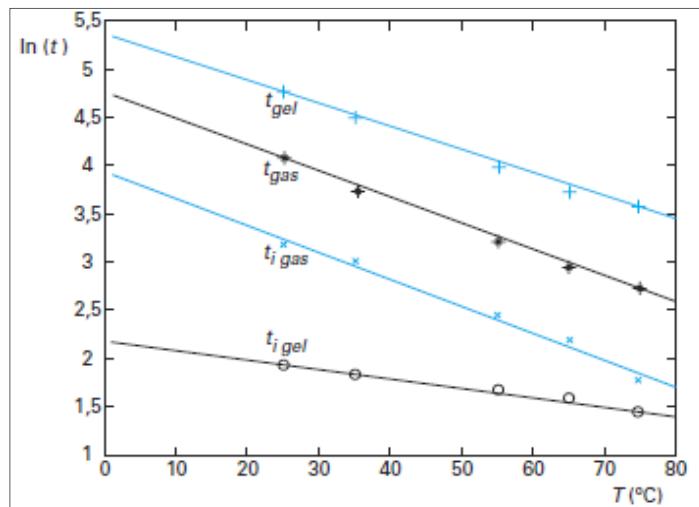


Figure 1.9 Évolution des quatre temps caractéristiques des réactions en fonction de la température
Tirée de (Bikard, 2009) p.6

Ainsi, comme le montre la Figure 1.10, il faut optimiser la durée et le démarrage de chacune des phases en fonction de la température du procédé, et de la quantité et de la nature chimique des réactifs pour réunir les conditions requises pour la microstructure cellulaire de la mousse (Bikard, 2009) (Special Effect Supply, 2002). L'optimum recherché est tel que t_{gas} et t_{gel} soient suffisamment proches (Figure 1.10). En effet, plus la réaction de polymérisation démarre tard par rapport au dégagement gazeux, plus la probabilité d'effondrement de la mousse est élevée (cas des faibles températures sur la Figure 1.10). A l'inverse, si la réaction de polymérisation démarre trop tôt et que la réaction de dégagement gazeux n'est pas achevée, cela peut représenter un frein sur le développement de la microstructure cellulaire (cas des plus hautes températures sur la Figure 1.10).

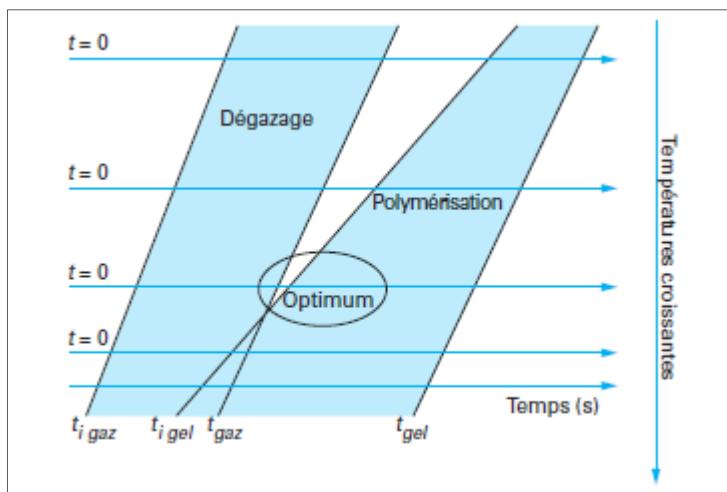


Figure 1.10 Mise en évidence de la chronologie thermo dépendante des deux réactions
Tirée de (Bikard, 2009) p.6

1.2.3 Temps caractéristiques

Du point de vue du processus de fabrication, la réaction de la mousse de polyuréthane peut aussi être caractérisée par plusieurs temps représentatifs de certaines étapes de son avancement, par exemple le temps de crème (ou temps de démarrage), le temps de montée, le temps de gel ou temps hors-poisson et le temps de mûrissement (Berthier, 2009) (Janik, Sienkiewicz et Kucinska-Lipka, 2014). Ces quatre temps sont en lien direct avec les temps énoncés dans la

section 1.2.1 (Conditions générales de fabrication p.8). Ils sont plus facilement mis en évidence sans outils spéciaux et par conséquent plus faciles à évaluer pour le fabricant.

Le temps de crème est le temps écoulé depuis le début du mélange jusqu'à l'apparition du début de réaction, le moment où le mélange devient crémeux (Janik, Sienkiewicz et Kucinska-Lipka, 2014), ou plus précisément pour un polymère expansé, lorsqu'il y a changement d'état de surface de la mousse (Berthier, 2009). Il correspond à l'induction.

Le temps de montée commence au moment du mélange et se termine lorsque le produit en expansion a atteint son volume maximum (Berthier, 2009) (Janik, Sienkiewicz et Kucinska-Lipka, 2014). Cela correspond au moment où le dégagement gazeux est fini et la polymérisation a été induite mais n'est pas finie.

Le temps de gel, quant à lui, est atteint lorsque la surface de la mousse en expansion n'adhère plus au doigt posé à sa surface. Cela signifie que le mélange visqueux s'est solidifié (Janik, Sienkiewicz et Kucinska-Lipka, 2014) (Berthier, 2009). Le temps de gel est passé, les modules mécaniques ont beaucoup augmenté mais vont continuer à évoluer pendant le temps de mûrissement.

Le temps de mûrissement est le temps compté depuis le début du mélange jusqu'à ce que celui-ci ait obtenu ces propriétés mécaniques finales (Berthier, 2009) (Janik, Sienkiewicz et Kucinska-Lipka, 2014). Cette définition est semblable à celle énoncée dans la section 3.1. (Peacock et Calhoun, 2006). La réaction de polymérisation n'est complète que lorsque le temps de mûrissement est atteint. Ce processus prend en règle générale 24 heures (Berthier, 2009) (Sturgess, 2012).

1.3 Procédés de fabrication

1.3.1 Méthodes de synthétisation du polymère

D'un point de vue chimique, il existe deux méthodes pour synthétiser une mousse de polyuréthane au niveau industriel (Welch, 2013). La première utilise les produits chimiques directement pour former la mousse et n'utilise pas de pré-polymère. Elle est appelée méthode « one-stage » ou encore « one-shot ». La seconde utilise les produits chimiques en deux temps et passe par l'élaboration d'un pré-polymère. Elle est appelée la méthode « two-stage » ou « two-shot » (Janik, Sienkiewicz et Kucinska-Lipka, 2014).

Durant la méthode « one-stage », tous les composants (diisocyanate, polyol, agents gonflants, catalyseurs, etc.) sont mélangés et versés directement dans un moule ou sur un convoyeur lors de coulée continue (voir section 1.3.2.1) (Janik, Sienkiewicz et Kucinska-Lipka, 2014) (Welch, 2013). De cette façon, la vitesse de réaction est contrôlée par les catalyseurs et le mélange monte rapidement en température grâce à l'exothermicité de la réaction entre l'eau et l'isocyanate. Les composants sont répartis dans deux contenants différents avant d'être mélangés afin d'obtenir une meilleure homogénéité du produit final. En effet, l'isocyanate, appelée partie A, constitue la première partie du mélange. Les autres composants, dont le polyol, les catalyseurs, les agents gonflants et autres adjuvants, constituent la seconde partie du mélange, qui est appelée partie B.

La méthode « two-stage » diffère de la première méthode énoncée par la production d'un composant pré-polymère (Welch, 2013) (Janik, Sienkiewicz et Kucinska-Lipka, 2014). Ce pré-polymère uréthane est synthétisé à partir d'un polyol en présence de diisocyanate en excès. Le liquide obtenu est donc composé d'oligomères uréthane terminés par des groupes isocyanate et de diisocyanate n'ayant pas réagi. C'est seulement par la suite que les autres composants sont ajoutés au mélange initial dans le but de synthétiser le produit final. Cette méthode est souvent employée pour la fabrication de pièces moulées et permet d'abaisser la température de réaction. Par conséquent, les fabricants l'utilisent souvent lors de l'élaboration de produits complexes aux propriétés exigeantes et pour des pièces moulées à froid.

1.3.2 Procédés d'élaboration

En fonction de l'utilisation du produit final (panneaux isolants ou matelas par exemple), de la quantité de produits souhaitée (production industrielle ou pièces de géométries complexes, spécifiques) et du type de mousse souhaité (rigide ou souple), il existe plusieurs méthodes de production de la mousse de polyuréthane dont les principales sont la coulée continue, la coulée discontinue, l'injection et la projection.

1.3.2.1 La coulée continue

Ce procédé permet la production rapide et en grand nombre de larges blocs de mousse en milieu industriel (Bikard, 2009) (Defonseka, 2013b). Les deux parties du mélange sont mélangées sous pression et le mélange obtenu est rapidement déposé en continu par une tête de coulée sur une bande de parement horizontale. Cette bande de parement, souvent composée de papier kraft ou d'un film de polyéthylène, est entraînée par un convoyeur (bande transporteuse mue par des rouleaux). Le mélange, dont l'expansion débute très tôt, est également contenu sur les côtés par des bandes de papier kraft ou des rouleaux. Pendant toute la durée de son expansion, la mousse avance sur le convoyeur à une vitesse de plusieurs mètres par minute (Figure 1.11). À la fin du convoyeur, la longue bande de mousse obtenue est découpée en blocs par une scie puis sont stockés pour le mûrissement.

Dans le cas de mousses rigides, le produit fini forme un panneau de mousse de polyuréthane d'une épaisseur n'excédant pas une vingtaine de centimètres (Berthier, 2009). Dans le cas de mousses souples, le produit obtenu est sous forme de blocs plus épais et plus larges que les panneaux de mousse rigide. L'épaisseur peut atteindre 1.5m et la largeur 2.5m.

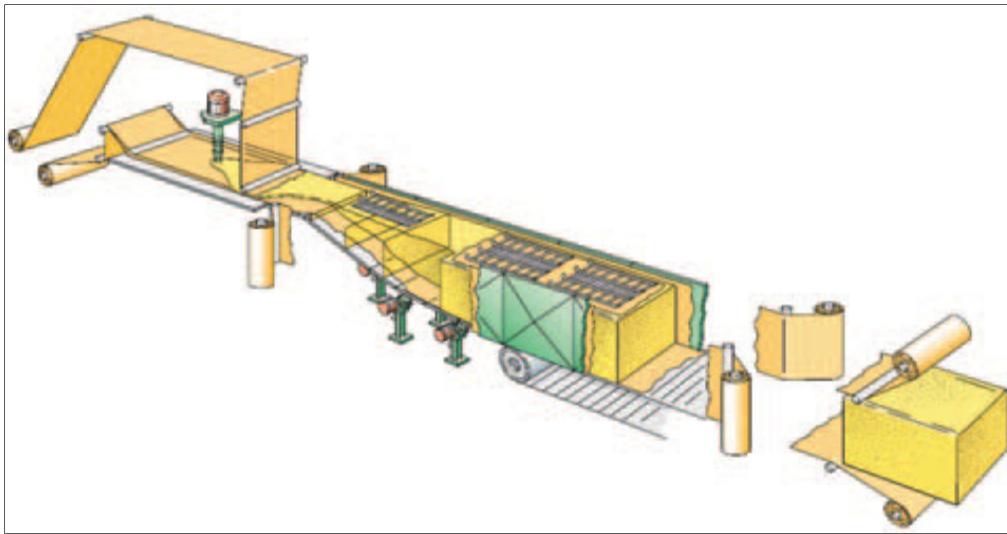


Figure 1.11 Installation de fabrication en continu de blocs de mousse souple
Tirée de (Berthier, 2009) p.12

1.3.2.2 Coulée discontinue

Lors de ce procédé, le liquide réactif, mélangé dans une machine basse pression ou haute pression, peut être coulé dans un moule ouvert ou dans une enveloppe conformée dans un support (Berthier, 2009). Le moule ouvert se déplace devant la tête de coulée où il est rempli puis déplacé, fermé et verrouillé ou laissé ouvert. Dans le cas d'un moule ouvert, la mousse est en expansion libre, contrairement au moule fermé où la mousse est contenue. La mousse est démoulée dès lors que le polyuréthane a une tenue mécanique suffisante (Figure 1.12). Les blocs sont ensuite stockés pour le mûrissement. Cette mise en œuvre permet la fabrication en quantité industrielle de pièces un peu plus complexes que les panneaux ou les blocs.



Figure 1.12 Ligne de production discontinue de blocs PU
Tirée de (DPS, 2016)

1.3.2.3 Injection

Le procédé d'injection est assez similaire à celui de la coulée discontinue (Berthier, 2009) (Bikard, 2009) (Defonseka, 2013b). Le processus est séquentiel et la coulée s'effectue dans un moule. La différence entre ces deux procédés est que, pour l'injection la coulée est effectuée dans un moule déjà fermé, grâce à une machine haute pression. L'expansion étant confinée dans ce moule fermé, des événements doivent être placés sur le pourtour du moule afin de permettre à l'air initialement emprisonné dans le moule de s'en échapper. La mousse peut ainsi se développer en évitant la surpression (Figure 1.13). Comme la mousse remplit la totalité du moule, cette façon de mettre en œuvre la mousse de polyuréthane permet d'obtenir un produit d'une grande homogénéité en fonction de la densité demandée et de former des pièces à géométrie complexe.

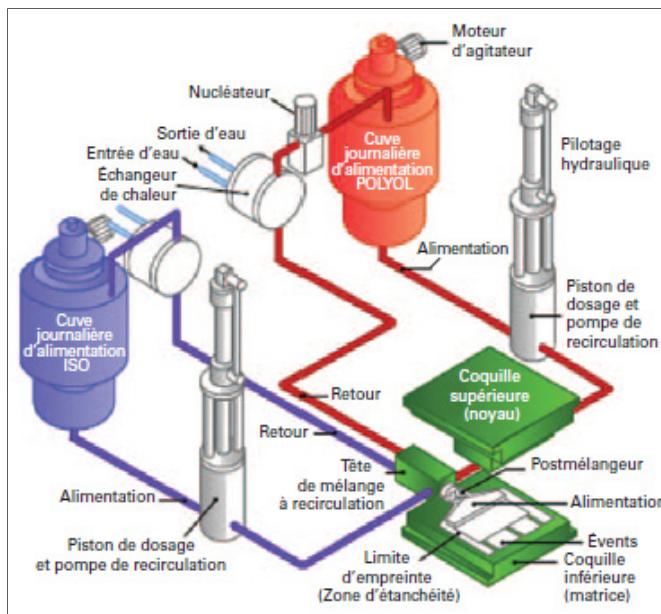


Figure 1.13 Schéma d'une installation d'injection
Tirée de (Bikard, 2009) p.13

1.3.2.4 Projection

La projection de mousse de polyuréthane est un procédé particulier (Crespo et Galà, 1999) (Huang et Tsuang, 2014) (Berthier, 2009). Elle est principalement utilisée sur des chantiers de construction ou de rénovation en génie civil. Les machines utilisées sont spécialement conçues pour cet usage et fonctionnent à basse ou haute pression. Grâce à ces machines, le polyuréthane peut être projeté sur des surfaces moyennes mais aussi sur de petites surfaces nécessitant une certaine précision. Les matières utilisées, qu'elles soient compactes ou expansées, sont très réactives et assez adhérentes pour pouvoir être projetées sur des parois verticales (Figure 1.14). Cependant, cette technique de mise en œuvre peut présenter un danger pour l'ouvrier qui applique le produit ou pour toute personne étant en contact avec le produit avant la fin de la période de mûrissement si l'environnement n'est pas assez ventilé.



Figure 1.14 Isolation par projection de mousse PU
Tirée de (Kristof, 2013)

1.4 Applications de la mousse de polyuréthane

1.4.1 Principaux secteurs industriels

Les produits à base de mousse de polyuréthane sont, de nos jours, des produits très utilisés sur certains marchés (Berthier, 2009) (Janik, Sienkiewicz et Kucinska-Lipka, 2014) (Peacock et Calhoun, 2006). En fonction de leurs propriétés, les mousses sont utilisées dans différents secteurs industriels comme la literie, l'automobile et le génie civil. La Figure 1.15 présente les secteurs industriels les plus représentés, classés en fonction de la densité et de la rigidité de la mousse de polyuréthane. Les mousses souples, lorsqu'elles sont de basse densité, sont largement utilisées dans le domaine des transports, notamment pour les sièges des véhicules comme les trains ou les voitures et également pour les meubles et les décorations d'intérieur. Lorsque la densité du polyuréthane est très élevée, des produits sous forme de colles et d'adhésifs sont obtenus et employés dans l'automobile et le génie civil. Les mousses rigides, quant à elles, servent principalement à la fabrication de produits isolants pour les bâtiments ou les chambres froides lorsqu'elles ont une faible densité mais aussi à l'entretien et au rehaussement des routes. Lorsqu'elles ont une densité plus élevée, ces mousses rigides sont des mousses structurelles qui sont alors notamment employées dans la fabrication des réfrigérateurs (Yu, Wang et Skirrow, 2013).

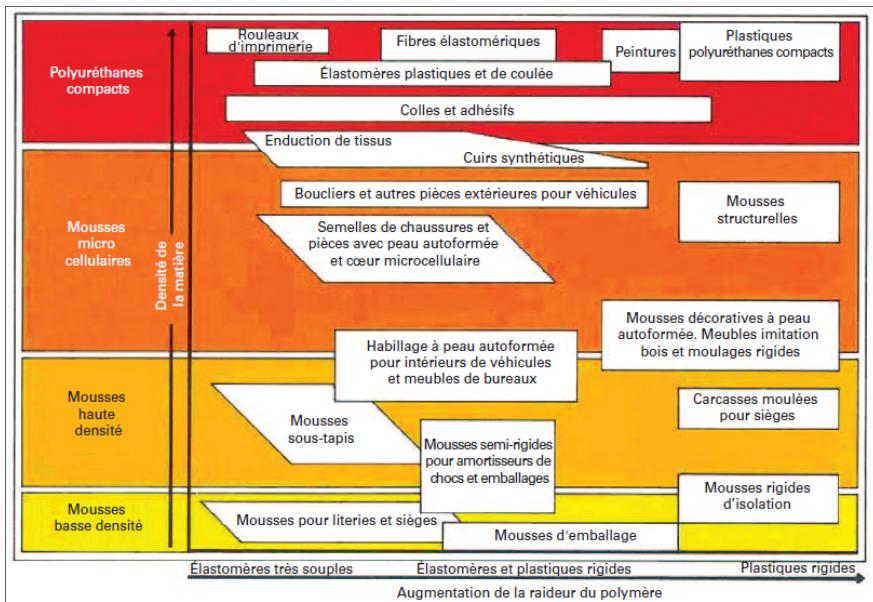


Figure 1.15 Répartition des applications en fonction de la densité et rigidité des mousses de polyuréthane

Tirée de (Berthier, 2009) p.19

1.4.2 Applications particulières au domaine du génie civil

Le domaine du génie civil a vu son utilisation de produits à base de mousses de polyuréthane augmenter au fil des années (Berthier, 2009). Les procédés de fabrication de produits à base de polyuréthane, de la formulation à l'obtention du produit final, ont évolué et les industriels sont maintenant capables d'élaborer des produits de qualité technique. Ces mousses techniques, selon leurs spécificités, sont très utiles dans plusieurs domaines du génie civil.

Une récente application de la mousse de polyuréthane dans le génie civil concerne l'entretien des routes, notamment au Canada (Yu, Wang et Skirrow, 2013). Dans certaines régions du pays, les ouvrages routiers subissent des dégâts importants dus aux intempéries. Les matériaux de remblai, situés sous la couche de bitume, doivent endurer à la fois des périodes très humides mais aussi des périodes de gel à basse température. Ces matériaux perdent donc parfois certaines propriétés comme leur résistance à la compression et se dégradent. Il en est de même avec les sols situés autour et en dessous des matériaux de remblai. Ils subissent les mêmes intempéries et participent à la détérioration de la structure routière, en particulier lorsque ces

sols sont constitués d'argile ou de terre marécageuse. L'ouvrage bitumineux subit alors un phénomène d'érosion des sols. On observe ainsi par la suite un tassement et/ou une fragilisation de la chaussée. Depuis quelques années, la mousse de polyuréthane est donc utilisée pour résoudre ces problèmes de tassement et de fragilisation des routes en béton ou en asphalte.

Dans ce contexte, cette mousse peut être employée pour deux objectifs : pour rehausser le niveau de la route ou pour consolider le remblai situé sous le bitume (Yu, Wang et Skirrow, 2013). Dans les deux cas, le produit souhaité est injecté directement sous la couche de béton ou d'asphalte. La route est percée à de nombreux endroits et des colonnes d'injection sont mises en place, dans lesquelles le produit visqueux est injecté. Même si le produit injecté peut varier légèrement entre un chantier de rehaussement de la route et un chantier de consolidation du remblai, la principale différence entre les deux est la méthode d'injection. Le rehaussement de la chaussée étant un travail de précision, l'injection se fait en plusieurs fois et n'est pas très profonde, ce qui n'est pas le cas lors d'un travail de consolidation du remblai. L'injection est faite en plusieurs fois et plus en profondeur dans le sol. La Figure 1.16 montre un exemple de polyuréthane injecté sous une route pour la stabilisation du sol, en comparaison avec la Figure 1.17 où le polyuréthane est injecté sous la chaussée affaiblie et va permettre son rehaussement grâce au gonflement.

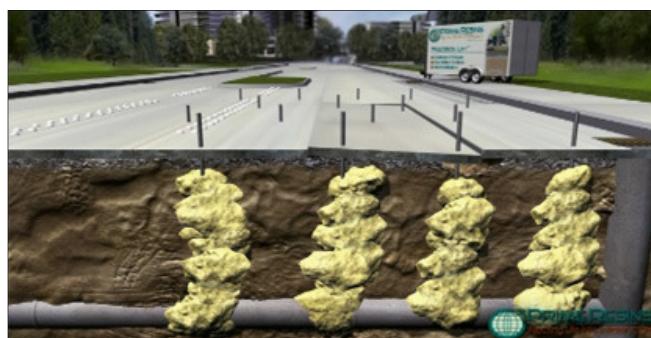


Figure 1.16 Illustration du polyuréthane injecté pour la stabilisation du sol
Tirée de (Yu, Wang et Skirrow, 2013) p.4



Figure 1.17 Polyuréthane injecté sous la route pour le rehaussement de la chaussée
Tirée de (URETEK, 2016)

Ces deux procédés s'effectuent directement sur l'ouvrage routier (Figure 1.18) et ne nécessitent pas le remplacement, total ou partiel, du remblai d'origine (Yu, Wang et Skirrow, 2013). Ils sont par conséquent rapides, peu coûteux et ne nécessitent pas toujours la fermeture totale des voies de circulation.



Figure 1.18 Méthode d'injection du PU pour le rehaussement de la chaussée
Tirée de (Yu, Wang et Skirrow, 2013) p.6

L'utilisation la plus courante des mousses de polyuréthanes dans le domaine de la construction est la fabrication d'isolants pour les bâtiments. Les mousses de polyuréthane utilisées sont des mousses de basse densité, qui possèdent une structure rigide et sont composées d'environ 90% de cellules fermées (Peacock et Calhoun, 2006). Leur conductivité thermique est très basse, ce qui fait d'elles un matériau de choix pour l'isolation des bâtiments, des chambres froides mais

aussi des conduites de chauffage. À 10°C, leur conductivité varie de 0.018 à 0.025 W/m.K, ce qui plus bas que n'importe quel autre matériau d'isolation, comme le polystyrène (Janik, Sienkiewicz et Kucinska-Lipka, 2014). De plus, de par leurs bonnes propriétés mécaniques, notamment en compression, elles offrent une structure assez rigide pour être utilisée dans les bâtiments, quelle que soit la méthode de fabrication employée.

En effet, ces mousses d'isolation à destination des ouvrages de génie civil peuvent être élaborées à l'aide de deux procédés différents (Berthier, 2009). Le premier est la coulée continue (voir section 1.3.2.1 p.17). Cette méthode, grâce à une formulation très réactive, permet la production de panneaux isolants en grande quantité. Ces panneaux sont ensuite incorporés dans la construction de maisons ou d'immeubles. Ils comportent parfois un parement sur certaines de leurs faces afin d'améliorer les propriétés du produit fini, comme présenté sur la Figure 1.19.



Figure 1.19 Exemple d'isolation d'une toiture
à l'aide de panneaux en PU
Tirée de (Plastica, 2016)

La deuxième méthode est la projection de mousse (voir section 1.3.2.4 p.20) (Aras et Akovali, 2005) (Berthier, 2009). Ce produit, aussi isolant que celui utilisé pour la fabrication des panneaux, possède un bon facteur d'expansion, une très bonne tenue mécanique et une bonne adhérence. Il peut ainsi adhérer sur les parois verticales ou obliques sur lesquelles il est projeté dans le but d'isoler thermiquement une pièce ou un bâtiment comme illustré sur la Figure 1.14

(p.21). La projection du polyuréthane est également assez précise pour combler certaines fissures dans les murs d'un bâtiment afin de renforcer l'isolation.

