



Tous nos livres sont imprimés dans les règles environnementales les plus strictes

Il est interdit de reproduire intégralement ou partiellement la présente publication sans autorisation du Centre Français d'exploitation du droit de Copie (CFC) -20 rue des Grands-Augustins -75006 PARIS - Tél. : 01 44 07 47 70 / Fax : 01 46 34 67 19.



© Éditions Edilivre – Collection Universitaire – 2009 ISBN : 978-2-8121-0042-0 Dépôt légal : Mars 2009

Tous droits de reproduction, d'adaptation et de traduction, intégrale ou partielle réservés pour tous pays.

Teddy Fen-Chong

Physico-mécanique des matériaux alvéolaires

Application à l'instabilité dimensionnelle du polystyrène expansé

Editions EDILIVRE APARIS Collection Universitaire 75008 Paris - 2009

Au doux souvenir de mon père qui avait fait sienne cette devise :

Considérez votre nature d'hommes :

Vous n'avez pas été créés pour vivre comme des brutes,

Mais pour chercher à acquérir vertu et connaissances.

Paroles d'Ulysse à ses compagnons DANTE, Divine Comédie, Enfer, Chant XXVI

Remerciements

Ce mémoire est une empreinte de mon apprentissage auprès d'André ZAOUI, d'Éveline HERVÉ et de Thierry BRETHEAU, de *l'esprit* et des méthodes de la Micromécanique que j'ai pus mettre en œuvre au Laboratoire de Mécanique des Solides de l'École Polytechnique. Je remercie son Directeur, Pierre BÉREST, de m'y avoir accueilli.

À André, qui initialement m'a proposé cette expérience très enrichissante et que j'ai retrouvé avec grande joie dans mon jury, je témoigne toute ma gratitude pour s'être préoccupé de mon sort durant ces trois années. Son altruisme et sa très grande disponibilité et profondeur d'esprit font que je garderai un grand souvenir de ces quelques fins d'aprèsmidi passées dans son bureau. "Science sans conscience n'est que ruine de l'âme"... Encore merci, André.

À Éveline, qui a assuré la direction de ma thèse et partagé mes moments difficiles, je sais gré de son soutien constant alors que le doute s'emparait progressivement de moi suite au retrait... des industriels. J'ai beaucoup apprécié sa grandeur humaine, sa modestie, et la confiance qu'elle m'a manifestée.

À Thierry, je suis redevable de nombreuses et fructueuses discussions et de m'avoir fait *sentir* la pertinence d'une approche *matériau*; je lui demanderai juste de l'indulgence pour ne pas avoir pu mener à bien toutes les expériences qui m'auraient été nécessaires et utiles...

Je remercie vivement André DRAGON pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury, Jean-Claude MICHEL et Robert SCHIRRER pour avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse à *deux pattes*.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Jean-Louis HALARY, également membre de mon jury, et à André DUBAULT pour s'être intéressés à mes travaux à un moment charnière et pour m'avoir offert l'opportunité de découvrir un laboratoire de chimie, en l'occurence, le Laboratoire de Physico-Chimie Structurale & Macromoléculaire de l'École Supérieure de Physique-Chimie Industrielle de la Ville de Paris. Je remercie son Directeur, Lucien MONNERIE, d'avoir bien voulu tolérer la présence d'un mécanicien en ces lieux!

Sans l'aide de Jean-Louis HALARY et d'André DUBAULT, ce manuscrit n'existerait pas aujourd'hui, du moins en ce qui concerne le chapitre 3... Je n'oublierai pas leur accueil chaleureux, leur enthousiasme communicatif, leur ouverture d'esprit, les diverses discussions qui ont ponctué et agrémenté mes intrusions dans leur laboratoire et... bien entendu, leur contribution significative aux expériences que j'ai pu y mener. Ces dernières n'ont été possibles que grâce au concours de Thavarajah SHANMUGANATHAN avec qui j'ai passé des journées entières à améliorer les dispositifs expérimentaux avant d'en recueillir les résultats. Je remercie aussi Freddy MARTIN pour les manipulations chimiques délicates et Michel MOUTOUSSAMY pour son support technique.

Je suis redevable à Jacques VERDU, Directeur du Laboratoire de Transformation et Vieillissement des Polymères de l'École Nationale Supérieure des Arts & Métiers de Paris, de m'avoir permis de compléter l'étude physico-chimique de mon problème. Je remercie aussi Ilhame DRIOUICH pour son assistance dans les essais de diffusion du pentane.

Je remercie également René DA SILVA, ingénieur de LAFARGE-PLÂTRE et membre de mon jury, ainsi que Mickaël LECOMTE, ingénieur du Centre de Recherche de Shell à Louvain-la-Neuve (SRTCL), pour avoir mis à ma disposition divers échantillons de matière première ainsi que différentes données de fabrication.

Je n'oublie pas non plus les personnes du Laboratoire de Mécanique des Solides qui m'ont permis de mieux "digérer" mon travail de thèse. Tout d'abord, je remercie René CAILLIEUX et Yves LEBRAS qui ont usiné et mis à ma disposition ce dont j'avais besoin dans des délais toujours très brefs. Je pense aussi à "l'équipe microméca" : Renaud MAS-SON, Michel BORNERT, Jérôme CRÉPIN, Pascal DOUMALIN, Christophe PINNA, Jean-Christophe SANGLEBOEUF, Véronique DOQUET, Franck FERRER, Daniel CALDEMAISON, et Stéphane HÉRAUD.

Je sais gré aussi à Frédéric CROS, Fouad MAROUN, Frédéric CHAPUT, et Khalid LAHLILL du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée de l'École Polytechnique, des divers échanges et services dont ils m'ont gentiment fait bénéficier.

Enfin, ma dernière pensée va à ma famille et à Marie-Pierre qui m'ont fait confiance dans le choix de mon parcours et qui ont eu à subir mes absences prolongées et répétées.

Table des matières

R	emer	ciemer	nts	i
In	trod	uction		1
1	Pro	blème	des variations dimensionnelles du PSE	3
	1.1	Positio	on du problème	3
	1.2	La fab	prication industrielle du PSE	6
		1.2.1	La matière première : des billes expansibles de polystyrène	6
		1.2.2	Procédé de fabrication du PSE	8
		1.2.3	Production de complexes de doublage PSE/plâtre \hdots	12
		1.2.4	Stockage, retrait et post-retrait	12
	1.3	Comp	réhension antérieure du problème	12
	1.4	Analy	se et reformulation du problème	16
		1.4.1	Mécanismes physico-chimiques : analyse et reformulation $\ . \ . \ .$.	16
		1.4.2	Analyse des paramètres d'élaboration du PSE	19
		1.4.3	Reformulation du problème posé	24
	Bibl	iograph	ie	29
2	Mo por	délisat osité fe	ion micromécanique de la réponse d'un matériau alvéolaire à ermée à une histoire de pression intra-alvéolaire	31
	2.1	Introd	uction	31
	2.2	Problè	ème d'un matériau hétérogène précontraint	36

2.3	Biphas	sé précontraint uniformément dans une seule phase \ldots \ldots \ldots \ldots	40
2.4	Mécan	ique des matériaux alvéolaires isotropes à porosité fermée	41
	2.4.1	Choix d'un modèle micromécanique adéquat	41
	2.4.2	Adaptation aux matériaux alvéolaires	43
	2.4.3	Déformation d'un matériau alvéolaire isotrope à bord libre $\ . \ . \ .$	43
2.5	Déforn	nation viscoélastique linéaire isotherme	44
2.6	Déforn	nation viscoélastique linéaire anisotherme	45
2.7	Applic	ation à une bille de PSE	52
	2.7.1	Données	52
	2.7.2	Retrait anisotherme d'une bille de PSE après démoulage	55
2.8	Post-re	etrait d'une bille de PSE	58
	2.8.1	Définition	58
	2.8.2	Modèle parabolique de Maxwell	58
	2.8.3	Influence de la température de stockage	61
2.9	Simula	tion simplifiée de la phase de moulage	63
	2.9.1	Données	63
	2.9.2	Retour sur la viscoélasticité anisotherme	64
	2.9.3	Résultats numériques et commentaires	65
2.10	Conclu	usion	69
Ann	exe A		71
A.1	Rappe	ls	72
	A.1.1	Définitions et notations	72
	A.1.2	Tenseurs isotropes	73
	A.1.3	Lemme de Hashin	74
	A.1.4	Lemme de Hill	75
	A.1.5	Tenseurs de localisation et lemme de Hill	76
A.2	Compl	éments : conditions aux limites en déformation	77