1.5 Exigences pour application dans le génie civil

Lorsque les mousses de polyuréthane sont employées dans les ouvrages de génie civil pour l'isolation des bâtiments ou l'entretien des routes par exemple, elles doivent remplir certains critères obligatoires. Certains de ces critères concernent les propriétés élémentaires de la mousse nécessaires pour la réalisation des chantiers, comme une faible densité. D'autres conditions sont requises pour la durabilité du produit ou encore la sécurité des travailleurs sur le chantier mais aussi des usagers, une fois l'ouvrage terminé, comme c'est le cas pour les propriétés d'inflammabilité. Ces exigences dépendent donc de la nature de l'application de la mousse. Les propriétés exigées pour les panneaux d'isolation à destination des bâtiments sont décrites ici.

La mousse de polyuréthane est principalement employée dans la construction des bâtiments pour sa faible conductivité thermique (Aras et Akovali, 2005) (Janik, Sienkiewicz et Kucinska-Lipka, 2014) (Berthier, 2009). En effet, sa caractéristique principale est un très faible coefficient de conductivité thermique comparé aux autres matériaux alvéolaires mais aussi aux autres matériaux d'isolation. Le polyuréthane permet donc de réduire l'épaisseur d'isolants dans les murs, tout en garantissant une bonne isolation thermique.

Les panneaux de polyuréthane possèdent une faible densité, ce qui permet d'alléger la structure des bâtiments (Janik, Sienkiewicz et Kucinska-Lipka, 2014) (Berthier, 2009). En fonction de la formulation et des autres propriétés de la mousse, la densité peut varier mais elle reste toujours assez légère pour réduire le poids des murs et des toits des bâtiments.

Les bonnes propriétés mécaniques de la mousse, notamment en compression, sont également des propriétés utiles pour cette application (Janik, Sienkiewicz et Kucinska-Lipka, 2014) (Berthier, 2009). En effet, même si une structure entière ne repose pas sur le matériau, comme

c'est par exemple le cas pour le remblai des ouvrages routiers, la mousse de polyuréthane doit posséder une structure mécanique assez résistante pour être capable de se maintenir plusieurs années. Elle ne peut pas se permettre de perdre certaines de ses qualités à cause de contraintes mécaniques trop importantes.

La mousse de polyuréthane étant employée pour la construction d'habitations et de bureaux, son inflammabilité doit être minimisée (Lefebvre et al., 2004) (Berthier, 2009) (Stone, 2004). Or comme le polyuréthane utilisé est sous forme de mousse alvéolaire, il possède une inflammabilité plus élevée que les autres matériaux polymères. Ce niveau d'inflammabilité est souvent trop élevé pour les normes de génie civil. Au fil du temps, les industriels ont donc modifié la formulation de leur produit en ajoutant parfois des agents ignifuges dans la composition de la mousse afin de baisser l'inflammabilité du produit fini. Ils ajoutent aussi parfois un parement à leurs panneaux de mousses pour augmenter la résistance à la flamme de leur produit.

Pour être employé comme isolant dans les bâtiments, le polyuréthane doit également être imperméable à la vapeur d'eau (Kumaran, 2009) (Berthier, 2009). À cause des conditions climatiques, le taux d'humidité à l'intérieur des murs peut être élevé, notamment pour des ouvrages enfouis dans le sol comme des sous-sols d'immeubles ou de maisons. Si la mousse n'est pas assez imperméable, elle va perdre certaines de ses propriétés, en particulier mécaniques et thermiques, ce qui peut entraîner un danger pour les utilisateurs du bâtiment. La perméabilité de la mousse à la vapeur d'eau est donc un facteur important pour qu'elle résiste durablement aux conditions d'utilisation.

1.6 Quantifier les performances de la mousse de polyuréthane

À mesure du développement du polyuréthane sous forme de mousse alvéolaire et son utilisation grandissante dans le domaine du génie civil, des normes ont été mises en place par divers organismes afin de contrôler les produits mis en vente sur le marché. Selon les pays, différents organismes fixent les exigences standards auxquelles les mousses de polyuréthane

utilisées dans le génie civil doivent répondre. Au Canada, les mousses de polyuréthane et polyisocyanurates employées pour l'isolation des bâtiments répondent aux exigences des standards de l'organisme de normalisation ASTM International alors qu'en France, les normes sont publiées par des organismes comme le CEN (Comité Européen de Normalisation) ou l'AFNOR (Association Française de Normalisation).

Les paragraphes suivants prennent le cas des panneaux isolants en polyuréthane et polyisocyanurate pour expliquer le système d'exigences appliqué au Canada pour ces panneaux à travers certaines normes et comment ces normes fournissent certains outils pour quantifier les performances de ces matériaux.

Pour les panneaux isolants en polyuréthane, l'organisme Underwriters Laboratories of Canada (ULC) propose une spécification. Cet organisme est accrédité par le Conseil Canadien des Normes à titre d'organisme d'élaboration de normes axé sur le consensus en vertu du Système national de normes du Canada (UL, 2016). Il produit des documents appelés spécifications qui fixent des niveaux d'exigences pour certains produits, par exemple ici les panneaux isolants en polyuréthane, et précisent les méthodes à utiliser pour mesurer les performances des produits correspondant aux niveaux d'exigences prescrits. Cela peut être le cas en faisant par exemple référence à des méthodes normalisées par l'ASTM.

Lorsqu'une entreprise veut déterminer si son produit satisfait aux exigences d'une spécification dans le but de la commercialiser, des tests normés doivent être réalisés. Si les résultats de ces tests, effectués selon les consignes de la norme, correspondent aux résultats explicités dans la norme, alors l'industriel peut dire que son produit est normé. Par conséquent, si son produit respecte l'intégralité des exigences de la spécification, selon les consignes de la spécification, l'industriel peut considérer que ce produit répond aux demandes de la spécification. Une norme d'essai ASTM décrit un test permettant de quantifier une propriété du matériau testé. Elles décrivent de manière précise les conditions de réalisation des tests. De l'importance et l'utilité du test à la procédure complète, en passant par les machines utilisées, les calculs à effectuer et les rapports d'analyse à fournir, chaque norme est une méthode complète pour la réalisation

des tests. Celles-ci sont donc de bons outils pour les industriels pour la réalisation de tests en laboratoire et pour mesurer de manière fiable les performances de leurs produits.

CHAPITRE 2

MATÉRIAUX ET MÉTHODES

2.1 Matériaux

2.1.1 Produits chimiques

La mousse de polyuréthane est formée de plusieurs produits liquides. Selon les caractéristiques du produit final souhaité, la formulation de la mousse peut changer. Pour la fabrication des échantillons de ce projet, un total de neuf produits est utilisé dans le but d'obtenir une mousse rigide, de masse volumique proche de 30kg/m³ et contenant environ 90% de cellules fermées. Le premier composant est un diisocyanate de diphenylméthylène polymérique (PMDI) de haute fonctionnalité, référencé dans le texte comme « MDI » ou « isocyanate ». Le MDI va réagir avec un polyol polyester à chaîne ramifiée pour construire le réseau polyuréthane (référencé ici sous le nom de polyol). À ces deux composants de base s'ajoutent un premier agent gonflant par voie physique possédant un point d'ébullition bas, le pentane, et un second agent gonflant par voie chimique, l'eau. Trois catalyseurs (catalyseur 1, catalyseur 2 et catalyseur 3), ayant chacun un rôle différent, sont également ajoutés. Un additif et un surfactant viennent compléter la formulation chimique. Certains de ces produits sont toxiques, ce qui exige de travailler sous hotte pour la fabrication. Le MDI est aussi appelé partie A tandis que l'ensemble des autres composants constituent la partie B, le mélange des deux parties conduisant à la formation de la mousse de polyuréthane.

Outre les composants de la mousse de polyuréthane, un solvant organique est utilisé dans la fabrication des échantillons pour le nettoyage de certains instruments de laboratoire. Ce solvant est le MEK (Methyl Ethyl Ketone ou Méthyléthylcétone en français). Il possède des caractéristiques similaires à l'acétone, notamment au niveau de l'évaporation et de la réactivité.

2.1.2 Matériel de laboratoire

Lors de la fabrication en usine, la mousse de polyuréthane se développe entre deux feuilles de parement posées sur le convoyeur supérieur et le convoyeur inférieur. Les panneaux sont donc constitués d'un bloc de mousse entouré de deux feuilles de parement. Ce parement est un papier brun fibreux spécialement utilisé pour les panneaux car il adhère à la mousse de polyuréthane. Le même parement a été utilisé pour la fabrication en laboratoire.

Les réactifs chimiques devant être pesés avec précision pour le mélange, une balance de précision est utilisée pour les procédures de laboratoire. C'est une balance OHAUS, de modèle AX523/E, de masse maximale égale à 520g et de précision 0,001g. Elle comporte une chambre de pesée en plastique transparent pouvant être ouverte ou fermée à l'aide de trois portes coulissantes (une porte de chaque côté et une porte sur le dessus) comme le montre la Figure 2.1. Cette chambre de pesée permet d'obtenir une bonne précision de pesée malgré les mouvements d'air générés par la hotte de laboratoire dans laquelle les opérations de fabrication des échantillons sont réalisées.



Figure 2.1 Balance Ohaus AX523/E

La pesée des produits chimiques est effectuée à l'aide de pipettes en polyéthylène, de 3,2 ml ou 23 ml de contenance, et de bêchers en polypropylène de 400ml ou 800 ml. Ces outils résistent bien aux produits chimiques utilisés et sont considérés comme des outils jetables pour la procédure de laboratoire. Ils ne servent qu'une seule fois, pour un seul produit. Les pipettes permettent d'obtenir une bonne précision dans la pesée des produits et les bêchers sont assez résistant pour permettre le mélange des composés.

2.2 Étapes principales de la méthode de laboratoire

Chaque stratégie développée au cours de ce travail comprend plusieurs étapes indispensables. Elles sont issues de la procédure établie pour les travaux préliminaires, dite « procédure de pots de miel ». Cette procédure utilisait une formulation adaptée par rapport à la formulation d'usine, moins réactive et donc plus lente. De petites quantités de réactifs étaient mélangées dans un bêcher et un gonflement libre prenait place dans le bêcher. Ces étapes, présentes pour chaque stratégie essayée, sont les suivantes :

- A. Pesée des composants de la partie B sans le pentane;
- B. Pesée de l'isocyanate (Partie A);
- C. Mélange préliminaire de la partie B sans le pentane (pré-mélange) et laisser reposer;
- D. Ajout du pentane dans la partie B;
- E. Ajout de la partie A dans la partie B;
- F. Mélange des deux parties.

Selon la stratégie suivie, ces étapes peuvent subir de légères variations dans l'ordre ou la façon de faire. Par exemple le mélange final des deux parties peut être réalisé selon différentes techniques. De même, des étapes peuvent être ajoutées comme par exemple le mélange du pentane dans la partie B, avant l'ajout de la partie A et du mélange final.

2.3 Choix des conditions pour la nouvelle méthode de fabrication en laboratoire

2.3.1 Formulation

Lors des travaux préliminaires utilisant la procédure de pots de miel, la formulation utilisée n'était pas identique à celle utilisée en usine notamment à cause de la vitesse de réaction trop élevée. En effet, en usine, la formulation utilisée et la méthode de mélange sous pression engendrent une vitesse de réaction élevée. Les différents temps caractéristiques (comme le temps de crème ou le temps de gonflement) sont alors très courts, ce qui rend difficile la mise en œuvre en laboratoire. Cette formulation était donc une formulation adaptée à partir de celle utilisée en usine pour réduire la réactivité de la mousse et ainsi faciliter la production des échantillons de laboratoire. Mais cette méthode ne permettant pas de produire la mousse dans des conditions comparables à celles rencontrées en usine, en particulier en termes d'orientation des cellules, la nouvelle méthode de laboratoire a été développée avec l'exigence additionnelle de pouvoir utiliser la même formulation que celle employée dans la fabrication des panneaux en usine.

2.3.2 Méthode de mélange

En usine, le mélange des parties A et B se fait sous pression de manière très brève ce qui garantit un mélange bien homogène. Comme l'homogénéité du mélange des composants et sa rapidité influence la qualité de la mousse, la méthode de mélange en laboratoire sera adaptée à la formulation d'usine mais aussi au type de moule utilisé afin d'assurer un mélange le plus homogène possible.

2.3.3 Moule

Le gonflement de la mousse de polyuréthane en usine se fait par coulée continue à l'aide d'un convoyeur mobile. La mousse se développe ainsi entre les quatre parois du convoyeur (voir section 1.3.2.1 p.17). En laboratoire, un moule est utilisé pour simuler au mieux le convoyeur. Il doit par conséquent respecter plusieurs critères afin de s'approcher le plus possible des

conditions d'usine. Tout d'abord, ce moule doit être assez solide pour résister au gonflement de la mousse mais il doit aussi être facilement démontable afin de récupérer les échantillons sans altérer le produit fini ou le moule. Par ailleurs, il doit être fermé en haut pour reproduire le convoyeur supérieur contre lequel la mousse gonfle et se développe.

2.3.4 Conditions environnementales

La littérature montre que la température et l'humidité relative (l'eau contenue dans l'air peut réagir avec l'isocyanate et favoriser le gonflement de la mousse) lors du développement de la mousse sont deux paramètres importants de la mousse puisqu'elles peuvent modifier les caractéristiques du produit fini (voir section 1.1.3.2 p.7 et section 1.2.2 p.11). Par conséquent, lors de la fabrication de la mousse en laboratoire, ces deux paramètres seront relevés pour prendre en compte leur éventuelle influence sur le développement de la mousse.

2.4 Première stratégie mise à l'essai : Emploi d'un mélangeur magnétique

2.4.1 Méthode

La première stratégie mise en œuvre emploie un mélangeur magnétique tel que celui présenté en Figure 2.2. C'est un barreau magnétique spécialement conçu pour le mélange de liquides visqueux. Il est recouvert de PTFE et mesure 51mm de longueur et 21mm de diamètre. Il est utilisé avec une plaque d'agitation magnétique pouvant aller jusqu'à 1200 rpm.



Figure 2.2 Barreau aimanté
conçu pour le mélange
des liquides visqueux

Ce barreau a d'abord été testé sur des liquides de viscosités similaires à celles du polyol afin d'évaluer son efficacité réelle. Ces tests préliminaires ont montré que le barreau aimanté atteignait des vitesses moyennes de rotation (400 à 600 rpm) mais les liquides étaient trop visqueux pour qu'il tourne à haute vitesse (de 600 à 1200 environ). Suite à ces tests, le barreau aimanté a été utilisé pour le mélange final des parties A et B. Le mélange préliminaire de la partie B (excepté le pentane) était effectué à l'aide de la petite hélice de mélange (voir Figure 2.3) fixée sur un moteur de mélange afin de maximiser l'homogénéité du mélange final. Le moteur de mélange était utilisé à sa vitesse maximale, soit 450 rpm. Un bêcher à fond plat utilisé pour le gonflement a été aplani afin que le barreau aimanté puisse tourner de manière homogène.



Figure 2.3 Petite hélice de mélange

La partie A est prélevée et pesée à l'aide de seringues rigides de 60 ml. Ces seringues permettent de réserver le MDI et de l'injecter de manière précise et rapide dans le bêcher de partie B.

Pour cette première stratégie mise à l'essai, le moule a été conçu de manière à répondre à plusieurs exigences. La matière choisie pour le fabriquer est l'acier. C'est un matériau assez robuste pour résister mécaniquement au gonflement du polyuréthane. Le moule a été conçu de manière à ce qu'il puisse être monté et démonté assez facilement par une personne, sans altérer le produit à l'intérieur et en étant réutilisé pour le prochain test.

Ce moule est constitué de six plaques d'acier d'épaisseur 3/16" : une plaque de fond percée d'un trou pour introduire le bêcher en plastique dans lequel le mélange est réalisé, quatre

plaques qui constituent les côtés et sont maintenues ensemble par deux grandes tiges en métal et deux écrous et un couvercle avec poignée qui vient fermer le moule par le dessus en coulissant (voir Figure 2.4 à 2.9). Chaque plaque est recouverte de parement sur sa face interne. Ce parement adhérera à la mousse et facilitera le démoulage et la réutilisation du moule. Ainsi le gonflement commence dans le bêcher en plastique et se poursuit à l'intérieur du moule fermé et couvert de parement qui le surplombe. Lors du gonflement, la mousse vient buter contre le couvercle et poursuit son développement sur les côtés du moule.



Figure 2.4 Fond percé du moule
recouvert de parement



Figure 2.5 Moule assemblé sans le couvercle



Figure 2.6 Moule assemblé avec le couvercle

Les dimensions du moule ont été choisies en fonction des échantillons à préparer pour les différents tests. Dans ce cas, le bloc de mousse fabriqué en laboratoire peut contenir un échantillon pour la mesure de conduction thermique, un échantillon pour la mesure de compression et un pour la mesure de traction, ainsi qu'un échantillon pour la mesure de densité. Les dimensions du moule prennent en compte le retrait d'une bande de 1cm sur chacun des côtés afin de limiter les effets de bord lors des mesures.

Les dimensions réelles des blocs de mousse produits dans ce moule sont les suivantes : 42 cm en longueur, 33 cm en largeur et 7,5 cm en hauteur.

Un support en bois a aussi été construit pour soutenir le moule en acier et permettre au bêcher en plastique d'être en contact avec la plaque d'agitation magnétique (Figure 2.7).



Figure 2.7 Installation du moule sur le support en bois avec le bêcher de mélange

Lors de ce premier essai, le principal objectif était de développer la méthode de mélange et le moule. C'est pourquoi la formulation adaptée (moins réactive) a été utilisée.

2.4.2 Observations

La première partie de l'expérience, soit jusqu'au mélange des deux parties, étant identique aux travaux préliminaires, aucune observation particulière n'a été faite. La première observation intervient une fois la partie A injectée et le mélangeur mis en route. À ce moment-là, le mélange des deux parties a commencé et le barreau aimanté était capable de mélanger les composants à une vitesse d'environ 600 à 700 rpm. Le mélange a ensuite évolué assez lentement, ce qui a permis d'observer les changements de phase et de coloration de manière assez précise. Cependant, quand la polymérisation a débuté, le mélange est devenu plus visqueux et plus épais et le barreau aimanté a ralenti, pour finalement être incapable de tourner, ce qui a mis fin au mélange. La mousse a gonflé et atteint le couvercle du moule mais ne s'est pas propagée sur les côtés comme prévu. À la place, elle a continué à gonfler en hauteur et a soulevé les côtés et le couvercle du moule avant de se stabiliser (Figure 2.8).



Figure 2.8 Vue du moule après l'essai à l'aide d'un mélangeur magnétique

De plus, la réaction de polymérisation de la mousse n'était pas complète. Le mélange n'étant pas optimal, une coloration jaune/marron était encore visible sur la mousse après son durcissement, ce qui est attribué à de l'isocyanate résiduel non-mélangé. De plus, la réaction de gonflement n'a pas été optimale non plus, menant à une mousse rigide peu expansée (Figure 2.9).



Figure 2.9 Échantillon de polyuréthane obtenu à l'aide du mélangeur magnétique

2.4.3 Conclusions et perspectives

La première méthode de mélange mise en place n'est pas satisfaisante car elle n'a pas aboutie à un produit fini acceptable. En effet, le barreau aimanté n'est pas assez puissant pour mélanger

de tels liquides visqueux formés lors de la polymérisation. La solution alternative identifiée consiste à mélanger avec la même hélice que lors des travaux préliminaires mais en utilisant un moteur plus puissant.

Le moule doit également être modifié en fixant le couvercle et les parois avec le fond du moule pour que l'ensemble reste solidaire lors du gonflement de la mousse.

2.5 Deuxième stratégie mise à l'essai : Hélice à vitesse de rotation élevée

2.5.1 Méthode

La 2^{ème} stratégie mise en place comprend l'utilisation de la formulation d'usine (plus réactive). Elle a auparavant été testée à l'aide de la procédure de laboratoire de pots de miel (impliquant de petites quantités) pour s'assurer de sa faisabilité au niveau des temps caractéristiques. Les résultats étant satisfaisants, la formulation d'usine a été testée avec le même système de bêcher et de moule en acier que celui utilisé lors de la première stratégie, modifié pour fixer les parois au fond du moule. Le mélange se fait dans le bêcher au milieu du moule et la mousse se développe rapidement afin de remplir le moule. Le principal changement dans cette procédure concerne le mélangeur. Le pré-mélange et le mélange final des deux parties sont maintenant réalisés avec la petite hélice de mélange (voir Figure 2.3 p.36). Cette hélice est fixée sur une perceuse de 12V possédant deux vitesses de rotations possibles : 400 rpm et 1500 rpm. Le pré-mélange est effectué pendant 30s à 400 rpm et le mélange final à 1500 rpm. Les valeurs de ces paramètres ont été ajustées par des essais réalisés avec la procédure de pots de miel. La perceuse présente l'avantage d'être légère, maniable et d'avoir une vitesse de rotation plus élevée que le moteur de mélange utilisé avec la procédure de pots de miel.

Cette 2^{ème} stratégie a été mise en œuvre à température et humidité relative ambiantes. Avec la formulation d'usine, la quantité de réactifs a pu être calculée selon le volume du moule qu'on souhaitait remplir. Connaissant ce volume ainsi que la masse volumique visée (30 kg/m^3), la masse totale de réactifs est calculée de la façon suivante, en considérant le fait que le mélange

est total et assez homogène pour qu'il n'y ait pas de perte (une masse de 50g de réactifs conduit ainsi à une mousse finale de 50g) :

$$m_{mousse} = V_{mousse} \times Mv_{mousse} \quad (2.1)$$

Avec :

- m_{mousse} (kg) : la masse de mousse souhaitée ou masse des réactifs;
- V_{mousse} (m^3) : le volume de mousse souhaité ou volume du moule;
- Mv_{mousse} (kg/m^3) : la masse volumique finale visée.

Grâce à cette masse calculée et aux pourcentages des composants, la masse de chaque composant à introduire dans le mélange a été calculée. L'exemple du MDI est donné ci-dessous :

$$m_{MDI} = \frac{\%_{MDI}}{\%_{TOTAL}} \times m_{mousse} \quad (2.2)$$

Avec :

- m_{MDI} (g) : la masse de MDI souhaitée;
- $\%_{MDI}$ (php) : le pourcentage de MDI dans la formulation;
- $\%_{TOTAL}$ (php) : le pourcentage total de réactifs dans la formulation;
- m_{mousse} (g) : la masse de mousse souhaitée ou masse des réactifs.

2.5.2 Observations

Un premier essai de moussage a été réalisé à l'aide de cette procédure. Le résultat est montré sur la Figure 2.10.



Figure 2.10 Premier essai réalisé avec la deuxième stratégie

Cette mousse présente certains défauts. Un premier constat a été fait lors du démoulage de la mousse. Le gonflement est trop faible pour avoir permis à la mousse de remplir l'intégralité du moule (voir Figure 2.10). Le deuxième constat concerne l'aspect extérieur de la mousse. Le bloc obtenu n'est pas très lisse en surface et encore légèrement jaune. Enfin, une coupe de la mousse obtenue a été réalisée dans le but d'observer l'intérieur du bloc. La mousse possède un trop grand nombre de défauts intérieurs qui altèrent les propriétés physiques du produit (voir Figure 2.11).



Figure 2.11 Coupe intérieure de l'échantillon n°1 de la deuxième stratégie

Suite à ces résultats, un deuxième échantillon a été fabriqué à l'aide de la procédure mais en utilisant une hélice de mélange plus grande (Figure 2.12) dans le but d'obtenir un mélange plus homogène.



Figure 2.12 Grande hélice de mélange

Le produit obtenu est montré sur la figure ci-dessous.



Figure 2.13 Deuxième essai réalisé avec la deuxième stratégie

Pour ce deuxième échantillon, le gonflement n'a toujours pas permis à la mousse de remplir l'intégralité du moule (voir Figure 2.13). En revanche, l'aspect extérieur est plus lisse et plus uniforme, ce qui est une amélioration par rapport au premier essai. L'aspect intérieur est également meilleur. Il est plus homogène et contient moins de défauts que pour le premier essai. Les défauts sont également plus localisés (Figure 2.14).



Figure 2.14 Coupe intérieure de l'échantillon n°2 de la deuxième stratégie

Un troisième essai a été effectué dans le but de limiter au maximum les défauts à l'intérieur de la mousse et d'avoir un produit fini plus homogène. Pour cela, le temps de pré-mélange a été augmenté de 30s à 45s. La grande hélice a été utilisée comme pour l'échantillon précédent. Le produit final est indiqué sur la figure ci-dessous.



Figure 2.15 Troisième essai réalisé avec la deuxième stratégie

Ce troisième échantillon n'a pas rempli le moule et l'aspect extérieur de la mousse est similaire à celui obtenu lors du deuxième essai, au niveau rugosité et uniformité de la surface extérieure (Figure 2.15). Par contre, l'aspect intérieur est bien meilleur que lors du deuxième essai. En effet, la mousse ne présente qu'un seul défaut en bas du bloc, ce qui constitue une amélioration comparé au dernier essai.



Figure 2.16 Coupe intérieure de l'échantillon n°3 de la deuxième stratégie

Sur la Figure 2.16, il est possible d'observer l'orientation du front de gonflement lors de la fabrication qui traduit un gonflement en deux étapes. Dans un premier temps, la mousse gonfle dans le bécher, avec un gonflement vertical dirigé vers le couvercle du moule (de bas en haut, symbolisé par les flèches vertes sur la Figure 2.17). Une fois ce couvercle atteint par la mousse, le gonflement se dirige vers les côtés du moule, ce qui entraîne un mouvement radial (symbolisé par les flèches oranges sur la Figure 2.17). Puis, une fois loin du bécher du centre, la mousse retombe sur les côtés, ce qui entraîne un second mouvement vertical du gonflement (de haut en bas, symbolisé par les flèches rouges sur la Figure 2.17).

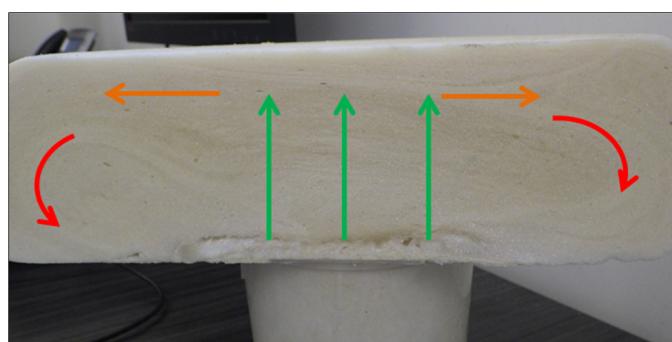


Figure 2.17 Évolution du front de gonflement de la mousse lors de la procédure n°2

Par comparaison, lors de la fabrication en usine, le front de gonflement se propage en demi-cercle entre les parois du convoyeur, uniquement de manière radiale, comme le montre la figure

Figure 2.18. Or l'orientation des cellules selon cette procédure de laboratoire influence les caractéristiques physiques du produit final. La méthode de gonflement n'est donc pas représentative du gonflement en usine.

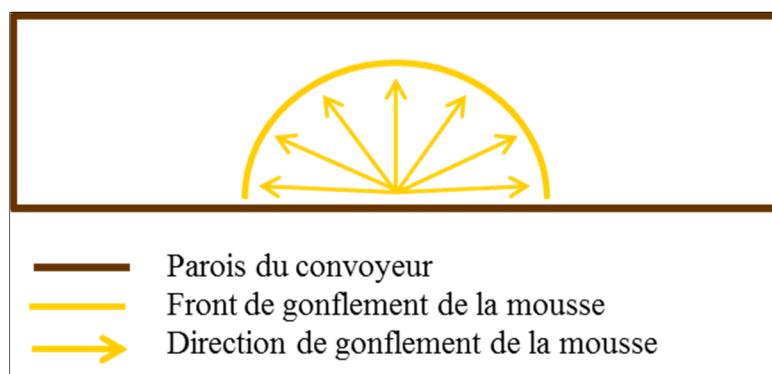


Figure 2.18 Représentation du gonflement en usine

2.5.3 Conclusions et perspectives

Ces trois essais de la procédure n°2 ont permis d'augmenter l'homogénéité du produit fini, ce qui représente une bonne amélioration. En revanche, l'orientation des cellules est différente de ce qui est obtenu en usine. Cette stratégie n'est donc pas satisfaisante. La solution alternative mise en place dans la prochaine procédure permettra donc un gonflement de la mousse représentatif du gonflement en usine par le biais d'un dépôt en une seule ligne par le dessus du moule.

2.6 Troisième stratégie mise à l'essai : Emploi de pompes péristaltiques

2.6.1 Méthode

Cette nouvelle stratégie de mise en forme des mousses de polyuréthane offre un certain nombre de changements par rapport à la stratégie précédente mise à l'essai. Elle repose sur l'utilisation de deux pompes péristaltiques pour l'apport des réactifs des parties A et B et sur l'emploi d'un

mélangeur statique pour le mélange des composants. Le moule utilisé, quant à lui, est le même que celui de la procédure précédente.

L'objectif de cette méthode est de déposer le mélange dans le moule en une ligne sans interruption. Cela permettrait d'obtenir un gonflement en demi-sphère et par conséquent une orientation des cellules plus représentative de celle des panneaux d'usine.

La Figure 2.19 montre un aperçu du montage et des appareils utilisés pour cette procédure. Seul le moule en acier ne figure pas sur cette figure.



Figure 2.19 Montage expérimental de la troisième stratégie

Les deux bêchers disposés sur le support en bois contiennent les parties A et B. Comme la partie B contient du pentane, une méthode doit être développée afin de limiter l'évaporation du pentane tout en ayant une partie B la plus homogène possible. Les deux pompes sont des pompes péristaltiques munies de tuyaux en polypropylène chargées d'amener les réactifs de leur contenant jusqu'au mélangeur statique. La vitesse de chaque pompe, et par conséquent le débit des réactifs, peut être ajustée à l'aide d'un contrôleur. La vitesse de chaque pompe est graduée de 0 à 10 par pas de 1. Finalement, le mélangeur statique est relié aux deux tuyaux et a pour rôle à la fois de mélanger les deux composants et, grâce à sa maniabilité, de permettre le versement de ce mélange directement dans le moule en acier en une seule ligne.

Pour mettre au point cette méthode plusieurs points importants devaient être étudiés :

- Le mélange et la conservation du pentane dans la partie B;
- Le débit de chaque pompe pour respecter les proportions de mélange des réactifs;
- Le type de mélangeur statique optimal.

2.6.2 Mélange et conservation du pentane

Lors des travaux effectués par l'essai des stratégies précédentes, il avait été remarqué que le pentane, de par sa faible masse volumique, forme une couche séparée au-dessus des autres composants lorsqu'il est ajouté à la partie B. En effet, il ne s'incorpore pas dans la partie B, ce qui pose un problème lors du pompage de la partie B. Cette couche de pentane a tendance à s'évaporer très rapidement et n'est pas pompée en même temps que les autres composants de la partie B. Il a donc été décidé de mélanger le pentane dans la partie B avant le pompage de manière à limiter son évaporation et faciliter son incorporation avant le mélange final des deux parties.

Une première expérience a été menée afin de déterminer l'impact du mélange du pentane sur les temps caractéristiques et le gonflement des mousses de polyuréthane. Trois échantillons ont été fabriqués dans trois conditions différentes à l'aide de la procédure « de pots de miel » mais en utilisant la formulation d'usine :

- Le premier est l'échantillon de référence. Le pentane n'a pas été préalablement mélangé avec le reste de la partie B;
- Le deuxième a été fabriqué en mélangeant le pentane dans la partie B avec un temps d'attente de 15 min avant l'introduction du MDI et le moussage;
- Le troisième a aussi été fabriqué avec le mélange du pentane dans la partie B mais sans temps d'attente. Le MDI a été introduit pour le moussage dans les 20 secondes suivant le mélange du pentane.

Pour ces trois échantillons, les conditions opératoires ont été adaptées et sont les suivantes :

- 30 secondes de pré-mélange à 400 RPM et 10 minutes d'attente (pré-mélange 1);

- Quand il a eu lieu, le pentane a été mélangé pendant 25 secondes à 400 RPM (pré-mélange 2).

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 2.1 Influence du mélange du pentane sur les temps caractéristiques et le gonflement

Échantillon	Temps caractéristiques (s)					
	Crème	Gonflement	Hors-poisse	Hauteur (cm)	T (°C)	HR (%)
Référence sans mélange du pentane (1)	13	37	46	21,9	23,3	17
Mélange du pentane et 15 min attente (2)	10	35	44	18,3	23,2	18
Mélange du pentane et utilisation immédiate (3)	11	37	46	21,8	23,4	17

Les trois échantillons obtenus sont présentés à la Figure 2.20.



Figure 2.20 Influence du pentane sur le gonflement en pots de miel

En comparant les échantillons n°1 et n°3, on remarque que le mélange du pentane n'a pas d'impact significatif sur le produit final lorsque la partie B est utilisée immédiatement. En revanche, lorsque l'échantillon n°2 est comparé aux deux autres, on remarque que le gonflement est trop faible par rapport aux deux autres. La masse de pentane perdue pendant l'attente est significative et impacte le produit final.

Une autre expérience a été menée en utilisant la partie B immédiatement après le mélange du pentane pour étudier l'impact d'un temps de pré-mélange 2 plus long, dans le but de mieux incorporer le pentane au reste des composants. Cette incorporation du pentane est quantifiée en mesurant la perte massique du pentane dans le temps, après le pré-mélange 2.

Trois essais (A, B et C) ont été menés durant lesquels le temps de pré-mélange 2 a été modifié. Le pré-mélange (mélange de la partie B sans le pentane), appelé pré-mélange 1, et le temps d'attente entre les deux mélanges sont restés inchangés. Le temps d'attente entre les deux pré-mélanges permet d'enlever l'air introduit pendant le pré-mélange 1. Tous les mélanges sont effectués à une vitesse de 400 rpm. La température et l'humidité relative ont également été relevées. Les conditions expérimentales des trois essais sont résumées dans le Tableau 2.2.

Tableau 2.2 Conditions expérimentales des essais A, B et C

Essai	Pré-mélange 1 (s)	Pré-mélange 2 (s)	Attente (min)	T (°C)	HR (%)
A	60	45	30	23	49
B	60	60	30	23,4	38
C	60	75	30	22,8	42

Suite à ces trois mélanges, la perte massique de pentane a été mesurée à l'aide de la balance de précision sur une durée de 5 minutes, soit le temps nécessaire à l'opérateur pour se préparer pour la suite de la procédure. Les résultats sont présentés à l'aide des trois graphiques ci-dessous.

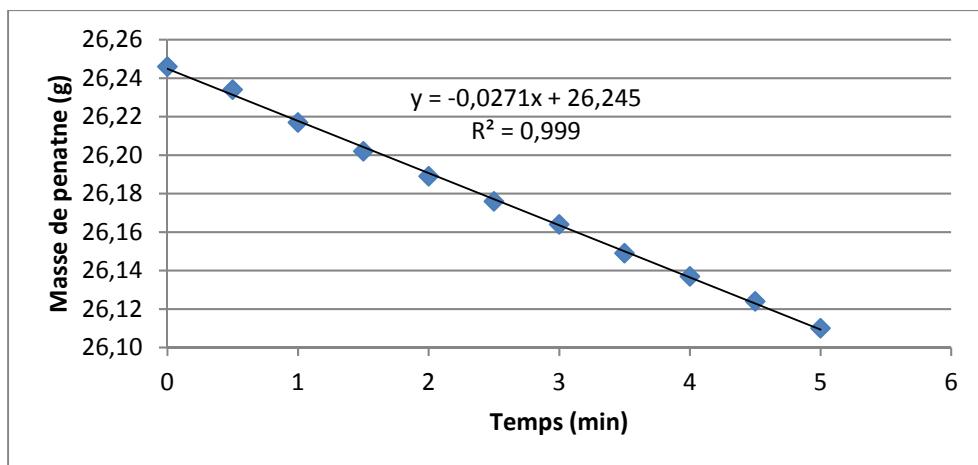


Figure 2.21 Perte massique du pentane dans le temps, essai A

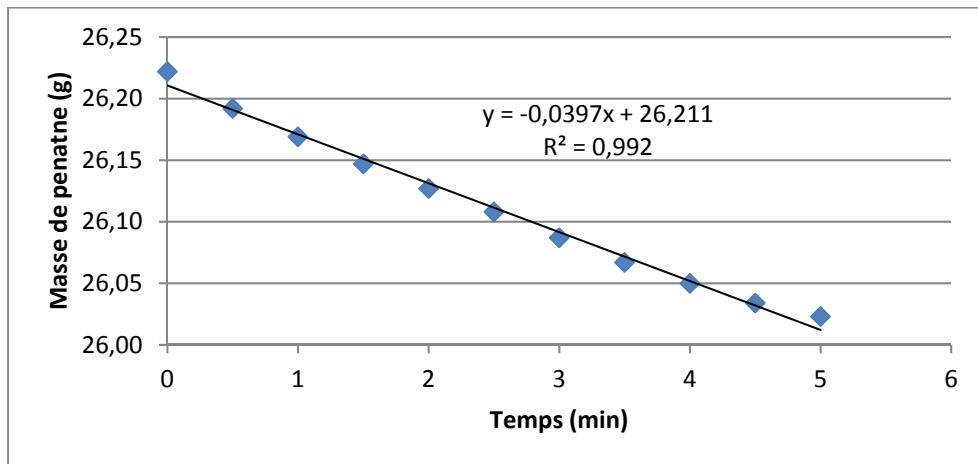


Figure 2.22 Perte massique du pentane dans le temps, essai B

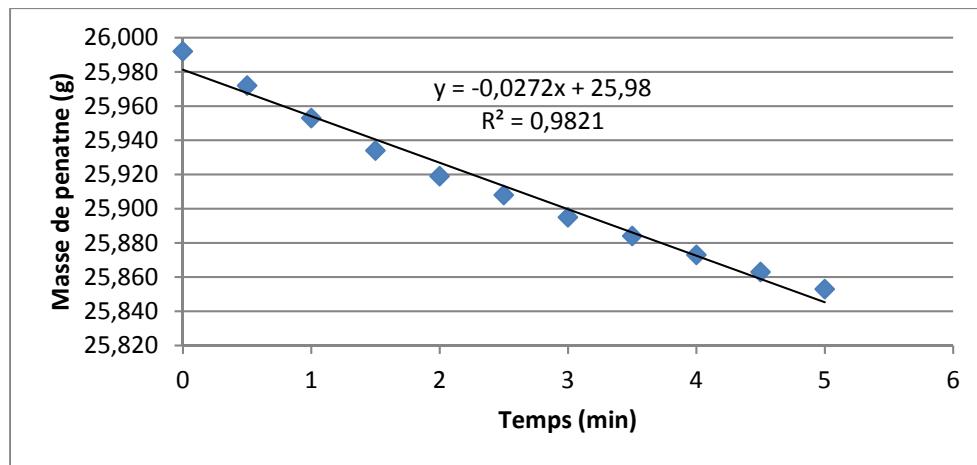


Figure 2.23 Perte massique du pentane dans le temps, essai C

Un comportement linéaire est observé pour la perte massique du pentane en fonction du temps avec des coefficients R^2 très élevés. Les coefficients directeurs de la droite correspondant à chaque essai ont été comparés et ne semblent pas montrer d'influence du temps de pré-mélange 2, entre 45s et 75s, sur l'incorporation du pentane. La perte de pentane dans le temps varie très peu pour ces trois temps de mélange. Il est donc nécessaire d'envisager d'autres solutions pour améliorer l'incorporation du pentane dans la partie B, comme par exemple ajuster les vitesses de mélange ou mélanger de manière plus homogène la partie B sans le pentane.

2.6.3 Débits des pompes péristaltiques

Connaitre le débit des réactifs circulant dans les tuyaux à l'aide des pompes péristaltiques est critique pour respecter les proportions de mélange de la mousse lors de la fabrication. Dans le cas d'un régime laminaire, la circulation d'un fluide dans un tuyau est régie par la loi de Poiseuille :

$$Q = \frac{\Delta P \times \pi \times r^4}{8 \times \eta \times L} \quad (2.3)$$

Avec :

- Q (m^3/s) : le débit;
- r (m) : le rayon du tuyau;
- L (m) : la longueur du tuyau;
- H (Pa.s) : la viscosité dynamique du fluide;
- ΔP (Pa) : la perte de pression dans le tuyau.

Dans le cas du montage illustré à la Figure 2.19 (p.48), plusieurs facteurs affectant le débit sont constants, c'est-à-dire qu'ils ne changent pas d'une expérience à l'autre. C'est le cas du rayon et de la longueur du tuyau. Et si ni le tuyau ni la configuration du montage ne changent pendant les expériences, la perte de pression peut aussi être considérée comme constante par rapport au débit. De même, pour une même formulation, la viscosité ne varie pas si la température reste constante. Par conséquent, il est possible de contrôler le débit du fluide circulant dans les tuyaux uniquement par le biais du contrôleur de vitesse.

Le tuyau utilisé dans cette procédure est un tuyau en polypropylène adapté aux pompes péristaltiques et aux liquides visqueux. Comme son prix est assez élevé on ne peut pas le remplacer pour chaque expérience. Par conséquent, les hypothèses énoncées dans le paragraphe précédent ne sont valables que si le tuyau est bien nettoyé entre chaque essai. En effet, les fluides circulant dans les tuyaux sont visqueux et le tuyau présente un diamètre assez étroit, ce qui peut rendre le lavage difficile. Plusieurs expériences ont donc été menées dans le but d'étudier l'effet du nettoyage sur le tuyau. L'objectif était de déterminer si les premiers lavages affectaient le débit, et si après plusieurs lavages, le débit de réactif tendait vers un régime constant en fonction de la vitesse de la pompe.

Chaque expérience a consisté, en partant d'un tuyau neuf, à mesurer le débit de réactif pour plusieurs vitesses de la pompe, à laver le tuyau à l'aide du solvant approprié, à le laisser sécher au minimum 12h puis à recommencer.

Le tuyau contenant le MDI est lavé avec de la MEK (Methyl Ethyl Ketone). Les valeurs de débit mesurées à la vitesse 4 en fonction du nombre de lavages du tuyau sont présentées sur la figure ci-dessous.

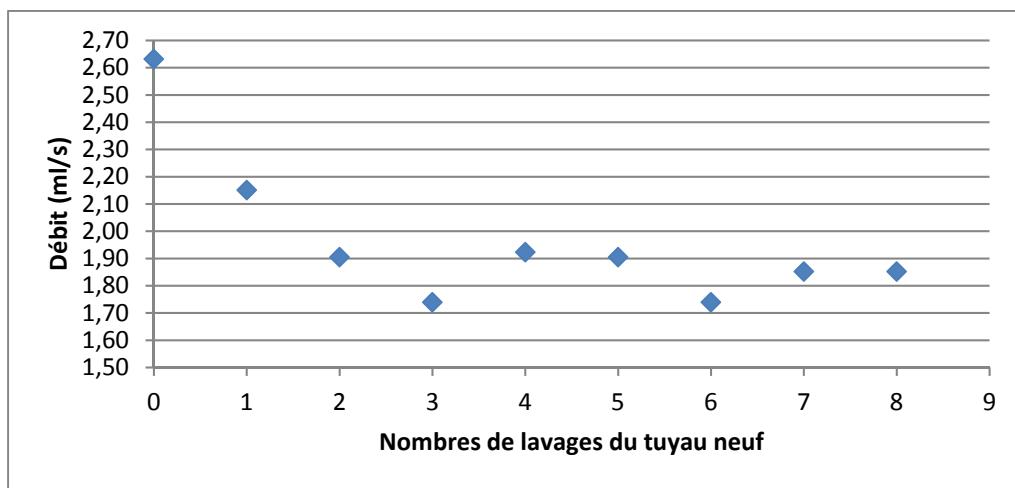


Figure 2.24 Influence du nettoyage du tuyau sur le débit de MDI, vitesse 4

Ce graphique indique une diminution significative du débit jusqu'au troisième lavage. À partir du quatrième lavage, la courbe a tendance à se stabiliser mais les écarts d'un lavage à un autre sont encore trop grands par rapport à la précision de débit souhaitée. Ce comportement est le même pour la vitesse 3, comme présenté sur la figure ci-dessous.

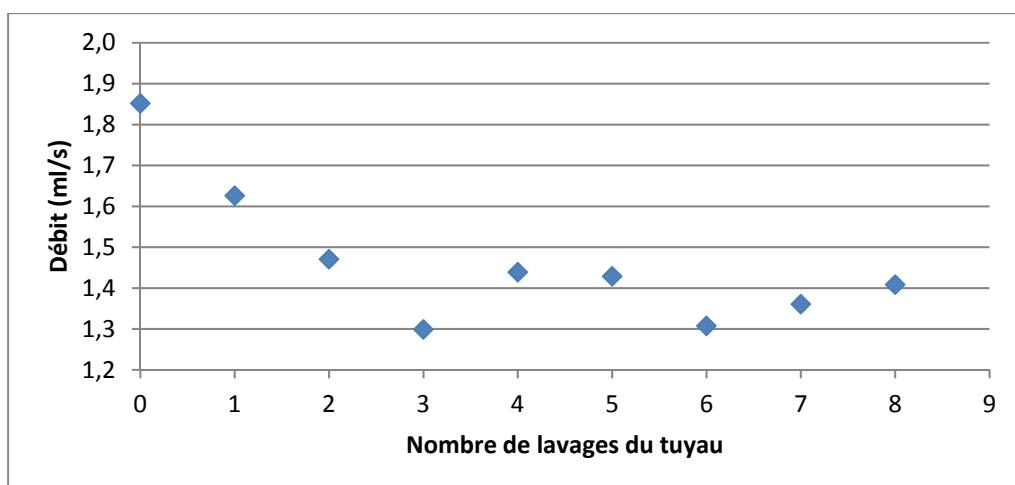


Figure 2.25 Influence du nettoyage du tuyau sur le débit de MDI, vitesse 3

Les mêmes essais ont été effectués dans le cas du polyol. Le nettoyage du tuyau contenant la partie B est aussi réalisé avec de la MEK Les valeurs de débit mesurés à la vitesse 4 en fonction du nombre de lavages du tuyau sont présentées sur la Figure 2.26.

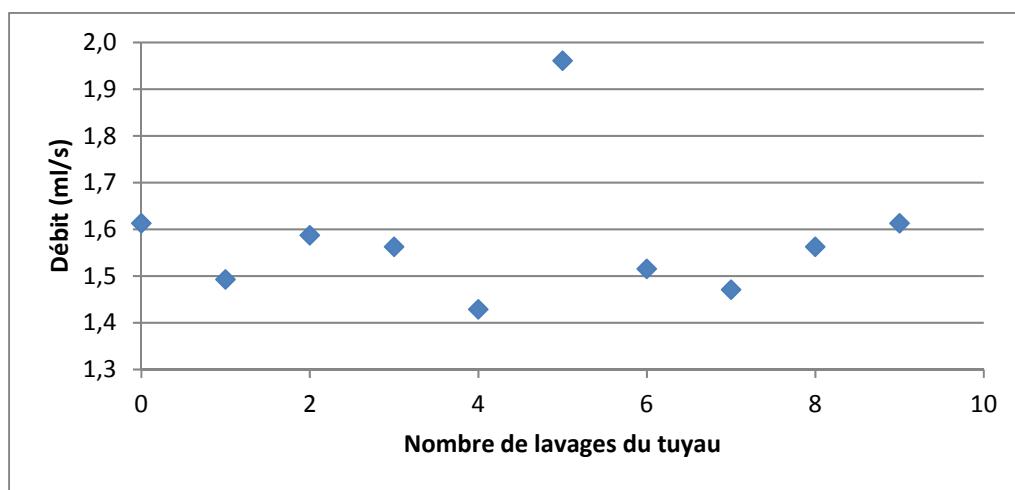


Figure 2.26 Influence du nettoyage du tuyau sur le débit de polyol, vitesse 4

La courbe présentée à la Figure 2.26 montre une certaine stabilisation autour de la valeur de 1,5 ml/s. Mais comme pour le MDI, la variation est encore trop grande par rapport à la précision sur les débits souhaitée.

Une observation du tuyau après plusieurs cycles de nettoyage et d'utilisation a permis de mettre en évidence, qu'au fil des utilisations, le diamètre du tuyau rétrécissait localement. Ce phénomène est attribué à l'interaction du polymère constituant le tuyau avec le solvant. Lors du nettoyage, le tuyau en polypropylène ramollit et se dilate au contact de la MEK, puis retourne à son état initial après évaporation du solvant. Or le gonflement peut entraîner une migration d'espèces de petits poids moléculaire ou d'additifs qui provoque des modifications des caractéristiques physiques et mécaniques (Fayolle et Verdu, 2005). Les différences de débit observées suite aux lavages sont donc attribuées à l'impact du solvant sur le polypropylène du tuyau.