		A.2.1	Homogénéisation
		A.2.2	Champs de contrainte et de déformation locales
	Bibl	iograph	ie
3	Enq	uête s	ur les mécanismes microscopiques du post-retrait 87
	3.1	Relaxa	ation de volume \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots 88
		3.1.1	Observations expérimentales
		3.1.2	La relaxation de volume, un comportement particulier de l'état vitreux 90
		3.1.3	Importance de la relaxation de volume vis-à-vis du post-retrait 93
	3.2	Influer	nce de la phase de pré-expansion
		3.2.1	Mécanismes macromoléculaires
		3.2.2	Problème posé par l'étude expérimentale d'un matériau modèle \therefore 100
	3.3	Viscoé	elasticité du polystyrène pur
		3.3.1	Motivation
		3.3.2	Principe d'exploitation de l'essai
		3.3.3	Étude de faisabilité
		3.3.4	Mise en forme du polystyrène pur
		3.3.5	Dispositif expérimental
		3.3.6	Résultats expérimentaux et interprétation
	3.4	Mouve	ements moléculaires actifs lors du post-retrait
		3.4.1	But de l'étude
		3.4.2	Caractérisations des billes expansibles
		3.4.3	Dispositif expérimental d'observation de l'expansion d'une bille 117
		3.4.4	Analyse des résultats expérimentaux
	3.5	Plastif	fication du polystyrène par le pentane
		3.5.1	Préparation de nouveaux types de billes
		3.5.2	Dispositif expérimental
		3.5.3	Analyse des résultats expérimentaux

		3.5.4	Comparaison entre les expansions dans l'air et dans l'huile de billes B1	137
		3.5.5	Discussion sur les variations des coefficients WLF avec le taux de pentane	138
		3.5.6	Appendice : discussion sur la pré-expansion	140
	3.6	Effet o	lu pentane sur le volume	143
		3.6.1	Idée de base	143
		3.6.2	Évaluation théorique de la déformation causée par la diffusion du pentane	143
		3.6.3	Validation expérimentale	145
	3.7	Conclu	usion	146
	Ann	exe B		147
	B.1	Eléme	nts de physico-chimie des polymères	148
		B.1.1	Transitions de phase : quelques définitions	148
		B.1.2	Analyse calorimétrique différentielle	150
		B.1.3	Chromatographie d'exclusion stérique	150
	B.2 Données brutes des expériences d'expansion			
		B.2.1	Un exemple d'expansion dans l'air de billes B1	153
		B.2.2	Exemples d'expansion dans l'huile de billes B1	155
		B.2.3	Exemples d'expansion dans l'huile de billes B2	156
		B.2.4	Expansions dans l'huile de billes B3	158
	Bibl	iograph	ie	163
4	Ver	s une i	modélisation par éléments finis de blocs de PSE	165
	4.1	Conte	xte et limites de l'étude	165
	4.2	Désorj	ption isotherme du pentane	167
		4.2.1	Problème de la diffusion unidirectionnelle du pentane	168
		4.2.2	Évaluations numériques des effets de la désorption unidirectionnelle du pentane	170