2.6.4 Mélangeur statique

Le mélangeur statique est une pièce importante du montage. Un essai préliminaire de faisabilité a été réalisé avec un mélangeur statique de type hélicoïdal (Figure 2.19 p.48). Ce type de mélangeur est utilisé pour l'application de colles polyuréthanes. Le résultat des essais réalisés avec le mélangeur statique étant une mousse assez brune et peu gonflée, plusieurs critères ont été fixés pour un nouveau mélangeur statique permettant un meilleur mélange :

- Le diamètre d'entrée doit être assez grand pour permettre l'arrivée des composants à un assez grand débit;
- La géométrie intérieure doit permettre un meilleur mélange que lors de l'essai avec le mélangeur statique hélicoïdal (Figure 2.19 p.48);
- La longueur totale du mélangeur doit être la plus courte possible. En effet, plus la distance est longue, plus la perte de pression est grande (selon la loi de Poiseuille), entraînant une plus grande perte de pentane;
- Le diamètre de sortie du mélangeur doit être assez grand pour obtenir un débit de sortie le plus grand possible;
- Le mélangeur statique doit être en polypropylène ou un autre polymère à faible coût, de manière à pouvoir le changer à chaque utilisation, puisqu'il est impossible de le nettoyer.

L'étude de marché réalisée n'a pas permis de trouver un mélangeur respectant la totalité de ces critères. Tout d'abord, il existe très peu de mélangeurs statiques dont la géométrie n'est pas hélicoïdale et les autres géométries ne sont généralement pas conçues pour un usage manuel. De plus, pour les géométries intéressantes identifiées, le matériau de fabrication est souvent métallique, avec un coût beaucoup plus élevé et incompatible avec le caractère jetable requis.

2.6.5 Conclusion et perspectives

La mise en place de la stratégie n°3 soulève plusieurs problèmes majeurs. Le premier problème concerne le tuyau. Un tuyau résistant mieux aux solvants organiques tels que la MEK est

nécessaire pour pouvoir assurer un bon contrôle des proportions du mélange. Le second problème concerne la difficulté à trouver un mélangeur statique adapté. Par conséquent, il a été décidé de se tourner vers une autre stratégie plus simple à mettre en œuvre.

2.7 Quatrième stratégie mise à l'essai : Versement à partir d'un bécher

2.7.1 Méthode

Cette quatrième stratégie de fabrication de mousse de polyuréthane est basée sur un mélange manuel à l'aide de la grande hélice et a pour but de remplir le moule au complet grâce au versement des réactifs mélangés directement du bécher de mélange à l'intérieur du moule. Cette procédure implique plusieurs points importants qui ont été étudiés avec précision dans le but de remplir les objectifs de qualité des produits finis : le pré-mélange de la partie B sans le pentane, le mélange du pentane dans la partie B, le temps de mélange final, la technique de versement et la taille du moule.

2.7.1.1 Pré-mélange sans le pentane

Le pré-mélange des composants de la partie B sans le pentane contribue à l'homogénéité du produit fini. La vitesse et le temps de mélange sont adaptés à la quantité de réactifs utilisés. Sur la base des résultats des essais de la deuxième stratégie, le pré-mélange est effectué à 1500 rpm pendant 30 secondes (voir section 2.5.1 p.41). Le résultat obtenu est très similaire au résultat produit avec la procédure en pots de miel.

2.7.1.2 Mélange du pentane dans la partie B

L'incorporation d'une quantité contrôlée de pentane avec les autres réactifs est une étape très importante dans la technique de laboratoire. C'est elle qui va en grande partie régir le développement de la mousse dans le moule. Suite aux essais de mélange du pentane réalisés pour la troisième stratégie (voir section 2.6.2 p.49), il a été décidé de continuer d'effectuer un pré-mélange du pentane pour obtenir un meilleur contrôle de la quantité de pentane dans la

mousse. En effet, lorsque le pentane est ajouté à la fin et qu'il n'est pas pré-mélangé avec la partie B, il forme une couche au-dessus des autres réactifs, ce qui entraîne l'évaporation non contrôlée d'une bonne quantité de pentane durant le mélange final et forme une mousse pas suffisamment gonflée. L'ajout d'une quantité plus élevée de pentane, sans le pré-mélanger, pour compenser cette perte a été essayé. Mais cette technique ne permet pas un bon contrôle de la quantité de pentane réelle dans la mousse finale. Pour certains échantillons, une trop grande quantité de pentane a été introduite. Un des effets de cette quantité de pentane trop importante est la formation d'une grosse bulle de gaz pendant la réaction (Figure 2.27).



Figure 2.27 Exemple de défaut causé par une quantité de pentane trop importante

Dans la procédure choisie, le pentane est donc pré-mélangé dans la partie B avant le mélange final. Les étapes sont les suivantes :

1. La masse de pentane voulue est pesée et une quantité supplémentaire est ajoutée, pour compenser la perte lors des deux pré-mélanges de la partie B complète;
2. La partie B complète (le pentane plus les autres produits) est pré-mélangée pendant 10 secondes à 1500 rpm;
3. Le mélange est pesé et permet de quantifier la perte de pentane durant les 10 secondes de pré-mélange;
4. La partie B complète est pré-mélangée une seconde fois pendant 5 secondes à 1500 rpm;
5. Le mélange est pesé une seconde fois et permet de quantifier la perte de pentane durant les 5 secondes de pré-mélange.

En procédant ainsi, la masse souhaitée de pentane est atteinte sans qu'il ne soit nécessaire d'en rajouter après les deux pré-mélanges. Tout le pentane restant dans le bécher après les deux pré-mélanges est donc bien incorporé dans la partie B. Il n'y a donc pas de pentane seul, en surface des autres produits qui pourrait s'évaporer lors du mélange final des deux parties. Les valeurs optimisées de vitesse et de temps de mélange pour la formulation d'usine ont été identifiées grâce à plusieurs essais.

2.7.1.3 Mélange final des deux parties

Un autre paramètre important de cette procédure est le temps de mélange final, soit des deux parties A et B. Il intervient juste après le mélange du pentane et l'ajout du MDI dans le mélange. Il doit correspondre au mieux au temps de crème de la réaction. Avec une vitesse de mélange fixée à 1500 rpm, un temps de mélange optimal permet à la fois le versement du produit dans le moule et garantit une réaction complète des différents produits pour un gonflement adéquat. En effet, si le temps de mélange est trop court par rapport au temps de crème, le mélange sera assez liquide pour le versement et minimisera la perte de matière restée dans le bécher. En revanche, les réactions d'expansion du gaz et de polymérisation ne seront pas complètes et le produit fini ne rencontrera pas les caractéristiques souhaitées. Le résultat obtenu est en général une mousse assez brune, peu gonflée ou sujette à l'effritement. D'un autre côté, si le temps de mélange est trop long par rapport au temps de crème, la mousse commence à gonfler dans le bécher et il est impossible de verser la quantité désirée dans le moule. La perte de matière dans le bécher est trop importante. La figure suivante compare la perte de matière dans le cas d'un temps de mélange trop long (à gauche sur la Figure 2.28 p. 61) avec celle produite par un temps de mélange optimisé (à droite sur la Figure 2.28 p.61). Cette différence peut atteindre plus de 10 grammes de mousse.



Figure 2.28 Comparaison entre la perte de matière causée par un temps de mélange trop long (gauche) et un temps de mélange optimisé (droite)

2.7.1.4 Taille du moule

Pour cette quatrième stratégie de fabrication en laboratoire, le moule en acier utilisé dans les stratégies précédentes a été modifié, en particulier sa taille. En effet, l'hélice et les bêchers utilisés pour cette quatrième stratégie limitent la quantité de matière qu'il est possible de mélanger de façon homogène. Après plusieurs essais de remplissage du moule en acier avec la quantité maximale de réactifs possible, il a été décidé de diminuer la taille du moule dans le but de pouvoir le remplir. Le test de conductivité thermique est le test qui demande la plus grande taille d'échantillon : 30cm x 30cm x 5cm. Le nouveau moule mesure donc 32cm x 32cm x 5cm. Des bandes de 1cm par bord peuvent donc être retirées pour éliminer les effets de bord et ainsi obtenir un échantillon de 30cm x 30cm x 5cm. L'inconvénient de cette méthode est que pour une même formulation à tester, il faut fabriquer deux échantillons : un premier échantillon pour le test thermique et un second échantillon pour les tests mécaniques et le test de densité. En revanche, le second échantillon permet de prélever et de tester cinq spécimens par test et d'obtenir ainsi des résultats représentatifs de l'ensemble de l'échantillon, ce qui n'aurait pas été possible avec l'ancien moule en acier.

Le nouveau moule est fabriqué en bois avec un système de fermeture du couvercle permettant un verrouillage rapide du moule, assez fort pour résister à la pression exercée contre les parois du moule lors du gonflement. Il peut facilement être monté et démonté sans altérer le produit fini en polyuréthane, comme illustré sur les deux figures ci-dessous.



Figure 2.29 Moule entièrement démonté



Figure 2.30 Moule assemblé avec le parement

2.7.1.5 Technique de versement

Un autre aspect important concerne la manière de verser le contenu du bécher dans le moule. Le versement doit se faire d'un seul coup, en ligne droite, sur toute la longueur du moule. La vitesse de versement doit être adaptée au mélange afin de verser le plus possible de mélange dans le moule mais aussi de le répartir le plus possible sur toute la longueur du moule. Cette technique ne permet cependant pas une mousse finale exactement homogène. En effet, la matière à verser dans le moule est plus liquide au début (et donc plus facile à verser), comparée à la fin du versement où la mousse a commencé à gonfler, rendant la matière plus difficile à verser. Pour pouvoir verser toute la matière nécessaire dans le moule, un maximum de matière est donc versé au début, quand c'est plus facile, par rapport à la fin où il y a au final moins de matière versée. La figure suivante illustre le sens de versement.

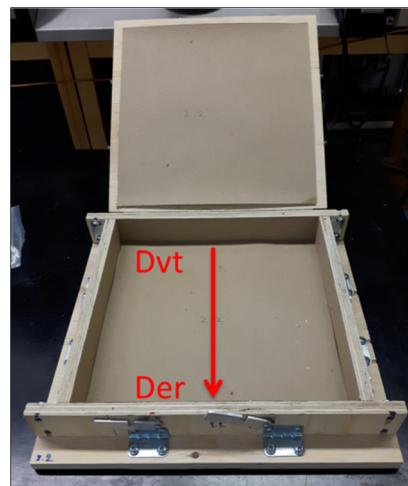


Figure 2.31 Sens de versement
du mélange dans le moule

Le sigle « dvt » indique le début du versement (surplus de matière) et le sigle « der » indique la fin du versement (moins de matière). La flèche rouge indique le sens de versement. Une légère inhomogénéité dans la mousse, en longueur, est observée. En effet, sur une petite portion de l'échantillon, à la fin du moule, la mousse est un peu plus foncée et les cellules orientées de manière légèrement différente comme montré sur la Figure 2.32. C'est attribué à la différence

de répartition de la mousse dans le moule entre le devant (dvt) et le derrière (der) et au fait que le produit versé à la fin est peut être légèrement moins bien mélangé que le reste car il provient du fond du bêcher, ce qui explique sa couleur un peu plus foncée.

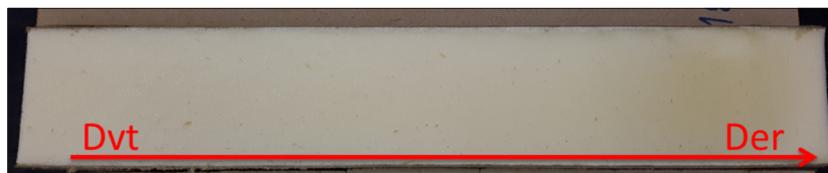


Figure 2.32 Inhomogénéité à la fin de la mousse

Cette technique de versement dans le moule en bois permet donc d'obtenir des échantillons de 32cm x 32cm x 5cm. Lorsque le moule est complètement rempli par la mousse, ces échantillons sont qualifiés de « rempli » (R). Dans certains cas, le moule n'est pas complètement rempli, comme le montre l'exemple sur la Figure 2.33. Cependant, après la découpe des bords, on obtient un échantillon de 30cm x 30cm x 5cm. Dans ce cas, l'échantillon est exploitable et il est qualifié de « rempli après coupé » (RAC).



Figure 2.33 Exemple d'échantillon non complet
mais exploitable après découpe (RAC)

2.7.2 Conclusion et perspectives

Cette stratégie de mise en œuvre avec le versement de la mousse dans le moule à partir d'un bêcher dans lequel le mélange a été réalisé a donné des résultats satisfaisants. Elle permet un bon contrôle des quantités, d'obtenir des échantillons de la taille souhaitée et, visuellement, de qualité satisfaisante. Elle constitue donc la procédure finale de laboratoire utilisée dans la suite

de ce travail, qui consiste à démontrer à l'aide de différentes méthodes de mesure et d'analyse que cette méthode permet la fabrication d'échantillons aux caractéristiques voulues.

2.8 Méthodes de mesure et d'analyse

La procédure finale de laboratoire a, dans un premier temps, été principalement établie sur des critères de remplissage du moule et d'homogénéité de la mousse de polyuréthane. Mais d'autres caractéristiques de la mousse fabriquée en laboratoire ont dû être étudiées afin de valider cette procédure finale. La masse volumique, la résistance en compression et en traction, ainsi que la résistance thermique des échantillons ont été mesurées, analysées et comparées aux produits d'usine. Les parties suivantes (2.8.1 p.65 à 2.8.6 p.75) présentent les méthodes de test pour les mesures des propriétés physiques et les outils employés pour les analyses des résultats.

2.8.1 Masse volumique

Dans le but de mesurer les masses volumiques des échantillons de laboratoire, cinq spécimens sont prélevés d'un échantillon rectangulaire, à une distance minimale de 1 cm des bords de l'échantillon. Ces spécimens sont cubiques, font deux pouces de côté et le parement est complètement enlevé, comme le montre la Figure 2.34.



Figure 2.34 Exemple de spécimen pour l'étude de masse volumique

Ces spécimens sont prélevés sur une bande au centre de l'échantillon dans le sens de versement et numérotés de un à cinq. C'est-à-dire que le premier spécimen est découpé à l'avant de l'échantillon (là où a commencé le versement) et que le cinquième est découpé à l'arrière de l'échantillon (là où a fini le versement). La Figure 2.35 et la Figure 2.36 illustrent cette méthode de prélèvement. Sur ces deux figures, le sens de versement de devant (dvt) à derrière (der) est symbolisé par une flèche rouge.

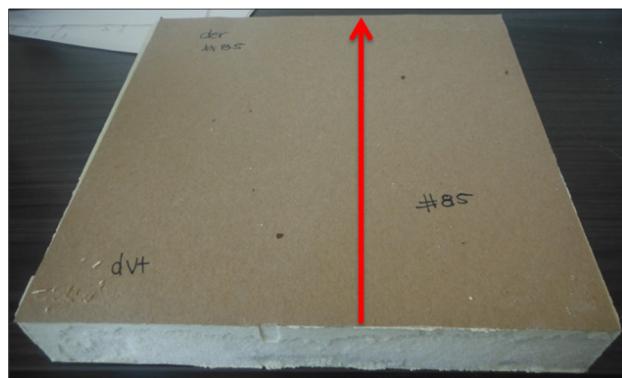


Figure 2.35 Exemple d'échantillon rempli (32cm*32cm) avec son sens de versement



Figure 2.36 Illustration de la numérotation des spécimens issus d'un échantillon

Le prélèvement des échantillons et les mesures de masse volumique sont effectués dans un délai de 24h après le démolage du moule. De cette manière, les spécimens n'ont pas le temps d'être affectés significativement par les conditions ambiantes, comme l'humidité, entre le moment où l'échantillon est démoulé et le moment où ils sont mesurés. De plus les effets de

bord potentiels sont évités et l'influence du versement sur les propriétés physiques pourra être analysée.

Ces spécimens sont ensuite pesés individuellement sur une balance de précision propre, mise à niveau et vérifiée. Leur masse est mesurée en grammes à 0,001g près. Puis leur volume est mesuré à l'aide d'un pied à coulisse avec une précision de 0,01mm. Pour ce faire, les trois dimensions de chaque cube, notées dim.1, dim.2 et dim.3, sont mesurées en millimètres à l'aide du pied à coulisse. Le volume peut ainsi être calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$V = \text{dim.} 1 \times \text{dim.} 2 \times \text{dim.} 3 \times 10^{-9} \quad (2.4)$$

Avec :

- V (m^3) : le volume du spécimen;
- $\text{dim.} 1$ (mm) : la première dimension du spécimen;
- $\text{dim.} 2$ (mm) : la deuxième dimension du spécimen;
- $\text{dim.} 3$ (mm) : la troisième dimension du spécimen.

Étant donnée la nature fragile de la mousse de polyuréthane, les mesures de volume ont été vérifiées par un second opérateur de sorte que les masses volumiques finales des deux opérateurs ne diffèrent pas de plus de 0,02 g. Pour l'analyse des résultats, seules les masses volumiques calculées par le premier opérateur, toujours le même, seront prises en compte. La mesure de la masse volumique ne dépend ainsi pas de l'opérateur.

La masse volumique de chaque spécimen peut ainsi être calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$\rho = \frac{m \times 10^{-3}}{V} \quad (2.5)$$

Avec :

- M_v (kg/m^3) : la masse volumique du spécimen;
- m (g) : la masse du spécimen;
- V (m^3) : le volume du spécimen.

2.8.2 Résistance en compression

Le comportement des panneaux de mousse de polyuréthane en compression est étudié selon la norme ASTM D1621-16. Elle est utilisée par les industriels pour la certification et la vente de leurs panneaux à base de mousse polyuréthane. Durant ce test, la contrainte en compression à l'écoulement ou, en cas d'absence d'écoulement marqué, à 10% de déformation, est mesurée (exprimée en kPa) et peut ainsi être comparée à une spécification dans une norme ou à d'autres produits. Les essais réalisés pour ce projet ont été effectués dans un laboratoire à environnement contrôlé à $23 \pm 2^\circ\text{C}$ et $50 \pm 10\%$ d'humidité relative, comme stipulé dans la norme ASTM D1621, à l'aide d'un dynamomètre Zwick Z050 et d'une cellule de charge de 50 kN. Chaque spécimen est ainsi compressé entre deux plaques parallèles de surface supérieure à la surface du spécimen, comme le montre la Figure 2.37 à une vitesse de 5,3 mm/min.



Figure 2.37 Essai de compression sur un spécimen de polyuréthane

Les spécimens de ce test sont prélevés sur les échantillons de la même manière que ceux des tests de masse volumique, soit à 1 cm des bords de l'échantillon. Par contre, le parement supérieur et inférieur est cette fois gardé intact (voir Figure 2.38). De plus, ils sont conditionnés pendant une durée minimale de 40h avant le début du test, à une température de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ et à $50 \pm 10\%$ d'humidité relative.



Figure 2.38 Exemple de spécimen pour les essais mécaniques

2.8.3 Résistance en traction

Le comportement des panneaux de mousse de polyuréthane en traction est étudié selon la norme ASTM D1623-17 avec un montage de type C. Cette norme est également utilisée par les industriels pour la certification et la vente de leurs produits. Durant ce test, la contrainte en traction à la rupture, soit la contrainte maximale, est mesurée (exprimée en kPa) et peut ainsi être comparée à une exigence dans une norme ou à d'autres produits. Les essais réalisés pour ce projet ont été effectués dans un laboratoire à environnement contrôlé à $23 \pm 2^\circ\text{C}$ et $50 \pm 10\%$ d'humidité relative, comme stipulé dans la norme ASTM D1623, à l'aide d'un dynamomètre Zwick Z050 et d'une cellule de charge de 1 kN.

Les spécimens de ce test sont prélevés sur les échantillons de la même manière que ceux des tests de compression, également avec le parement. En revanche, pour pouvoir être testés, ces

spécimens sont collés à l'aide d'une colle contact sur deux supports carrés en bois, d'environ 10cm de côté (voir Figure 2.39). La colle doit être assez forte pour ne pas céder avant le spécimen testé. De plus, elle doit être appliquée avec soin pour ne pas déborder sur le côté du spécimen et risquer de renforcer la liaison entre le parement et la mousse. Ces spécimens, collés sur leurs supports en bois, sont conditionnés pendant une durée minimale de 24h avant le début du test, à une température de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ et à $50 \pm 10\%$ d'humidité relative.

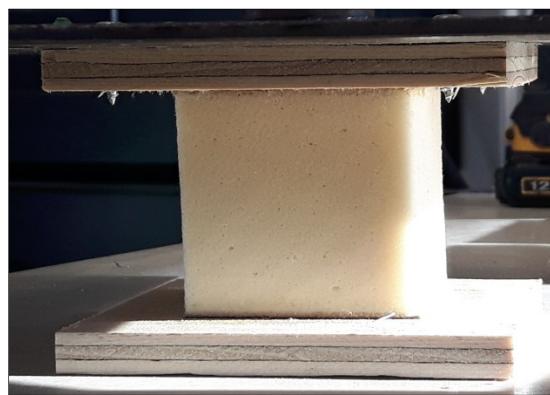


Figure 2.39 Spécimen de traction collé
sur ces deux supports en bois

Chaque spécimen est ainsi étiré à une vitesse de 2,6 mm/min entre deux plaques parallèles vissées aux deux supports en bois, comme le montre la Figure 2.40.

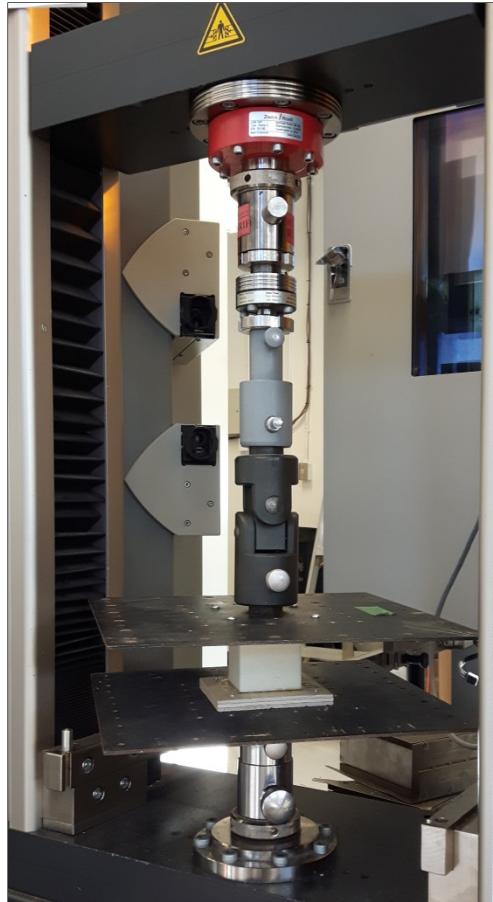


Figure 2.40 Essai de traction d'un spécimen de polyuréthane

À la suite de ce test, si la colle entre le parement et le bois est assez forte et qu'elle a été bien appliquée, trois scénarios de rupture sont susceptibles de se produire. Le premier est une rupture de la mousse en elle-même, comme montré sur la Figure 2.41.



Figure 2.41 Rupture de la mousse lors d'un essai de traction

Le second scénario est un décollement entre le parement et la mousse. C'est donc la liaison parement/mousse qui est la plus faible et qui se sépare en premier (Ebneshajjad, 2006). Ce cas est illustré sur la Figure 2.42.



Figure 2.42 Rupture de l'interface parement/mousse lors d'un essai de traction

Enfin, le dernier scénario possible est une rupture à l'intérieur du parement, c'est-à-dire qu'il se déchire dans son épaisseur, comme c'est le cas sur la Figure 2.43.



Figure 2.43 Rupture du parement lors d'un essai de traction

2.8.4 Résistance thermique

Une des caractéristiques principales de la mousse de polyuréthane est sa bonne isolation thermique. Les tests de résistance thermique sont indispensables à la normalisation des panneaux fabriqués. La norme utilisée pour les panneaux d'isolation en polyuréthane est la norme ASTM C518-17. Par conséquent, les échantillons de laboratoire seront également testés à l'aide de cette norme. L'appareil utilisé pour ce test comprend deux plaques entre lesquelles l'échantillon est placé pour la mesure. La première plaque est froide tandis que la seconde est chaude et elle est associée à un transducteur de flux de chaleur. Avant d'être utilisé, l'appareil doit être calibré avec un matériau aux propriétés thermiques similaires de l'échantillon à tester pour obtenir le facteur de calibration du transducteur S ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{V}^{-1}$). Durant ce test, la conductivité thermique est mesurée et exprimée en $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à l'aide de la formule suivante :

$$\lambda = \frac{S \times E \times L}{\Delta T} \quad (2.6)$$

Avec :

- λ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) : la conductivité thermique de l'échantillon;
- S ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{V}^{-1}$) : le facteur de calibration du transducteur;
- E (V) : Valeur de sortie du transducteur;
- L (m) : Distance entre les deux plaques;
- ΔT (K) : Différence de température à travers l'échantillon.

Suite à cette mesure, la résistance thermique R ($\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$) pour une épaisseur donnée, est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$R = \frac{e}{\lambda} \quad (2.7)$$

Avec :

- R ($\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$) : la résistance thermique de l'échantillon;
- λ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) : la conductivité thermique de l'échantillon;
- e (m) : Épaisseur de l'échantillon.

Les échantillons utilisés pour ce test sont des blocs de mousse de 30cm par 30cm et 2pouces de haut. Plus précisément, ce sont les échantillons démolés dont le bord a été éliminé (1cm sur le pourtour) pour obtenir les dimensions requises. Le parement reste donc présent sur les faces supérieures et inférieures de l'échantillon. De plus, ces échantillons doivent être conditionnés pendant 180 ± 5 jours à une température de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ et une humidité relative de $50 \pm 5\%$ avant le test.

2.8.5 Validation du modèle de régression simple

Lorsqu'un modèle mathématique est établi à partir d'un ensemble de données, plusieurs outils peuvent être utilisés pour évaluer la force du modèle. Dans ce projet, le modèle de régression simple (Y en fonction de X) développé pour analyser l'influence de l'humidité relative (X) sur la masse volumique (Y) sera validé à l'aide d'un premier paramètre : le coefficient de

détermination R^2 . Il représente la proportion de la variation totale de Y (la masse volumique dans ce cas) expliquée par l'ensemble des variables explicatives X (l'humidité relative). On considère qu'il commence à être significatif à partir de 80% (Tahan, 2016). Le deuxième outil est l'analyse de résidus. En premier lieu, la valeur moyenne des résidus, appelée erreur absolue moyenne, doit être proche de zéro pour un modèle fort. De plus, le test de Durbin-Watson peut être appliqué sur le modèle pour vérifier qu'il n'y a pas d'autocorrélation entre les résidus. S'il est proche de deux, alors on ne peut pas rejeter l'hypothèse d'absence de corrélation entre les résidus. Les résidus studentisés (résidus normalisés par rapport à leur écart-type) sont également analysés. Ils mesurent de combien d'écart-types chaque valeur observée varie si on ajuste un modèle utilisant toutes les observations sauf cette observation. Dans l'idéal, il ne devrait pas y avoir de résidus studentisés supérieurs à deux. Néanmoins les observations dont les résidus studentisés situés entre deux et trois demandent à être étudiées mais ne sont pas forcément des points aberrants. Au-delà de trois, les observations peuvent vraiment remettre en cause la validité du modèle. Enfin, les points influents peuvent être repérés à l'aide des leviers. Le levier détermine l'influence de chaque observation dans la détermination des coefficients du modèle ajusté (Tahan, 2016). Dans un modèle fort, aucun point ne possède de levier supérieur à trois fois le levier moyen comme l'indiquera le logiciel d'analyse mathématique utilisé. La mise en place du modèle de régression simple et l'ensemble de ces tests de validation ont été réalisés à l'aide du logiciel statistique Statgraphics centurion XVI.

2.8.6 Outil mathématique : Analyse de variance

L'analyse de variance, ou ANOVA, est une technique mathématique permettant de déterminer le caractère significatif, ou non, des différences de moyenne mesurées sur plus de deux populations. Autrement dit, son hypothèse nulle (H_0) est la suivante : toutes les moyennes étudiées sont statistiquement égales. Cette méthode repose sur la comparaison de la variance inter-classe avec la variance intra-classe, deux variances qui composent la variabilité générale. La variance inter-classe représente la dispersion entre les moyennes des différents groupes tandis que la variance intra-classe représente la dispersion des individus autour de la moyenne du groupe (Tahan, 2016). L'analyse de variance consiste donc à effectuer le rapport de ces

deux variances pour en déduire un coefficient F ($F_{\text{observé}}$), dit coefficient de Fisher. Ce coefficient est ensuite comparé à une valeur théorique ($F_{\text{théorique}}$) issue de la loi de Fisher. Si $F_{\text{observé}} < F_{\text{théorique}}$ alors nous ne pouvons rejeter l'hypothèse nulle au seuil α . Si au contraire $F_{\text{observé}} > F_{\text{théorique}}$ alors nous devons rejeter l'hypothèse nulle pour un facteur de risque α . C'est-à-dire qu'au moins une moyenne parmi celles étudiées diffère, n'est pas statistiquement égale aux autres. Ce facteur de risque ou seuil de confiance α permet de fixer une limite à partir de laquelle l'effet des groupes est considéré comme significatif ou non. Il a été fixé à 95% pour l'ensemble des analyses réalisées dans ce projet. On considère donc qu'il y a moins de 5% de chance que le résultat soit dû au hasard.

L'ANOVA est une méthode basée principalement sur une hypothèse forte : l'homoscedasticité ou homogénéité des variances. Cette hypothèse signifie qu'en réalisant une analyse de variance, on suppose que la variance est la même dans les différents groupes. L'ANOVA y étant très sensible, il est nécessaire de vérifier cette hypothèse avant chaque utilisation de la méthode (Tahan, 2016). Il existe pour ce faire plusieurs tests permettant de tester cette hypothèse. Pour ce projet, le test de Bartlett a été choisi notamment pour sa robustesse par rapport à d'autres tests similaires. De plus il peut être appliqué dans le cas où les groupes testés ne comprennent pas tous le même nombre d'individus. Il est basé sur la statistique de Fisher (F) et comporte comme hypothèse initiale que les variances des populations étudiées sont statistiquement égales. Ainsi, de la même façon que lors du calcul de l'ANOVA, si $F_{\text{observé}} > F_{\text{théorique}}$, nous devons rejeter l'hypothèse nulle pour un facteur de risque donné. Mais le test de Bartlett n'est valable que dans le cas où les populations sont distribuées normalement. Par conséquent, un test de normalité pour chaque population sera effectué dans le but de valider la normalité (Tahan, 2016) (NIST/SEMATECH, 2003).

Le test d'adéquation à la loi normale utilisé pour ce projet est le test de Shapiro-Wilk. Il est basé sur la comparaison des quantiles de la loi normale ajustée aux quantiles des données (NIST/SEMATECH, 2003). Il est prouvé que ce test, comparé à d'autres, est efficace pour de petits échantillons (Shapiro et Wilk, 1965).

L'hypothèse nulle de l'analyse de variance étant que « toutes les moyennes sont statistiquement équivalentes », dans le cas où cette hypothèse est rejetée, l'analyse indique seulement qu'au moins une des moyennes n'est pas statistiquement égale aux autres. Il n'est donc pas possible de déterminer, dans le cas où l'hypothèse nulle est rejetée, quelles moyennes diffèrent et lesquelles sont malgré tout égales. Pour pouvoir comparer les moyennes deux-à-deux, un test de comparaison multiple est mis en place après chaque ANOVA, lorsque l'hypothèse nulle est rejetée. Le test sélectionné est le test de Newman-Keuls. Il repose sur l'hypothèse initiale selon laquelle les deux moyennes étudiées sont égales pour un facteur de risque donné. Il résulte de ce test, pour chaque paire de comparaison, une valeur statistique de test. Cette valeur est alors comparée à une valeur critique théorique issue de la table de Newman-Keuls. Cette valeur critique dépend du facteur de risque choisi (95% dans le cas présent), des effectifs des groupes comparés et de la différence des rangs des moyennes des deux groupes comparés. Ainsi si la valeur statistique de test est supérieure ou égale à la valeur critique lue dans la table, alors l'hypothèse initiale est rejetée et les deux moyennes sont statistiquement différentes (Tahan, 2016). Ce test a notamment été choisi car il n'est ni trop conservateur, ni trop libéral par rapport à d'autres tests de comparaison multiple (Khadraoui, 2016).

Ces trois outils mathématiques que sont l'analyse de variance, le test d'homogénéité des variances et le test de normalité, ainsi que le test de comparaison multiple appliqué si nécessaire, sont regroupés dans le Tableau 2.3 ainsi que leur fonction d'utilisation.

Tableau 2.3 Résumé des quatre tests statistiques utilisés

Nom du test statistique	Fonction du test
Test de Bartlett	Test l'hypothèse d'homogénéité des variances sur laquelle repose l'ANOVA
ANOVA (probabilité de Fisher)	Test l'égalité des moyennes étudiées
Test de Shapiro-Wilk	Test la normalité pour de petits échantillons, hypothèse sur laquelle repose le test de Newman-Keuls
Test de Newman-Keuls	Compare les moyennes testées deux-à-deux, lorsque l'ANOVA indique qu'elles ne sont pas toutes statistiquement égales

Ces quatre tests statistiques seront appliqués aux spécimens utilisés pour les mesures de masse volumique et de contrainte en compression et en traction. Chaque échantillon, avec ses caractéristiques de fabrication, représente ainsi un groupe. Les cinq spécimens issus de chaque échantillon représentent quant à eux des individus. Les groupes ne seront donc composés que de cinq individus maximum (cinq spécimens). Dans ce projet, l'ANOVA est dite à un facteur car les groupes comparés ne se différencient que par un seul facteur : leur masse volumique, leur contrainte en compression ou leur contrainte en traction. Ces analyses ont été effectuées à l'aide du logiciel Statgraphics centurion XVI. Pour chaque test, ce logiciel renvoie une réponse sous forme de probabilité (p) associée à la statistique concernée (par exemple la statistique de Fisher dans le cas de l'ANOVA) et qu'il compare au seuil de confiance α . Si $p > \alpha$, alors on ne peut pas rejeter l'hypothèse nulle du test associé. À l'inverse si $p < \alpha$, alors on rejette l'hypothèse nulle.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS ET ANALYSES

Ce chapitre est composé de deux parties : une première partie sur la conformité des échantillons et la répétabilité de la procédure et une seconde sur la variation de formulation et l'impact du surfactant. Dans la première partie, chaque critère d'évaluation de la mousse (la masse volumique (Mv), la résistance en compression et en traction) est mesuré, analysé et comparé aux objectifs à atteindre. Cette évaluation de la mousse étant menée sur un certain nombre d'échantillons fabriqués par deux opérateurs différents, une analyse de variance pour chaque critère sera effectuée afin de confirmer la répétabilité de la procédure. Suite à cette validation du procédé de fabrication en laboratoire, les premiers essais de variation de formulation, réalisés à l'aide d'échantillons préparés avec cette technique de laboratoire, seront présentés et analysés dans la seconde partie. A l'aide des trois critères d'évaluation de la mousse et également de la résistance thermique, ils seront comparés aux objectifs à atteindre mais aussi comparés entre eux à l'aide de l'ANOVA, de façon à quantifier l'influence du surfactant sur le produit fini.

3.1 Conformité des échantillons et répétabilité de la procédure

3.1.1 Masse volumique

À l'aide de la procédure de laboratoire développée (voir section 2.7 p.58), 13 échantillons ont été fabriqués pour l'étude de leur masse volumique : sept avec l'opérateur numéro 1 (numéros d'échantillons entre 76 et 91) et six avec l'opérateur numéro 2 (numéros d'échantillons entre 108 et 124). Ces échantillons possèdent tous la même formulation de base, que ce soit au niveau des proportions de chaque composant chimique ou au niveau de la masse totale de composés. Seul le pentane peut légèrement varier mais sa quantité en php (nombre de parts pour 100 parts de polyol) est toujours comprise entre 21,6 (quantité initiale visée) et 22,2. En revanche, les conditions environnementales que sont l'humidité relative dans l'air ambiante (HR) et la

température (T) ne sont pas contrôlées et diffèrent parfois entre les composants. Ces paramètres ont donc été relevés pour chaque test. Le Tableau 3.1 présente ces 13 échantillons et les paramètres relevés.

Tableau 3.1 Caractéristiques des 13 échantillons analysés pour leur masse volumique

Numéro échantillon	Masse de pentane visée (g)	Masse de pentane finale (g)	Remplissage du moule	Température (°C)	HR (%)	Mv moyenne (kg/m ³)
76	14,82	14,96	R	23	66	29,7
78	14,82	15,22	R	23	69	30,0
79	14,82	15,23	R	22,6	55	30,6
80	14,82	14,84	R	22,5	55	31,0
81	14,82	15,02	R	22,4	53	30,8
85	14,82	15,19	R	22,5	51	31,1
91	14,82	14,84	RAC	23	30	31,9
108	14,82	14,84	RAC	23,3	29	31,6
112	14,82	15,17	RAC	22,3	45	31,0
113	14,82	14,79	RAC	22,4	30	31,9
116	14,82	15,11	RAC	22,7	29	31,6
121	14,82	14,97	R	22,2	48	30,8
124	14,82	14,85	RAC	22,3	38	31,4

Ce tableau montre une certaine variation des masses volumiques moyennes des échantillons, qui sont comprises entre 29,7 kg/m³ et 31,9 kg/m³. Comme un des critères de conformité des échantillons est une masse volumique ne dépassant pas 32 kg/m³, les échantillons fabriqués respectent ce critère. Mais cette variation entre les échantillons doit être étudiée de manière à en identifier la cause et être capable de contrôler cette évolution. Cela permettrait par conséquent d'éviter de dépasser cette masse volumique critique lors de la fabrication en

laboratoire. Or le Tableau 3.1 ci-dessus indique que trois paramètres varient lors de la mise en forme de la mousse : la masse de pentane finale, la température et l'humidité relative. L'effet de chacun de ces paramètres va donc être analysé dans le but d'identifier leur impact sur les performances finales des échantillons.

3.1.1.1 Évolution de la masse volumique en fonction de l'humidité relative

Le premier paramètre analysé pour l'évolution de la masse volumique est l'humidité relative. La littérature explique le rôle de l'eau dans la fabrication de polyuréthane (voir section 1.1.3.2 p.7). Celle-ci, en réagissant avec l'isocyanate, crée notamment du CO₂ sous forme gazeux, qui peut mener à un gonflement plus important de la mousse. Ainsi durant la procédure de fabrication la quantité d'eau présente dans l'air ambiante pourrait avoir une influence sur le gonflement de la mousse. En effet, le Tableau 3.1 indique qu'à partir de 45% HR, les moules ne sont plus complètement remplis (R) mais seulement partiellement remplis (RAC). Si la quantité de pentane et la température de ces échantillons n'influent pas sur le gonflement de la mousse, ceci aurait tendance à confirmer l'influence de l'humidité relative sur la masse volumique. Pour quantifier ce phénomène ayant lieu lors de l'élaboration de la mousse, la masse volumique a été tracée en fonction de l'humidité relative sur le graphique ci-dessous.

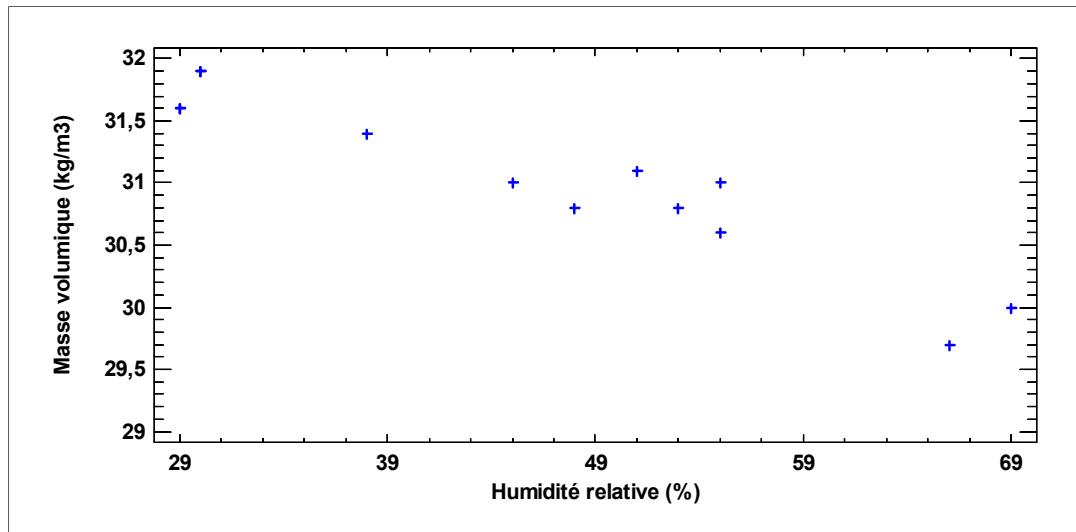


Figure 3.1 Graphique de l'évolution de la masse volumique en fonction de l'humidité relative

Ce graphique révèle à priori une certaine relation entre la masse volumique et l'humidité relative. Un modèle a donc été ajusté sur ces données afin de préciser la relation observée. Ce modèle est une régression linéaire avec constante qui a été déterminée avec le logiciel Statgraphics centurion XVI tel que :

$$Mv = 33,14 - 0,05 \times HR \quad (3.1)$$

Le graphique suivant illustre ce modèle ajusté avec la droite modélisée en bleu, l'intervalle de confiance tracé en vert et l'intervalle de prévision tracé en gris.

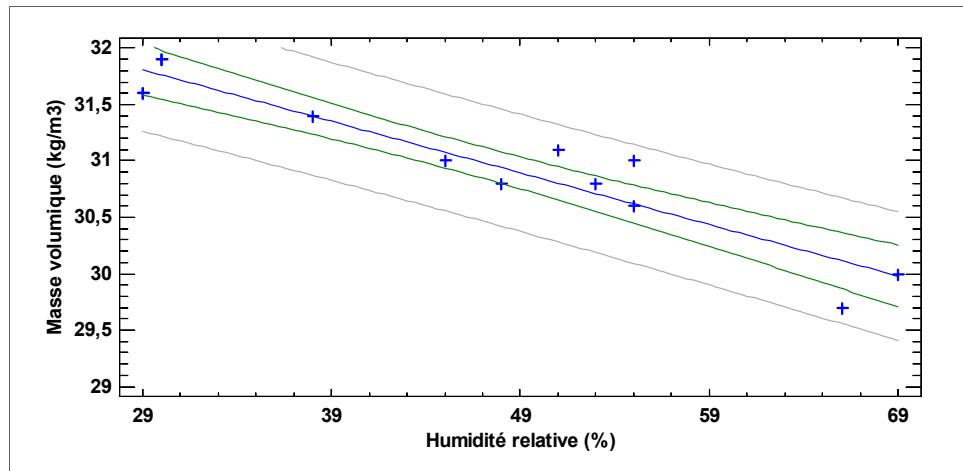


Figure 3.2 Régression linéaire de la masse volumique en fonction de l'humidité relative

Afin de vérifier la solidité de ce modèle linéaire, plusieurs tests ont été menés. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 3.2.

Tableau 3.2 Paramètres d'analyse du modèle linéaire ajusté

R² ajusté	89%
Erreur absolue moyenne	0,16
Test de Durbin-Watson	1,73 (P=0,19)
Résidus studentisés non-usuels	Point 2 (66, 29,7) : -2,62 Point 4 (55, 31) : 2,02
Points influents (Leviers)	Aucun point influent

Le premier paramètre de ce modèle linéaire est le R² ajusté. Étant de 89%, la variation de la masse volumique est bien expliquée avec l'humidité relative. De plus, le logiciel n'indique aucun point influent (de levier supérieur à trois fois le levier moyen), ce qui conforte cette régression linéaire. De plus l'étude des résidus montre une erreur absolue moyenne proche de zéro ce qui est bon. Le test de Durbin-Watson est égal à 1,73, proche de deux, et sa probabilité est supérieure à 0,05, le seuil de confiance. On ne rejette donc pas l'hypothèse d'une absence

d'autocorrélation entre les résidus pour ce taux de risque. Les résidus studentisés montrent quant à eux, que les points de coordonnées (66, 29,7) et (55, 31) possèdent respectivement un résidu studentisé de -2,62 et 2,02, ce qui est supérieur à deux mais inférieur à trois. Le graphique suivant dit « de boîte à moustaches » a donc été tracé avec les 13 valeurs de masse volumique pour s'assurer que ces deux points ne sont pas des points aberrants (Figure 3.3).

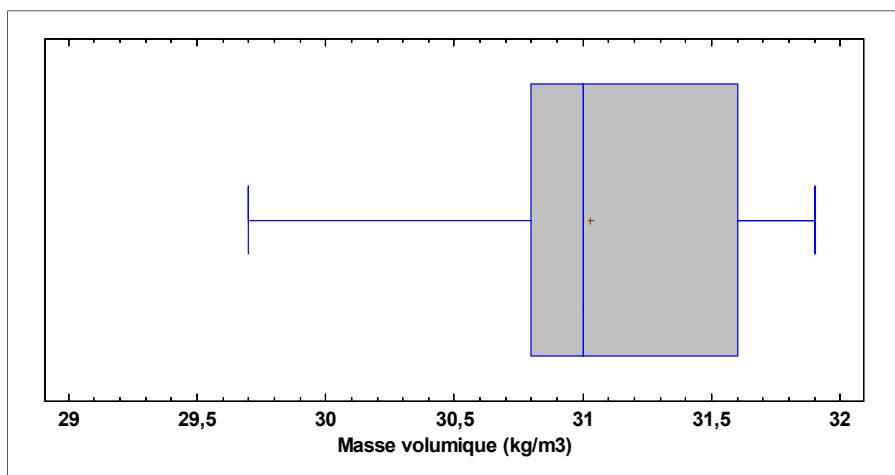


Figure 3.3 Graphique en boîte à moustaches de la masse volumique

Ce graphique ne montre aucun point aberrant parmi les données, c'est-à-dire aucun point se trouvant à l'extérieur des deux extrémités de la figure. Par conséquent, les deux points possédant un résidu supérieur à deux ne sont pas écartés du modèle.

Le modèle présenté reliant la masse volumique à l'humidité relative est ainsi doté de bons arguments en faveur de sa validité. Néanmoins, l'étude de la quantité de pentane et de la température doit être menée dans le but d'identifier ou de rejeter une quelconque influence de leur part sur la masse volumique.

3.1.1.2 Évolution de la masse volumique en fonction du pentane

La décision de limiter le pentane à une quantité maximale de 22,2 php lors de la fabrication en laboratoire, par rapport aux 21,6 ciblés dans la formulation en production, a été prise afin

d'éviter une influence du pentane sur la masse volumique tout en gardant une certaine flexibilité dans la quantité de pentane pour assurer une bonne faisabilité de la procédure. Pour s'assurer de l'absence de relation entre la quantité de pentane et la masse volumique, la masse volumique a été exprimée en fonction de la masse de pentane finale dans le graphique ci-dessous.

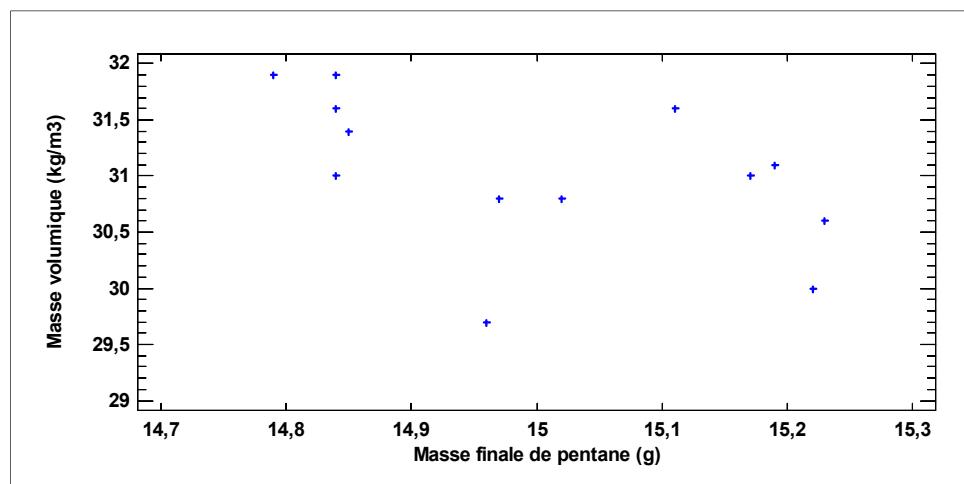


Figure 3.4 Graphique d'évolution de la masse volumique en fonction de la masse finale de pentane

Le graphique ci-dessus confirme bien l'absence de relation significative entre les deux paramètres. Aucune tendance n'est observée. De plus, plusieurs essais de modèles ont été testés mais aucun n'avait un coefficient R^2 de plus de 25%, ce qui n'est pas du tout significatif.

Un échantillon contenant plus de 22,2 php de pentane (15,26g au lieu de la valeur de 15,23g maximale) a été fabriqué. Les conditions environnementales sont les mêmes que pour les échantillons fabriqués lors de l'étude de la masse volumique (Tableau 3.1 p.80). Les résultats pour ce nouvel échantillon (numéro 110) sont présentés dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3 Caractéristiques de l'échantillon 110 pour l'analyse de la masse volumique

Numéro échantillon	Masse de pentane visée (g)	Masse de pentane finale (g)	Remplissage du moule	Température (°C)	HR (%)	Mv moyenne (kg/m ³)
110	14,82	15,26	RAC	22,4	47	29,4

En comparaison à l'échantillon numéro 121, qui a été fabriqué dans les mêmes conditions (48% HR), cet échantillon numéro 110 a une masse volumique significativement plus petite : 30,9 kg/m³ pour le 121 et 29,4 kg/m³ pour le 110. Elle est même inférieure à celle de l'échantillon 76 fabriqué à 66% d'humidité relative (29,7 kg/m³).

Cette observation supplémentaire confirme donc l'absence de relation significative entre la masse volumique des échantillons et la masse de pentane finale utilisée lors de la fabrication lorsqu'elle est comprise entre 21,6 et 22,2 php. Elle augmente également la validité de la répétabilité de la procédure.

3.1.1.3 Évolution de la masse volumique en fonction de la température

Si la température de fabrication des mousses de polyuréthane n'est pas assez homogène d'un échantillon à l'autre, cela peut produire des effets non désirés sur le produit fini (voir section 1.2.2 Rôle de la température p.11). Comme il existe une variation de température entre les échantillons préparés, comme indiqué au Tableau 3.1 p.80, la masse volumique a été exprimée en fonction de la température sur le graphique ci-dessous afin de déterminer la présence ou non d'une relation significative entre les deux.

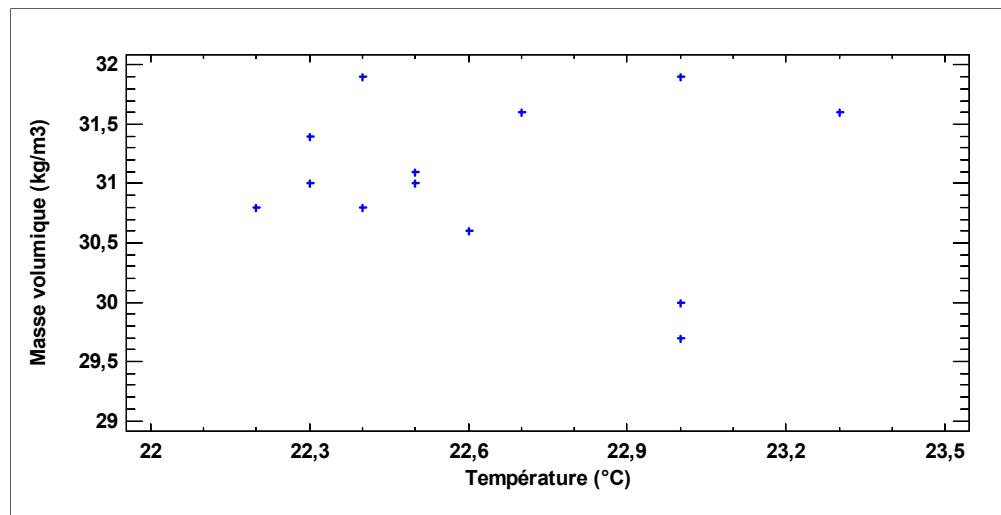


Figure 3.5 Graphique d'évolution de la masse volumique en fonction de la température

Aucune tendance significative ne peut être observée sur le graphique. De plus, différents modèles ont été testés sur ce graphique mais aucun n'avait de coefficient R^2 significatif (aucun supérieur à 2%). On peut donc en déduire que les écarts de température entre les échantillons sont trop faibles pour impacter de façon significative la masse volumique du produit fini.

3.1.1.4 Répétabilité de la procédure

À la section 3.1.1.1 l'influence de l'humidité relative sur la masse volumique a été démontrée. Par conséquent, pour valider la procédure de laboratoire, les 13 échantillons ont été regroupés en fonction de leur pourcentage d'humidité relative avec pour objectif de les étudier sans subir l'effet de l'humidité relative sur la masse volumique. Le tableau ci-dessous regroupe les échantillons fabriqués à une humidité relative entre 45% et 55%. Cet intervalle d'humidité a été choisi car de nombreux tests normés des mousses doivent être effectués à une humidité de $50 \pm 5\%$.

Tableau 3.4 Échantillons fabriqués à une humidité relative comprise entre 45% et 55%

Numéro échantillon	Masse de pentane visée (g)	Masse de pentane finale (g)	Remplissage du moule	Température (°C)	HR (%)	Mv moyenne (kg/m³)
79	14,82	15,23	R	22,6	55	30,6
80	14,82	14,84	R	22,5	55	31,0
81	14,82	15,02	R	22,4	53	30,8
85	14,82	15,19	R	22,5	51	31,1
112	14,82	15,17	RAC	22,3	45	31,0
121	14,82	14,97	R	22,2	48	30,8

Une analyse de variance a été effectuée sur ces six échantillons. Chaque échantillon représente un groupe comprenant chacun cinq spécimens (ou individus), nommés Mv1 à Mv5, comme indiqué dans le Tableau 3.5. Le but de cette analyse est de valider la répétabilité de la procédure au niveau de la masse volumique de la mousse.

Tableau 3.5 Masses volumiques des échantillons pour une humidité relative comprise entre 45% et 55%

Numéro échantillon	Mv 1 (kg/m³)	Mv 2 (kg/m³)	Mv 3 (kg/m³)	Mv 4 (kg/m³)	Mv 5 (kg/m³)	Mv moyenne (kg/m³)
79	30,6	30,4	30,4	30,5	30,9	30,6
80	30,9	30,8	31,0	31,1	31,0	31,0
81	31,0	30,6	30,9	30,8	30,7	30,8
85	31,1	31,3	31,0	31,2	31,0	31,1
112	31,2	31,0	30,9	30,9	31,2	31,0
121	30,5	30,9	30,9	30,8	31,1	30,8

Pour commencer, le test de normalité de Shapiro-Wilk a été appliqué à ces données de masses volumiques. La statistique calculée est de 0,09, ce qui est supérieur à 0,05, le seuil de confiance employé. On ne peut donc pas rejeter l'hypothèse que les données suivent une loi normale. Le test de Bartlett a donc pu être effectué et affiche une probabilité de 0,80, ce qui est supérieur à 0,05. L'hypothèse d'homogénéité des variances ne peut ainsi pas être rejetée et l'analyse de variance peut être réalisée. La probabilité associée à la statistique de Fisher pour ces données est 0,0003, ce qui est très inférieur au seuil α . On rejette donc l'hypothèse que les moyennes sont statistiquement égales. Un test de Newman-Keuls, utilisant un facteur de risque de 95%, a été mis en place afin de détailler les comparaisons des moyennes deux-à-deux. Les résultats sont répertoriés à l'aide du tableau ci-dessous.

Tableau 3.6 Résultats du test de Newman-Keuls à 95% des masses volumiques avec une humidité comprise entre 45% et 55%

Numéro échantillon	Effectif	Moyenne (kg/m ³)	Groupe homogène
79	5	30,6	X
81	5	30,8	X
121	5	30,8	XX
80	5	31	XX
112	5	31,0	XX
85	5	31,1	X

Ces résultats détaillés indiquent que l'échantillon numéro 79 se distingue clairement des autres échantillons. En effet, le symbole X du n°79 n'est aligné avec celui d'aucun autre échantillon, contrairement à d'autres échantillons dont les symboles X sont alignés entre eux, ce qui montre leur homogénéité. Cela est attribué à la quantité de pentane utilisée lors de sa fabrication. En effet, 15,23g ont été utilisés, ce qui est égal dans ce cas à 22,2 en php et constitue la limite supérieure de pentane autorisée dans l'échantillon. Cette quantité de pentane a ainsi pu avoir une légère influence sur le gonflement de la mousse et provoqué cette masse volumique légèrement inférieure à la moyenne. Mis à part l'échantillon numéro 79, les résultats du

Tableau 3.6 ci-dessus montrent un groupe presque totalement homogène. En effet, seuls les échantillons 81 et 85 ne sont pas homogènes entre eux. Néanmoins, leurs masses volumiques moyennes sont tout de même proches. Étant donné que les mesures de masses volumiques sont les mesures qui dépendent le plus de l'opérateur comparé aux mesures mécaniques et thermiques, ce résultat reste intéressant pour la répétabilité.

Un autre groupe d'échantillons (d'humidités relatives proches) a également pu être formé et étudié à l'aide d'une ANOVA : les échantillons fabriqués à une humidité de 29% ou 30% sont regroupés dans le Tableau 3.7.

Tableau 3.7 Échantillons fabriqués à une humidité relative de 29% et 30%

Numéro échantillon	Masse de pentane visée (g)	Masse de pentane finale (g)	Remplissage du moule	Température (°C)	HR (%)	Mv moyenne (kg/m ³)
91	14,82	14,84	RAC	23	30	31,9
108	14,82	14,84	RAC	23,3	29	31,6
113	14,82	14,79	RAC	22,4	30	31,9
116	14,82	15,11	RAC	22,7	29	31,6

Une analyse de variance a été effectuée sur ces quatre groupes comprenant chacun cinq individus, nommés Mv1 à Mv5, comme indiqué dans le Tableau 3.8. Comme pour les échantillons précédents, le but de cette analyse est de valider la répétabilité de la procédure au niveau de la masse volumique de la mousse.

Tableau 3.8 Masses volumiques des échantillons pour une humidité relative de 29% et 30%

Numéro échantillon	Mv 1 (kg/m³)	Mv 2 (kg/m³)	Mv 3 (kg/m³)	Mv 4 (kg/m³)	Mv 5 (kg/m³)	Mv moyenne (kg/m³)
91	32,1	31,6	32,0	32,0	31,6	31,9
108	31,6	31,4	31,3	31,5	32,0	31,6
113	32,1	31,9	31,8	31,9	31,7	31,9
116	31,8	31,7	31,5	31,4	31,6	31,6

Le test de normalité de Shapiro-Wilk a été réalisé et la statistique calculée est 0,35, ce qui est supérieur à 0,05. On ne peut donc pas rejeter l'hypothèse que les données suivent une loi normale. Par la suite, le test de Bartlett a été mené. Il affiche une probabilité de 0,59, ce qui est supérieur au seuil de confiance de 0,05. L'hypothèse d'homogénéité des variances ne peut donc pas être rejetée et l'analyse de variance peut être effectuée. La probabilité associée à la statistique de Fisher pour ces données est 0,052, ce qui est légèrement supérieur au seuil α . On ne peut donc pas rejeter l'hypothèse que les moyennes sont statistiquement égales. Ces échantillons possèdent donc des masses volumiques qu'on peut considérer comme toutes égales entre elles.

Pour compléter ces deux analyses de variance, la Figure 3.6 présente les masses volumiques moyennes des 13 échantillons (et leurs écart-types) en fonction de l'humidité relative.

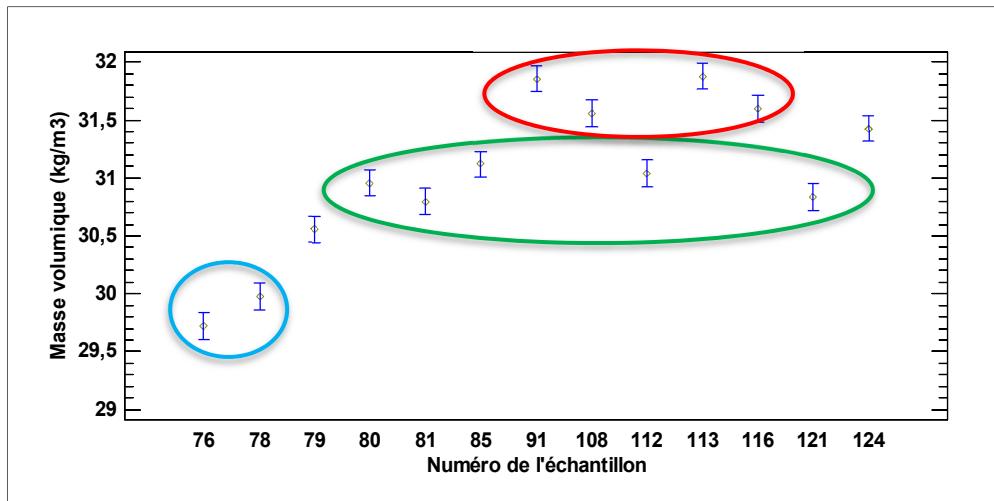


Figure 3.6 Masses volumiques moyennes et écart-types à 95% des 13 échantillons de répétabilité

Le groupe des échantillons fabriqués dans des environnements avec des humidités relatives entre 45% et 55% est entouré en vert tandis que le groupe de 29% et 30% est entouré en rouge. Les mousses numéro 76 et 78 entourées en bleu se distinguent des autres car elles ont des masses volumiques moyennes plus basses, ce qui est attribué à une humidité significativement plus élevée (66% et 69%). De plus, le numéro 124, dont la masse volumique moyenne est de 31.4 kg/m³ pour une humidité de 38%, se situe logiquement entre le groupe vert (45% à 55%) et le groupe rouge (29% et 30%), ce qui est en accord avec les conclusions des analyses de variance.

Ces différents résultats démontrent ainsi que la procédure de laboratoire finale est un outil permettant la fabrication d'échantillons de masses volumiques significativement semblables pour des conditions similaires.

3.1.2 Résistance en compression

La résistance à la compression est une propriété importante des panneaux de mousse de polyuréthane. Cette caractéristique est mesurée à l'aide d'un test de compression normé à l'issue duquel une valeur de contrainte de l'échantillon testé, à l'écoulement ou à 10% de

déformation, est relevée. Six échantillons ont été testés et leurs caractéristiques sont détaillées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 3.9 Caractéristiques des six échantillons analysés pour leur résistance à la compression

Numéro échantillon	Masse de pentane visée (g)	Masse de pentane finale (g)	Remplissage du moule	Température (°C)	HR (%)	M_v moyenne (kg/m³)
85	14,82	15,19	R	22,5	51	31,1
108	14,82	14,84	RAC	23,3	29	31,6
110	14,82	15,26	RAC	22,4	47	29,4
112	14,82	15,17	RAC	22,3	45	31,0
113	14,82	14,79	RAC	22,4	30	31,9
116	14,82	15,11	RAC	22,7	29	31,6

Les échantillons numéro 108, 113 et 116 ont été fabriqués par l'opérateur n°2 dans des conditions très similaires. Ils représentent la base de comparaison avec les autres échantillons. Le numéro 112 a également été fabriqué par l'opérateur n°2 mais dans des conditions un peu plus humides, ce qui produit une masse volumique un peu plus basse. L'échantillon 85 a lui été mis en forme par l'opérateur n°1 à une humidité de 51%. Il représente les échantillons formés à une humidité proche de 50%. Enfin le numéro 110 possède des conditions environnementales proches du 112 mais comporte plus de pentane que les autres.

Les résultats des essais de compression pour chaque spécimen sont présentés dans le Tableau 3.10.

Tableau 3.10 Contraintes de compression à 10% de déformation pour les six échantillons testés

Numéro échantillon	Comp.1 (kPa)	Comp.2 (kPa)	Comp.3 (kPa)	Comp.4 (kPa)	Comp.5 (kPa)	Moyenne (kPa)	Moyenne sans le 5 (kPa)
85	143,9	150,4	151,3	141,5	108,6	139,1	146,8
108	156,5	159,5	161,9	152	129,2	151,8	157,5
110	117,5	123	125,6	112,9	82,5	112,3	119,8
112	123,1	135,1	147,8	139,7	104,9	130,1	136,4
113	138	141,3	152,1	145,5	136,1	142,6	144,2
116	140,5	139,3	148,4	142,3	120	138,1	142,6

Les valeurs de contraintes présentes dans ce tableau sont toutes des valeurs correspondant à 10% de déformation car il n'y avait pas d'écoulement marqué lors des tests de ces échantillons. Un exemple de courbes de contrainte en fonction de la déformation est montré sur la Figure 3.7.

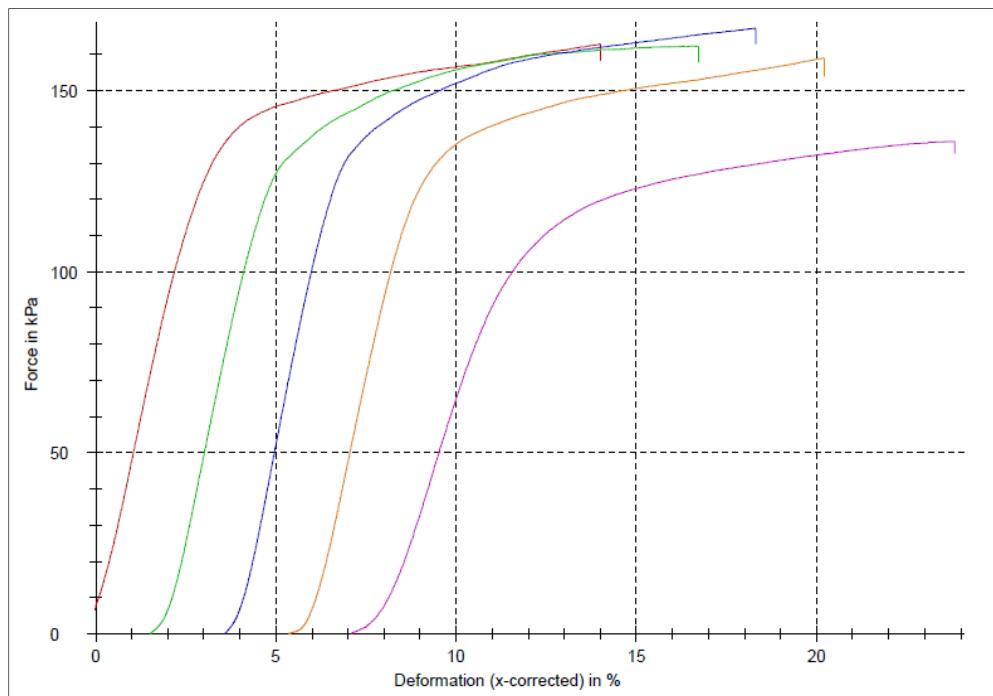


Figure 3.7 Courbes de la contrainte (kPa) en fonction de la déformation (%) des cinq spécimens de l'échantillon 108 testé en compression

Dans le Tableau 3.10 la colonne correspondant aux résultats de mesure des spécimens n°5 (Comp.5) montre des valeurs de contraintes largement inférieures aux autres. Cette différence est également visible en comparant les valeurs de la colonne « moyenne » qui correspond à la moyenne des cinq spécimens mesurés et celles de la colonne « moyenne sans le cinq » qui correspond à la moyenne des spécimens de un à quatre. Ce phénomène est attribué à la technique de versement, qui, à la fin de l'échantillon, engendre une mousse un peu différente du reste de l'échantillon (voir section 2.7.1.5 p.63). L'analyse de répétabilité de la procédure en compression se fera donc sans les valeurs de la colonne « Comp.5 ». Une seconde observation faite à partir du Tableau 3.10 est que l'échantillon 110 comporte des valeurs significativement inférieures aux autres échantillons. Ce résultat est potentiellement attribuable à l'effet du surplus de pentane dans la composition de la mousse de cet échantillon sur sa résistance en compression.

Pour confirmer ce phénomène associé au pentane mais aussi pour valider la répétabilité de la procédure vis-à-vis de la résistance en compression, une étude de variance a été faite pour ces six échantillons, comprenant chacun quatre spécimens. En premier lieu, la statistique associée au test de normalité de Shapiro-Wilk est 0,24, ce qui est supérieur à 0,05. On ne peut donc pas rejeter l'hypothèse que les données suivent une loi normale. En deuxième lieu, la probabilité associée au test de Bartlett est de 0,60, ce qui est supérieur au seuil de confiance de 0,05. L'hypothèse d'homogénéité des variances ne peut donc pas être rejetée. L'analyse de variance a donc pu être réalisée. La probabilité associée à la statistique de Fisher pour ces données est zéro, ce qui est inférieur au seuil α . On rejette donc l'hypothèse que les moyennes sont statistiquement égales. Un test de Newman-Keuls à 95% a été appliqué afin de comparer les moyennes deux-à-deux. Les résultats sont répertoriés à l'aide du tableau ci-dessous.

Tableau 3.11 Résultats du test de Newman-Keuls à 95%
pour la répétabilité en compression

Numéro échantillon	Effectif	Moyenne	Groupe homogène
110	4	119,75	X
112	4	136,425	X
116	4	142,625	X
113	4	144,225	X
85	4	146,775	X
108	4	157,475	X

Ce tableau indique que le groupe homogène est composé de quatre échantillons dont les moyennes sont très proches ou supérieures à 140 kPa, valeur imposée par la norme aux producteurs de ce type de panneau en polyuréthane. Comme attendu, l'échantillon numéro 110 possède une moyenne trop inférieure aux autres pour être homogène avec eux. L'échantillon numéro 108, quant à lui, possède une moyenne trop élevée pour être dans le groupe homogène formé des quatre autres échantillons. Sa mise en forme étant semblable à celle des échantillons 113 et 116, aucune explication n'est disponible pour expliquer ce résultat. Cependant, d'un

point de vue de l'application industrielle cet échantillon ne pose pas de problèmes dans la mesure où sa moyenne est supérieure à 140 kPa.

Finalement, ces résultats montrent que les échantillons mis en forme en laboratoire possèdent une résistance en compression semblable aux panneaux d'usine et aux exigences de la norme (valeurs de contrainte supérieures à 140 kPa). De plus, le groupe homogène issu de l'analyse de variance démontre une certaine répétabilité de la procédure de laboratoire.

3.1.3 Résistance en traction

La résistance à la traction est la seconde propriété mécanique à contrôler pour les panneaux de mousse de polyuréthane. Cette caractéristique est mesurée à l'aide d'un test de traction normé à l'issu duquel une valeur de contrainte à la rupture de l'échantillon testé est relevée. Cinq échantillons ont cette fois été testés. Hormis l'échantillon 110, ces échantillons sont les mêmes que ceux testés en compression, pour les mêmes raisons que précédemment (voir section 3.1.2 p.92). Leurs caractéristiques sont détaillées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 3.12 Caractéristiques des cinq échantillons analysés pour leur résistance en traction

Numéro échantillon	Masse de pentane visée (g)	Masse de pentane finale (g)	Remplissage du moule	Température (°C)	HR (%)	Mv moyenne (kg/m ³)
85	14,82	15,19	R	22,5	51	31,1
108	14,82	14,84	RAC	23,3	29	31,6
112	14,82	15,17	RAC	22,3	45	31,0
113	14,82	14,79	RAC	22,4	30	31,9
116	14,82	15,11	RAC	22,7	29	31,6

Les résultats des essais de traction de chaque spécimen sont présentés dans le Tableau 3.13.

Tableau 3.13 Contraintes de traction à la rupture pour les cinq échantillons testés

Numéro échantillo n	Tractio n 1 (kPa)	Tractio n 2 (kPa)	Tractio n 3 (kPa)	Tractio n 4 (kPa)	Tractio n 5 (kPa)	Moyenn e (kPa)	Moyenn e sans le 5 (kPa)
85	131,8	91,8	135,3	100,4	107,6	113,4	114,8
108	116,8	132,3	119,2	128,0	113,8	122	124,1
112	28,5	88,9	96	106,1	103,8	84,7	79,9
113	142,9	115,9	127,6	123,1	102,7	122,4	127,4
116	106,8	119,2	105	130,1	83	108,8	115,3

Les valeurs de contraintes présentes dans ce tableau sont toutes des valeurs correspondant à une rupture dans le parement (voir section 2.8.3 p.69) excepté pour le spécimen 116-3 dont la mousse a cassé en deux, ce qui peut être dû à un léger défaut dans la mousse (voir Figure 2.41 p.72). Le point faible des échantillons est donc le parement en lui-même. C'est pour cette raison que l'échantillon 110 n'est pas pris en compte dans cette série de tests. En effet, aucun effet du surplus de pentane dans la mousse ne pourra être détecté si c'est le parement à l'origine de la rupture. Un exemple de courbes de contrainte en fonction de la déformation est montré sur la Figure 3.8.

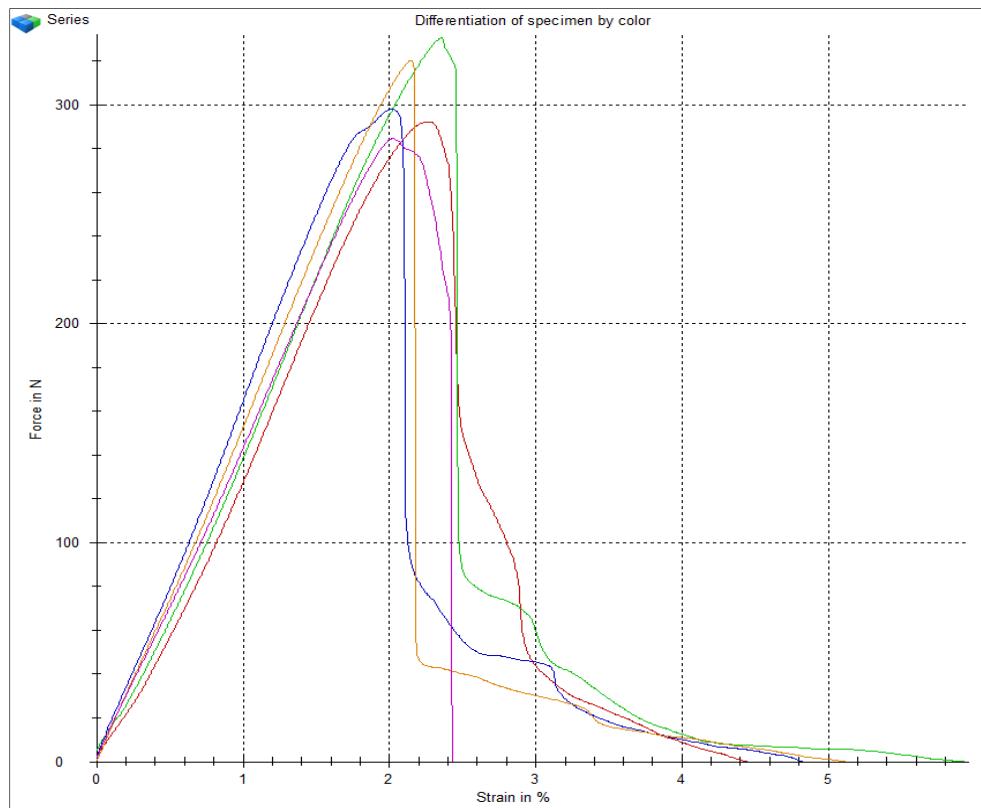


Figure 3.8 Courbes de la force (N) en fonction de la déformation (%) des cinq spécimens de l'échantillon 108 testé en traction

À l'exception du spécimen n°1 de l'échantillon 112, toutes les valeurs de contraintes sont très supérieures à 35 kPa, valeur exigée par la norme. Cette faible valeur du spécimen n°1 de l'échantillon 112 provient d'un endommagement de l'interface parement/mousse qui a eu lieu lors du démoulage, soit avant le test de traction. Cette fragilité a entraîné une importante rupture de l'interface parement/mousse à faible contrainte lors du test de traction. On note par ailleurs que contrairement aux résultats des tests en compression, les moyennes avec et sans les spécimens n°5 sont presque identiques. Ceci est attribué au fait que comme le parement rompt en premier, il n'y a pas d'effet de la technique de versement sur les résultats en traction, contrairement aux résultats en compression.

Dans le but de valider la répétabilité de la procédure vis-à-vis de la résistance en traction, une étude de variance a été faite pour ces cinq échantillons, comprenant chacun cinq spécimens,

excepté l'échantillon 112 qui ne comprend pas son spécimen n°1 (spécimen fragilisé). Tout d'abord, la statistique associée au test de normalité de Shapiro-Wilk est 0,86, ce qui est supérieur au seuil de confiance de 0,05. On ne peut donc pas rejeter l'hypothèse que les données suivent une loi normale. Ensuite le test de Bartlett a été effectué. Il affiche une probabilité de 0,36, ce qui est supérieur à 0,05. L'hypothèse d'homogénéité des variances ne peut donc pas être rejetée et l'analyse de variance peut être effectuée. La probabilité associée à la statistique de Fisher pour ces données est 0,13, ce qui est supérieur au seuil α . Par conséquent on ne peut rejeter l'hypothèse que les moyennes sont statistiquement égales.

Ces résultats montrent donc que, mis à part dans le cas où une mauvaise manipulation a entraîné un problème lors du démolage, les échantillons fabriqués à l'aide de la procédure de laboratoire possèdent une résistance en traction supérieure aux exigences de la norme pour les panneaux d'usine (valeurs de contrainte supérieures à 35 kPa). De même, l'analyse de variance démontre une bonne répétabilité de la procédure de laboratoire.

3.2 Variation de formulation : Impact du surfactant

Une fois la conformité des échantillons de laboratoire prouvée et la répétabilité de la procédure démontrée, un essai de variation de formulation a été mené. Le but de cet essai est d'étudier l'influence du surfactant sur le produit fini grâce aux quatre caractéristiques de la mousse suivantes : la masse volumique, la résistance en compression et en traction et la résistance thermique. Sept échantillons ont été fabriqués à l'aide de la procédure dans des conditions environnementales très similaires afin d'éliminer au maximum l'influence de l'humidité relative. Un premier groupe de trois échantillons a permis d'étudier la masse volumique et le comportement mécanique des produits finis. Le second groupe de quatre échantillons a servi à l'étude de la résistance thermique en fonction de la formulation.

Le surfactant a été choisi pour cette étude en raison de son impact dans la fabrication de la mousse. En effet, le surfactant agit peu sur la cinétique et le taux de gonflement. La procédure

peut donc s'appliquer sans changer ni la quantité totale de produits ni certains paramètres de la procédure comme les temps de mélange ou la vitesse de versement.

3.2.1 Masse volumique

Le premier groupe de trois échantillons fabriqués avec des quantités de surfactant différentes est composé des échantillons 147, 148 et 149. Leurs caractéristiques sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 3.14 Caractéristiques des échantillons pour l'étude du surfactant sur la masse volumique et les propriétés mécaniques

Numéro échantillon	Masse de pentane visée (g)	Masse de pentane finale (g)	Remplissage du moule	Température (°C)	HR (%)	Surfactant (php)
147	15,4	15,31	RAC	22,5	15	2,0
148	15,42	15,84	R	22,7	15	1,5
149	15,38	15,78	R	22,5	16	2,5

Le premier échantillon, soit le numéro 147, est l'échantillon de référence pour ces tests. Il a été fabriqué avec une formulation de base contenant 2,0 php de surfactant. Cette formulation de base n'est pas la même que celle utilisée pour la validité de la procédure. En effet, les conditions environnementales ayant changées (humidité seulement de 15%), la quantité totale de produits chimiques ainsi que la quantité d'eau ont été ajustées. Ceci entraîne également une modification de la masse de pentane visée mais sa proportion dans la formulation reste la même (entre 21,6 et 22,2 php). À partir de cette base, l'échantillon 148 a été fabriqué avec une proportion moindre de surfactant, ce qui a entraîné une légère hausse des autres produits comme le pentane. Puis l'échantillon 149 a été fabriqué avec cette fois une proportion de surfactant supérieure au numéro 147, entraînant logiquement une légère baisse des autres produits comme le pentane.

Les mesures de masses volumiques ont été effectuées de manière identique à celles pour les échantillons de répétabilité. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 3.15 Masses volumiques mesurées en fonction de la quantité de surfactant

Numéro échantillon (surfactant)	Mv 1 (kg/m³)	Mv 2 (kg/m³)	Mv 3 (kg/m³)	Mv 4 (kg/m³)	Mv 5 (kg/m³)	Mv moyenne (kg/m³)
147 (2,0)	32,4	32,3	32,2	32,0	32,2	32,2
148 (1,5)	31,8	31,7	31,7	31,9	31,9	31,8
149 (2,5)	32,6	32,5	32,5	32,4	32,5	32,5

Ce Tableau 3.15 indique que l'échantillon de base (n°147) possède une masse volumique moyenne légèrement supérieure à 32 kg/m³. Mais par comparaison avec les écarts obtenus entre les échantillons lors de l'étude de la répétabilité (voir Tableau 3.5 p.88), cet écart de 0,2 kg/m³ ne semble pas significatif. On considère donc l'échantillon de base comme conforme au produit recherché en termes de masse volumique.

Comme l'analyse de variance permettait de ne pas rejeter l'hypothèse des moyennes de masse volumique égales lors de la répétabilité de la procédure, une ANOVA a été réalisée sur ces trois échantillons pour savoir si la différence de masse volumique est significative. Tout d'abord, la statistique associée au test de normalité de Shapiro-Wilk est de 0,14 et donc supérieure au seuil de confiance de 0,05. On ne peut donc pas rejeter l'hypothèse que les données suivent une loi normale. Le test d'homogénéité des variances a été appliqué et donne une statistique de 0,38. Ce résultat étant supérieur au seuil α , l'hypothèse d'homogénéité des variances ne peut donc pas être rejetée et l'analyse de variance peut être effectuée. La probabilité associée à la statistique de Fisher pour ces données est zéro, ce qui est largement inférieur à α . Par conséquent on rejette l'hypothèse que les moyennes sont statistiquement

égales. Un test de Newman-Keuls, toujours à 95%, a été réalisé dans le but de comparer les moyennes deux-à-deux. Les résultats sont détaillés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 3.16 Résultats du test de Newman-Keuls à 95% des masses volumiques en fonction de la quantité de surfactant

Numéro échantillon (surfactant)	Effectif	Moyenne (kg/m³)	Groupe homogène
148 (1,5)	5	31,8	X
147 (2,0)	5	32,22	X
149 (2,5)	5	32,5	X

Ce tableau n'indique aucun groupe homogène. Les moyennes sont toutes différentes les unes des autres. Par conséquent, le graphique des masses volumiques en fonction de la proportion de surfactant a été tracé afin de peut-être déterminer une tendance parmi ces résultats.

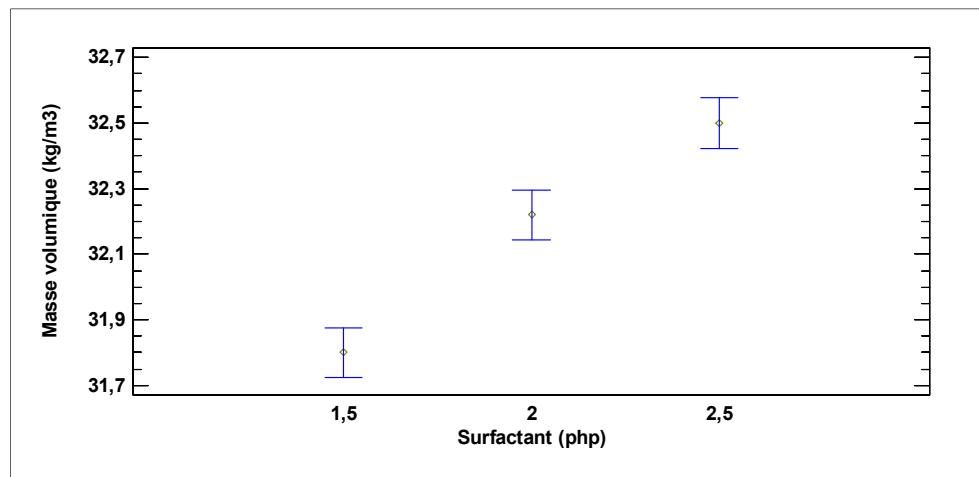


Figure 3.9 Masses volumiques moyennes et écart-types à 95% en fonction du surfactant

Une tendance se distingue nettement sur ce graphique. Plus la quantité de surfactant dans la mousse augmente, plus la densité augmente. Ainsi dans ces conditions d'opération, l'ajout de

surfactant supplémentaire semblerait favoriser l'augmentation de la masse volumique de la mousse pour des quantités de surfactant entre 1,5 et 2,5 php.

3.2.2 Résistance en compression

L'influence de la concentration en surfactant sur le comportement en compression de la mousse a également été étudiée. Les trois échantillons utilisés sont les mêmes que ceux utilisés pour étudier l'influence du surfactant sur la masse volumique (voir Tableau 3.14 p.101). Les résultats obtenus à l'aide du test mécanique normé sont détaillés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 3.17 Contraintes de compression à 10% de déformation mesurées en fonction de la quantité de surfactant

Numéro échantillon (surfactant)	Comp.1 (kPa)	Comp.2 (kPa)	Comp.3 (kPa)	Comp.4 (kPa)	Comp.5 (kPa)	Moyenne (kPa)	Moyenne sans le 5 (kPa)
147	145,4	150,6	158,5	148,6	111,3	142,9	150,8
148	170,0	172,5	177,8	164,2	135,0	163,9	171,1
149	148,5	156,5	170,8	162,3	131,5	153,9	159,5

Ces résultats montrent que le spécimen n°5 de chaque échantillon possède une résistance à la compression inférieure aux autres spécimens. La raison est la même que celle des échantillons de répétabilité : la technique de versement dans le moule (voir section 3.1.2 p.92). Par ailleurs, toutes les autres contraintes sont supérieures à 140 kPa, la valeur minimale requise de la norme. Une ANOVA a été appliquée sur ces trois échantillons, sans les spécimens n°5, pour déterminer si la différence de contrainte observée est significative. Tout d'abord, la statistique associée au test de normalité de Shapiro-Wilk est de 0,54 et supérieure au seuil de confiance de 0,05. On ne peut pas rejeter l'hypothèse que les données suivent une loi normale. Ensuite, le test d'homogénéité des variances a été appliqué et renvoie une statistique de 0,61. Ce résultat étant supérieur au seuil α , l'hypothèse d'homogénéité des variances ne peut donc pas être

rejetée et l'analyse de variance peut être appliquée. La probabilité associée à la statistique de Fisher pour ces données est 0,0092, ce qui est largement inférieur à α . Par conséquent on rejette l'hypothèse que les moyennes sont statistiquement égales. Un test de Newman-Keuls, toujours à 95%, a été mis en place afin de détailler les comparaisons des moyennes deux-à-deux. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 3.18 Résultats du test de Newman-Keuls à 95% des contraintes de compression en fonction du surfactant

Surfactant (php)	Effectif	Moyenne (kPa)	Groupe homogène
147 (2,0)	4	150,775	X
149 (2,5)	4	159,525	X
148 (1,5)	4	171,125	X

Les résultats de ce test indiquent que l'échantillon avec le plus petit taux de surfactant (148) se différencie des deux autres par une moyenne plus élevée. Mais comme le montre la Figure 3.10, les écarts entre les données à 1,5 php et 2,5 php ne sont pas significatifs. D'autres expériences devront être menées pour confirmer ou infirmer cette tendance.

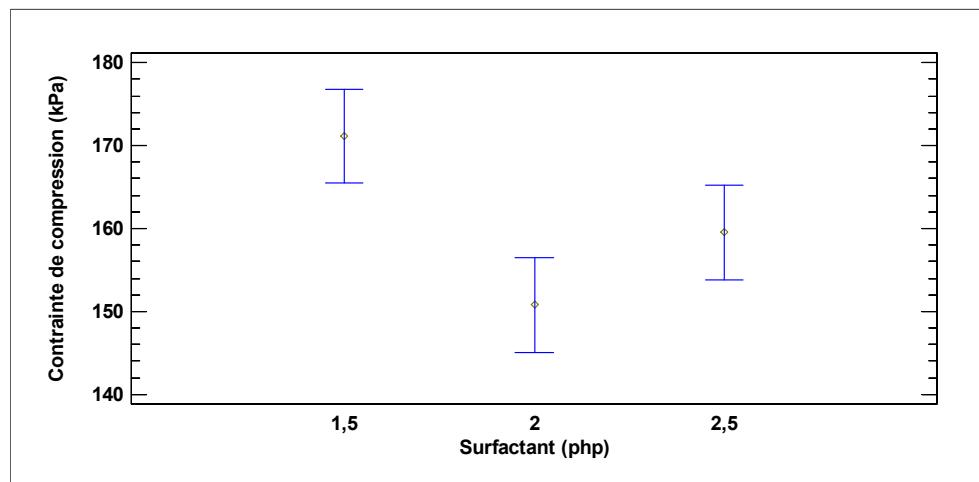


Figure 3.10 Contraintes de compression moyennes et écart-types en fonction de la quantité de surfactant

3.2.3 Résistance en traction

L'influence de la concentration en surfactant sur le comportement en traction de la mousse a également été étudiée à l'aide de la résistance en traction. Les trois échantillons utilisés sont les mêmes que ceux utilisés pour étudier l'influence du surfactant sur la masse volumique (voir Tableau 3.14 p.101). Les résultats obtenus à l'aide du test mécanique normé sont détaillés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 3.19 Contraintes de traction mesurées en fonction de la quantité de surfactant

Numéro échantillon (surfactant)	Traction 1 (kPa)	Traction 2 (kPa)	Traction 3 (kPa)	Traction 4 (kPa)	Traction 5 (kPa)	Moyenne (kPa)	Moyenne sans le 5 (kPa)
147	44.5	86.4	105.9	109.8	56.6	80.6	86.7
148	93.6	116.6	109.7	98.9	113.7	106.5	104.7
149	98.5	96.8	96.1	98.1	83.8	94.6	97.4

Ces résultats montrent que les spécimens n°1 et n°5 de l'échantillon 147 possèdent une résistance à la compression inférieure aux autres spécimens. La raison est la même que pour certains échantillons de l'analyse de répétabilité : l'interface parement/mousse a été fragilisée avant le test, pendant le démoulage. Cette fragilisation de l'interface est, au moins en partie, à l'origine de la rupture, contrairement aux autres spécimens où c'est uniquement le parement en lui-même qui est à l'origine de la rupture (voir section 3.1.3 p.97). Ces deux spécimens ne seront donc pas pris en compte lors de l'analyse statistique. Ce tableau indique également que toutes les contraintes sont supérieures à 35 kPa, la valeur normée, ce qui permet de valider le produit de laboratoire pour ce critère de traction. De plus, toutes les ruptures sont intervenues à l'intérieur du parement, comme lors de l'analyse de répétabilité (voir section 3.1.3 p.97).

Une ANOVA a été appliquée sur ces trois échantillons pour déterminer si la différence de contrainte observée est significative. La statistique associée au test de normalité de Shapiro-Wilk est de 0,67 et elle est supérieure au seuil de confiance de 0,05. On ne peut donc pas rejeter l'hypothèse que les données suivent une loi normale. Grâce à cela, le test d'homogénéité des variances a été appliqué et donne une statistique de 0,52. Ce résultat étant supérieur au seuil α , l'hypothèse d'homogénéité des variances ne peut donc pas être rejetée et l'analyse de variance peut être appliquée. La probabilité associée à la statistique de Fisher pour ces données est 0,18, ce qui est supérieur à α . Par conséquent on ne peut rejeter l'hypothèse que les moyennes sont statistiquement égales.

Cette conclusion est attribuée au fait que le parement est toujours le point faible à l'origine de la rupture pendant le test. Aucun effet de la composition de la mousse n'est donc attendu.

3.2.4 Résistance thermique

Le dernier paramètre étudié pour l'analyse de l'effet de la quantité de surfactant utilisée est la résistance thermique. Ce paramètre n'a pas été inclus dans la reproductibilité de la procédure à cause du temps de conditionnement de 180 jours. Néanmoins c'est un paramètre important de la mousse de polyuréthane, qui peut éventuellement être affecté par la concentration en surfactant. À cet effet, quatre échantillons ont été fabriqués avec des concentrations en surfactant différentes. Leurs caractéristiques sont indiquées dans le Tableau 3.20.

Tableau 3.20 Caractéristiques des échantillons pour l'étude de l'effet du surfactant sur la résistance thermique

Numéro échantillon	Masse de pentane visée (g)	Masse de pentane finale (g)	Remplissage du moule	Température (°C)	HR (%)	Surfactant (php)
151	15,40	15,58	R	22	14	2,0
152	15,42	15,77	R	22,2	14	1,5
153	15,38	15,36	R	22,2	14	2,5
154	15,36	15,59	RAC	22	16	3,0

Le premier échantillon, soit le numéro 151, est l'échantillon de référence pour ce test thermique. Il a été fabriqué avec une formulation de base contenant 2,0 php de surfactant. Cette formulation de base est la même que celle utilisée pour l'influence du surfactant sur les autres propriétés (mécaniques et masse volumique). Les conditions environnementales ayant changées (humidité seulement de 15% environ), la quantité totale de produits chimiques ainsi que la quantité d'eau ont été ajustées en conséquences. Cet échantillon de référence servira notamment à vérifier la résistance thermique des panneaux d'usine. À partir de cette base, l'échantillon 152 a été fabriqué avec une proportion moindre de surfactant. Puis les échantillons 153 et 154 ont été fabriqués avec une proportion de surfactant supérieure au numéro 151, sachant que l'échantillon 154 est celui qui possède la plus grande quantité de surfactant.

Pour des raisons de logistique, le conditionnement des échantillons pour les données présentées n'a été que de 34 jours contrairement aux 180 jours demandés par la norme. Les valeurs de conductivité obtenues ne sont donc pas définitives. Mais le test étant non-destructif, les échantillons pourront être à nouveau mesurés à la fin du conditionnement de 180 jours. Les mesures de conductivité thermique obtenues sont présentées dans le Tableau 3.21.

Tableau 3.21 Mesures de conductivité thermique en fonction de la quantité de surfactant

Numéro échantillon	Surfactant (php)	Conditionnement (jours)	Conductivité thermique (W/m.K)	Résistance thermique pour 25 mm (m ² .K/W)
151	2,0	34	0,02258	1,11
152	1,5	34	0,02285	1,09
153	2,5	34	0,02266	1,10
154	3,0	34	0,02248	1,11

Afin de pouvoir comparer les données avec la norme, les valeurs de conductivité thermique ont été converties en résistance thermique pour 25 mm d'épaisseur. Toutes les données sont supérieures à 0,97, la valeur minimale à atteindre selon la norme. Les valeurs de conductivités thermiques ont été tracées en fonction du taux de surfactant sur la figure ci-dessous.

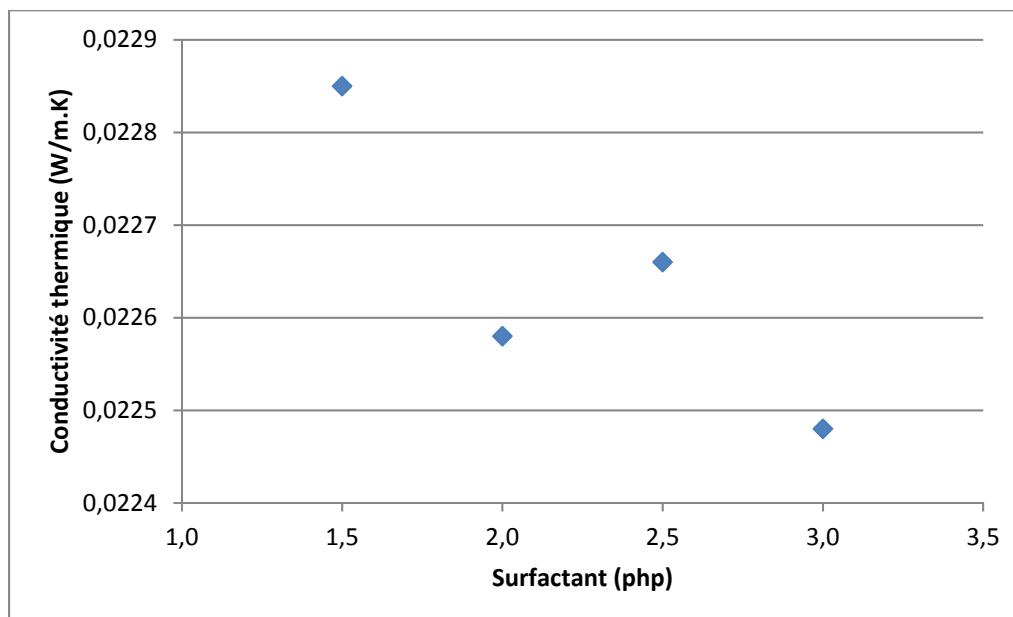


Figure 3.11 Mesures de conductivités thermiques en fonction de la quantité de surfactant

Ce graphique montre une diminution de la conductivité thermique lorsque la quantité de surfactant augmente. Mais les écarts entre les échantillons sont faibles. Ils représentent moins de 1% des mesures effectuées. Or la précision de l'appareil de mesure étant de 1%, cette tendance doit être validée par d'autres mesures pour être éventuellement confirmée.

CHAPITRE 4

DISCUSSION

4.1 Procédure de laboratoire

L'objectif principal de ce projet était d'établir une procédure de laboratoire permettant la fabrication de mousse de polyuréthane aux propriétés similaires à celles des panneaux produits en usine. Après plusieurs essais, une procédure satisfaisante a été obtenue. Les avantages de cette technique de laboratoire sont qu'elle est assez simple à mettre en œuvre et est peu dispendieuse. En effet, elle utilise des équipements simples, ne nécessite pas l'achat de matériel trop coûteux ou complexe et peut être facilement mise en place dans différents laboratoires. De plus, même si elle nécessite le travail simultané de deux opérateurs pendant le mélange et la mise en forme de la mousse, il a été démontré que les propriétés de l'échantillon produit ne dépendent pas de l'opérateur. Le procédé de mise en forme utilisé dans la procédure de laboratoire génère cependant un problème avec l'impact du versement sur le gonflement de la mousse dans le moule. En effet, une section de l'échantillon correspondant à la fin du versement possède une résistance en compression plus faible que le reste de l'échantillon, et ce quelles que soient les conditions de fabrication. En revanche, comme seule une petite section de l'échantillon est concerné (inférieure à 20%), que l'impact s'exerce toujours de la même manière et uniquement pour le critère de compression mécanique (le versement n'influe pas le comportement en traction ni la masse volumique), cet inconvénient n'est pas si critique. Il faut juste en tenir compte lors des essais mécaniques en compression. Il faut également noter que cette technique de mise en forme est optimisée pour une certaine formulation de mousse. En cas de changement de formulation, il peut être nécessaire de procéder à quelques essais d'ajustement au niveau de la quantité de matière ou au niveau des durées de mélange.

L'impact de certains facteurs sur le produit final a été étudié et a permis de définir certaines limites lors de la conception des échantillons. Pour commencer, il a été démontré que les températures enregistrées pendant la fabrication n'affectent pas le produit fini. De même, la quantité de pentane maximale pour la formulation de base est 22.2 php. Par ailleurs il a été

montré qu'au-delà de cette quantité, la masse volumique et la résistance en compression étaient modifiées. L'humidité relative, quant à elle, affecte uniquement la masse volumique. Cependant un modèle développé permet d'anticiper l'évolution de la masse volumique en fonction de l'humidité relative. Une limite de 30%HR a été déterminée pour la fabrication d'échantillons conformes. Ainsi les échantillons peuvent être élaborés dans une large gamme d'humidité allant de 30% à 69% sans changer la formulation ou la procédure. En dessous de ce pourcentage, la formulation doit être adaptée.

Malgré des conditions environnementales changeantes durant la mise au point de la procédure, la conformité des échantillons de laboratoire par rapport aux produits d'usine a été démontrée. En effet, les critères de masse volumique, de résistance en compression et en traction ont permis de valider la conformité des échantillons produits. Dans les conditions établies, les échantillons fabriqués respectent les exigences des différentes normes vis-à-vis de ces critères. Concernant la répétabilité, elle a été prouvée grâce aux échantillons conformes mis en forme au laboratoire par des opérateurs différents. Par conséquent, cela montre qu'un nouvel opérateur est capable d'appliquer la procédure et de produire des échantillons conformes en série. Cette répétabilité peut être vérifiée par une analyse de variance effectuée sur une série d'échantillons. Il a en effet été prouvé que dans des conditions stables de température et d'humidité, si la répétabilité des échantillons est bonne, l'ANOVA va le montrer en indiquant que les produits ne diffèrent pas de manière significative selon le test étudié (la masse volumique ou les performances mécaniques).

Par conséquent, l'ANOVA est un outil important pour l'étude des différentes formulations. Dans des conditions environnementales établies, lorsqu'un réactif varie entre plusieurs échantillons, l'analyse de variance peut indiquer deux résultats. Soit elle montre que, pour un critère donné, les échantillons ne varient pas de manière significative et dans ce cas, l'effet du réactif sur ce critère n'est pas significatif. Soit elle indique une différence significative entre les échantillons et alors cette différence peut être étudiée afin de déterminer une tendance dans ce changement et si tous les échantillons sont différents ou si certains se démarquent par rapport aux autres. L'ANOVA est donc un bon outil d'aide à la décision pour cette étude.

4.2 Influence de la quantité de surfactant sur le produit fini

L'analyse de variance et le raisonnement qui en découle ont été mis en œuvre lors de l'étude de l'effet d'une variation de concentration en surfactant dans la formulation de base. L'analyse des masses volumiques a montré une certaine tendance croissante par rapport au surfactant. Les résultats obtenus par trois échantillons ayant chacun une quantité de surfactant différente ont montré que plus la quantité de surfactant augmentait, plus la masse volumique augmentait (Figure 3.9). La tendance est légère ($0,7 \text{ kg/m}^3$ de différence entre les deux points extrêmes) mais est significative et elle peut être comparée aux données de la littérature. En particulier, une étude de l'université nationale de Pusan en Corée du Sud a montré certains effets du surfactant sur des mousses de polyuréthane rigides (Lim, Kim et Kim, 2008). La mousse utilisée par ces chercheurs possède des propriétés similaires au produit fabriqué dans ce travail. C'est une mousse de polyuréthane rigide, fabriquée à l'aide d'un surfactant très semblable à celui utilisé dans ce projet et utilisant une méthode de versement dans un moule. La masse volumique moyenne est de 100 kg/m^3 et le gonflement est libre. L'évolution de la masse volumique en fonction de la quantité de surfactant dans la mousse a été analysée. Les résultats issus de cette publication sont reproduits sur la Figure 4.1.

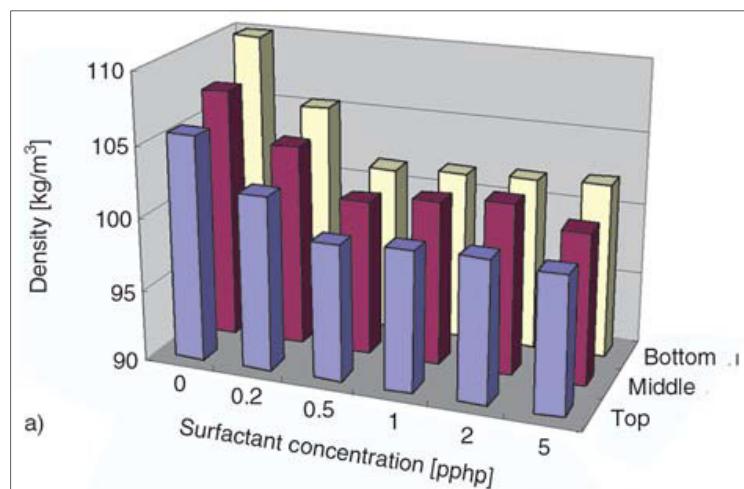


Figure 4.1 Variation de la masse volumique en fonction de la concentration en surfactant
Tirée de (Lim, Kim et Kim, 2008) p.196

Les résultats obtenus par ces chercheurs indiquent qu'initialement, le surfactant aide à diminuer la masse volumique de la mousse. Au-delà de 0,5 php, un surplus de surfactant a tendance à rendre la mousse un peu moins homogène, ce qui se traduit par une masse volumique en augmentation. Les résultats obtenus dans notre étude et présentés à la Figure 3.9 semblent en accord avec les conclusions de ces chercheurs puisque le domaine de concentration en surfactant étudié ici est supérieur à 0,5. Des expériences réalisées avec de plus petites quantités de surfactant permettraient d'obtenir le comportement global de la masse volumique en fonction de la concentration de surfactant dans notre produit et de confirmer de manière absolue cette tendance.

La même publication (Lim, Kim et Kim, 2008) montre également des résultats de la variation de la résistance en compression en fonction de la quantité de surfactant (Figure 4.2).

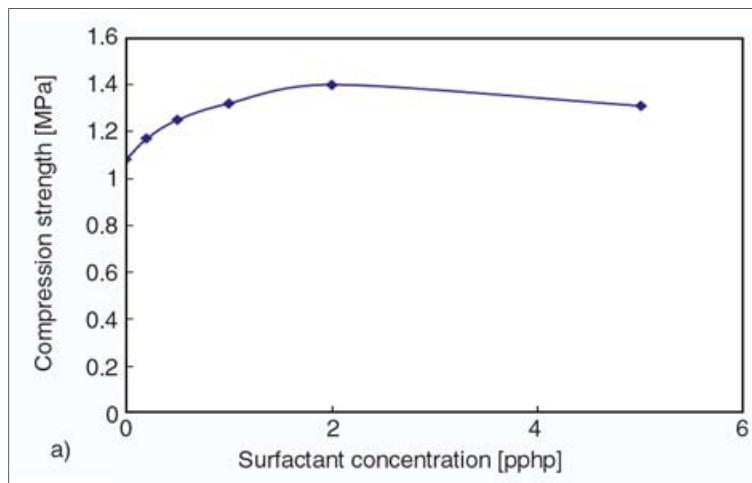


Figure 4.2 Variation de la résistance en compression
en fonction du surfactant
Tirée de (Lim, Kim et Kim, 2008) p.198

Les chercheurs ayant fabriqué leur mousse avec une composition et un procédé de fabrication différents de celle fabriquée pour ce projet, les valeurs de compression obtenues par les chercheurs (Figure 4.2) sont supérieures à celles obtenues dans ce projet (Figure 3.10). Les

résultats obtenus par les chercheurs montrent une augmentation initiale jusqu'à 2,0 pphp. Ensuite la tendance semble être une légère diminution pour des valeurs de concentration plus élevées. Les résultats obtenus dans notre étude et présentés à la Figure 3.10 ne semblent pas en accord avec cette tendance. Des mesures sur une plus large gamme de concentration de surfactant sont nécessaires pour arriver à des conclusions quant à un effet éventuel de la concentration en surfactant sur la résistance en compression.

Les résultats de résistance en traction ont quant à eux montré que quel que soit la quantité de surfactant, la norme est respectée et le parement est toujours le plus fragile. Ce critère ne serait donc pas influencé par les quantités de surfactant testées.

Enfin, les premiers résultats de conductivité thermique après conditionnement de 34 jours indiquent pour l'instant que les échantillons testés seraient tous conformes aux exigences de la norme. Un éventuel effet de la concentration en surfactant sur la conductivité thermique a été mis en évidence mais les différences sont inférieures à la précision de mesure de l'appareil. Les résultats de la variation de la conductivité thermique en fonction de la quantité de surfactant obtenus par les chercheurs sont reproduits sur la Figure 4.3 (Lim, Kim et Kim, 2008). Les unités de conductivité thermique ne sont pas les mêmes que celles présentées à la Figure 3.11.

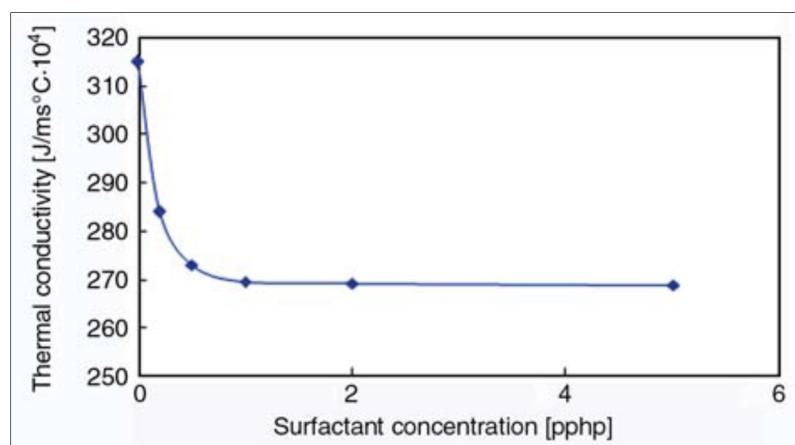


Figure 4.3 Variation de la conductivité thermique en fonction du surfactant

Tirée de (Lim, Kim et Kim, 2008) p.199

Les résultats obtenus par les chercheurs montrent une diminution initiale de la conductivité thermique jusqu'à 1,0 php, suivi d'un plateau pour des valeurs de concentration plus élevées. Les résultats obtenus dans notre étude et présentés à la Figure 3.11 semblent donc en accord avec cette tendance puisque la quantité de surfactant utilisée est supérieure à 1,0 php. Des expériences réalisées avec une plus large gamme de concentration de surfactant permettraient de confirmer ces résultats et d'obtenir une allure plus globale de la variation de conductivité thermique en fonction de la quantité de surfactant dans notre produit.

CONCLUSION

Le travail effectué dans le cadre de ce projet de maîtrise a permis le développement et la mise en place d'une procédure de laboratoire pour la fabrication de mousses de polyuréthane présentant les mêmes propriétés que les panneaux d'isolation fabriqués en usine. En effet, après plusieurs stratégies mises à l'essai, la procédure établie répond aux objectifs fixés : l'orientation des cellules à l'intérieur des échantillons correspond à celle observée dans les panneaux fabriqués en usine. La masse volumique souhaitée pour la mousse est atteinte et la résistance en compression et en traction est assez élevée pour atteindre les exigences de performance imposées par la norme. De plus, la répétabilité de la procédure de fabrication a été démontrée grâce à une analyse de variance effectuée pour chaque test (masse volumique, résistance en compression, résistance en traction).

La méthode de laboratoire ayant été validée, l'étude de l'influence du surfactant sur les propriétés finales de la mousse a permis d'obtenir plusieurs résultats intéressants. Dans un premier temps, il a été observé une augmentation de la masse volumique de la mousse lorsque la quantité de surfactant utilisée augmentait. Ce résultat est en accord avec la littérature. Une autre expérience réalisée avec des quantités de surfactant plus faibles devrait permettre de préciser cette tendance en établissant la concentration de surfactant requise pour obtenir une masse volumique minimale.

Dans un deuxième temps, la résistance thermique des échantillons n'a pas montré d'évolution en fonction de la quantité de surfactant utilisée dans le produit, ce qui est aussi en accord avec la littérature. Cependant, comme une seule série d'échantillons a été testée, il est recommandé de refaire l'expérience afin de confirmer ce résultat.

Par contre, l'étude de la résistance en compression de la mousse de laboratoire en fonction de la concentration de surfactant a montré des résultats qui ne semblent pas en accord avec la littérature. L'expérience doit donc être répétée dans le but de confirmer ou d'infirmer ces résultats, entre autres en élargissant le domaine de concentration en surfactant étudié.

Les résultats obtenus montrent aussi que la résistance en traction n'évolue pas en fonction de la quantité de surfactant utilisée dans la mousse. En effet, le test réalisé selon la norme indique nettement que lorsque l'échantillon est sollicité en traction, c'est le parement qui rompt en premier à des valeurs de contraintes nettement supérieures à la norme. Ce test ne serait donc pas le plus important lors de l'étude de l'influence du surfactant sur les propriétés finales de la mousse.

Les résultats obtenus dans ce travail ont permis d'obtenir des données préliminaires quant à l'effet de la concentration en surfactant sur les propriétés finales de la mousse. Mais ces résultats n'ayant pas tous été répétés, la prochaine étape de ce projet consistera à refaire les expériences réalisées dans ce travail. Par la suite, les résultats liés à la concentration de surfactant pourront être approfondis et d'autres composants pourront être étudiés.

LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- American Society for Testing and Materials. 2016. *Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Cellular Plastics*. Norme internationale, ASTM D1621-16. West Conshohocken, PA (E.-U.) : ASTM International, 5 p.
- American Society for Testing and Materials. 2017. *Standard Test Method for Tensile and Tensile Adhesion Properties of Rigid Cellular Plastics*. Norme internationale, ASTM D1623-17. West Conshohocken, PA (E.-U.) : ASTM International, 7 p.
- American Society for Testing and Materials. 2017. *Standard Test Method for Steady-State Thermal Transmission Properties by Means of the Heat Flow Meter Apparatus*. Norme internationale, ASTM C518-17. West Conshohocken, PA (E.-U.) : ASTM International, 16 p
- Agarwal, Sushant, et Rakesh K. Gupta. 2011. « Plastics in Buildings and Construction ». In *Applied Plastics Engineering Handbook : Processing and Materials*, sous la dir. de Kutz, Myer. p. 553-555. U.S.A: Elsevier.
- Aras, Leyla, et Güneri Akovali. 2005. « On-Site Processing ». In *Polymers in Construction*, sous la dir. de Akovali, Güneri. p. 345-347. Shawbury, Shrewsbury, UK: Rapra Technology Limited.
- Ashida, Kaneyoshi. 1995a. « Isocyanate-based foams ». In *HANDBOOK OF PLASTIC FOAMS : Types, Properties, Manufacture and Applications*, sous la dir. de Landrock, Arthur H., p. 47-52. Park Ridge, New Jersey, U.S.A.: Noyes Publications.
- Ashida, Kaneyoshi. 1995b. « Isocyanate-based foams ». In *HANDBOOK OF PLASTIC FOAMS : Types, Properties, Manufacture and Applications*, sous la dir. de Landrock, Arthur H., p. 16-52. Park Ridge, New Jersey, U.S.A.: Noyes Publications.
- Berthier, Jean-Claude. 2009. « Polyuréthanes PUR ». *Techniques de l'ingénieur*. Document électronique. p. 2-19. < <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/matieres-thermodurcissables-monographies-42146210/polyurethanes-pur-am3425/> >. Consulté le 25 mai 2016.
- Bikard, Jérôme. 2009. « Fabrication des mousse en polyuréthane ». *Techniques de l'ingénieur*. Document électronique. p. 3-7. < <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/plasturgie-procedes-specifiques-aux-composites-42474210/fabrication-des-mousses-en-polyurethane-am3714/> >. Consulté le 25 mai 2016.
- Biron, Michel. 2014. « Polyurethanes (PUR), Polyureas, Polyisocyanurates ». In *Thermoset and Composites*, sous la dir. de Biron, Michel. p. 146-158. Elsevier Ltd.

- Crespo, J., et J. Galà. 1999. « Exposure to MDI During the Process of Insulating Buildings with Sprayed Polyurethane Foam ». *Annals of Occupational Hygiene*, vol. 43, n° 6, p. 415-419.
- Defonseka, Chris. 2013a. « Brief history ». In *Practical Guide to Flexible Polyurethane Foams*. p. 1-8. Shawbury (UK): Smithers Rapra Technology Ltd.
- Defonseka, Chris. 2013b. « Manufacturing Processes for Flexible Foams ». In *Practical Guide to Flexible Polyurethane Foams*. p. 111-124. Shawbury (UK): Smithers Rapra Technology Ltd.
- Defonseka, Chris. 2013c. « Polyurethane Raw Materials ». In *Practical Guide to Flexible Polyurethane Foams*. p. 41-54. Shawbury (UK): Smithers Rapra Technology Ltd.
- DPS, Composites. 2016. « Ligne de production (discontinue) de blocs Polyuréthanes rigides ou souples ». <<http://www.dpscomposites.fr/8.html>>. Consulté le 17 juin 2016.
- Ebnesajjad, Sina. 2006. « Polyurethane ». In *Surface Treatment of Materials for Adhesion Bonding*, sous la dir. de Thermoplastics, Thermosets, and Elastomers. p. 223-224. Norwich, USA: William Andrew Publishing.
- Fayolle, Bruno, et Jacques Verdu. 2005. « Vieillissement physique des matériaux polymères ». *Techniques de l'ingénieur*. Document électronique. <<https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/42152210-proprietes-generales-des-plastiques/download/am3150/vieillissement-physique-des-materiaux-polymeres.html>>. Consulté le 16 mars 2017.
- Grünbauer, H.J.M, J. Bicerano, P. Clavel, R.D. Daussin et H.A. De Vos. 2004. « Rigid Polyurethane Foams ». In *Polymeric Foams : Mechanisms and Materials*, sous la dir. de Lee, S.T., et N.S. Ramesh. Boca raton, USA: CRC Press LLC.
- Han, Mi Sun, Seok Jin Choi, Ji Mun Kim, Youn Hee Kim, Woo Nyon Kim, Heon Sang Lee et Joon Yong Sung. 2009. « Effects of Silicone Surfactant on the Cell Size and Thermal Conductivity of Rigid Polyurethane Foams by Environmentally Friendly Blowing Agents ». *Macromolecular Research*, vol. 17, n° 1, p. 44-50.
- Huang, Yuh-ChinT., et Wayne Tsuang. 2014. « Health effects associated with faulty application of spray polyurethane foam in residential homes ». *Environmental Research*, vol. 134, p. 295-300.
- Ionescu, Mihail. 2005a. « Polyols ». In *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*. p. 8. Shawbury (UK): Rapra Technology Limited.

- Ionescu, Mihail. 2005b. « Polyols for Rigid Polyurethanes - General Considerations ». In *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*. p. 317. Shawbury (UK): Rapra Technology Limited.
- Janik, Helena, Maciej Sienkiewicz et Justyna Kucinska-Lipka. 2014. « Polyurethanes ». In *Handbook of Thermoset Plastics Third Edition*, sous la dir. de Dodiuk, Hanna, et Sidney H. Goodman. p. 258-285. San Diego, U.S.A: William Andrew.
- Khadraoui, Khader. 2016. « Comparaisons multiples ». In *STT 2300-Analyse de la variance*. Université Laval.
- Kristof, Entreprise. 2013. « Isolation par projection de mousse polyuréthane ». <<http://www.entreprise-kristof.eu/news/actualite-mousse-pu--5.html>>. Consulté le 17 juin 2016.
- Kumaran, Mavinkal K. 2009. « Fundamentals of Transport and Storage of Moisture in Building Materials and Components ». In *Moisture Control in Buildings The Key Factor in Mold Prevention 2nd Edition*, sous la dir. de Trechsel, Heinz R., et Mark T. Bomberg. p. 1-8. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International.
- Lee, S.T. 2004. « Introduction : Polymeric Foams, Mechanisms, and Materials ». In *Polymeric Foams : Mechanisms and Materials*, sous la dir. de Lee, S.T., et N.S. Ramesh. Boca Raton, USA: CRC Press LLC.
- Lefebvre, Jérôme, Benoît Bastin, Michel Le Bras, Sophie Duquesne, Rakesh Paleja et René Delobel. 2004. « Thermal stability and fire properties of conventional flexible polyurethane foam formulations ». *Polymer Degradation and Stability*, vol. 88, p. 28-34.
- Lim, H., S.H. Kim et B.K. Kim. 2008. « Effects of silicon surfactant in rigid polyurethane foams ». *Express Polymer Letters*, vol. 2, n° 3, p. 194-200.
- NIST/SEMATECH. 2003. « e-Handbook of Statistical Methods ». <<http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/eda/section3/eda357.htm>>.
- Peacock, Andrew J., et Allison Calhoun. 2006. « Polyurethanes ». In *Polymer Chemistry : Properties and Applications*. p. 365-378. Cincinnati, U.S.A: Hanser Gardner Publications.
- Pielichowski, Krzysztof, et James Njuguna. 2005. « Polymers, Copolymers and Blends ». In *Thermal Degradation of Polymeric Materials*. p. 85. Shawbury (UK): Rapra Technology Limited.

- Plastica, Bianza. 2016. « Système thermo-isolant sous-tuile de Brianza Plastica ». < <http://www.archiexpo.fr/prod/brianza-plastica/product-60170-154817.html> > Consulté le 13 août 2016.
- Ridha, Muhammad. 2007. « Mechanical and failure properties of rigid polyurethane foam under tension ». National University of Singapore, 227 p.
- Shapiro, S. S., et M. B. Wilk. 1965. « An Analysis of Variance Test for Normality (Complete Samples) ». *Biometrika*, vol. 52, p. 591-611.
- Shimoyama, Isao. 1998. « Thermoset Polyurethanes ». In *Handbook of Thermoset Plastics*, sous la dir. de Goodman, Sidney H., Second Edition. p. 270. Westwood, New Jersey, U.S.A: Noyes Publications.
- Siversten, Katrine. 2007. « Polymer Foams ». *Massachusetts Institute of Technology Courses*. < http://ocw.mit.edu/courses/materials-science-and-engineering/3-063-polymer-physics-spring-2007/assignments/polymer_foams.pdf >.
- Special Effect Supply, Corporation. 2002. « Polyurethane Foam Information and Instructions ». p. 1-2. < https://www.fxsupply.com/print_shop/PDF_docs/poly_foam_instructions.pdf >. Consulté le 29 mai 2016.
- Stone, H. 2004. « Thermal Properties and Burning Behavior of the Most Important Plastics ». In *Plastics Flammability Handbook*, sous la dir. de Troitzsch, Jürgen. p. 76-82. Munich: Hanser Publishers.
- Sturgess, Douglas and. 2012. « Polyurethane Foam ». Document électronique. p. 1-2. < <http://www.douglasandsturgess.com/PDFs/CR-1028-info.pdf> >. Consulté le 30 mai 2016.
- Tahan, Antoine. 2016. « Modélisation spatiale - ANOVA ». In *SYS814-Méthodologies expérimentales pour ingénieurs*, 2ème édition. École de Technologie Supérieure.
- Thirumal, M., Dipak Khastgir, Nikhil K. Singha, B. S. Manjunath et Y. P. Naik. 2008. « Effect of foam density on the properties of water blown rigid polyurethane foam ». *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 108, n° 3, p. 1810-1817.
- UL, Canada. 2016. « Normes ULC ». In *UL Canada : Normes ULC*. < <http://canada.ul.com/fr/normesulc/> >. Consulté le 08 août 2016.
- URETEK, ICR. 2016. « Concrete Lifting & Slab Raising Solutions ». < <http://uretekicr.com/solutions/concrete-lifting/> >. Consulté le 15 août 2016.

Welch, David. 2013. « A Quick Review of Urethane Casting Strategies : Prepolymers, Quasi-prepolymers, One-shot and Single Component Technologies ». p. 1-10. < http://www.pmahome.org/files/9913/6613/7995/A_Quick_Review_of_Urethane_Casting_Strategies_PMA2013.pdf >. Consulté le 16 juin 2016.

Yu, Liang, Rocky Wang et Roger Skirrow. 2013. « The application of polyurethane grout in roadway settlements issues ». *GeoMontreal*, p. 3-7.