Conclusion générale 193			
Bibl	liograph	ie	191
4.4	Conclu	$sion \ldots \ldots$	187
	4.3.3	Champ de déformation	184
	4.3.2	Champ de température	184
	4.3.1	Mise en équation du problème	180
4.3	Calcul	s thermiques préliminaires	180
	4.2.3	Impact sur le post-retrait d'un bloc : étude préliminaire	177

Introduction générale

La Micromécanique est une discipline scientifique qui se trouve au carrefour de la Mécanique et de la Science des Matériaux et dont j'ai découvert la rigueur, l'imagination, et la subtilité dans le cadre du DEA de Mécanique des Matériaux de la région parisienne. Un des champs d'application de la Micromécanique a trait à l'amélioration d'un matériau existant grâce à une meilleure connaissance des relations entre son comportement mécanique macroscopique et ceux des phases constitutives de sa microstructure. Les travaux présentés dans ce mémoire s'inscrivent dans cette démarche.

Le matériau en question est du polystyrène expansé (PSE), bien de consommation courant et banal dans nos sociétés industrialisées; le lecteur - moi, y compris, à l'époque où j'ai pris connaissance du problème! - pourrait *a priori* se demander quel(s) phénomène(s) étrange(s) et/ou inconnu(s) ce produit aurait récemment révélé(s). Du point de vue des entreprises LAFARGE-PLÂTRE et SHELL, cette question ne paraît pas aussi extravagante que cela puisqu'elles sont à l'origine du sujet de cette thèse.

Leurs préoccupations concernaient alors l'aptitude du PSE à se déformer tout seul (i.e. sans aucune sollicitation mécanique particulière) après élaboration, ce qui pose ensuite problème dans le cas d'assemblages de plaques en plâtre et en PSE. Grâce à des discussions avec des ingénieurs du SRTCL (Shell Research and Technology Center, Louvain-la-Neuve, Belgique) et de l'usine de Loriol de LAFARGE-PLÂTRE, complétées par des contacts préliminaires avec des polyméristes, on a pu élaborer dans un premier temps une proposition d'étude de ce problème, l'objectif final étant de parvenir à une maîtrise scientifiquement fondée des variations dimensionnelles du PSE. Mais cette collaboration, victime d'aléas économico-industriels, a été interrompue au bout d'un an, nous privant ainsi de précieuses compétences techniques et de moyens expérimentaux et technologiques disponibles, notamment au SRTCL.

On aurait pu alors se focaliser sur des développements purement théoriques ou numériques; on a préféré rester proche du problème industriel de départ afin d'apporter une contribution utile à une amélioration du matériau PSE vis-à-vis de ses variations dimensionnelles. Ceci n'a été possible qu'avec l'aide de polyméristes, c'est-à-dire Messieurs J.L. HALARY, A. DUBAULT, et (de façon moins importante) J. VERDU, dont sont redevables le chapitre 3 et partiellement, le chapitre 4.

Ce mémoire se compose de quatre chapitres relativement indépendants les uns des autres.

• Le chapitre 1 contient, en filigrane, l'histoire de la première année de thèse. Il présente le problème industriel des variations dimensionnelles du PSE pour en faire une première analyse et aboutir à une reformulation ouverte et générale. Celle-ci justifie, en quelque sorte, tout le travail présenté dans la suite.

• Le chapitre 2 fournit un canevas à l'étude du problème industriel posé par le PSE. On y présente une analyse micromécanique générale des variations dimensionnelles de matériaux alvéolaires soumis à une pression intra-alvéolaire. Le lecteur devra attendre la seconde partie de ce chapitre pour retrouver le problème de départ.

• Le chapitre 3 présente les investigations menées en direction de mécanismes physicochimiques susceptibles d'être responsables du post-retrait, grâce à des indices distillés ici et là par la littérature.

• Enfin, le chapitre 4 est une mise en place préliminaire d'outils de simulation par éléments finis des déformations de blocs de PSE ; il ne faut y voir qu'une ouverture vers la résolution, la plus complète possible, du problème des variations dimensionnelles du PSE.

Chapitre 1

Problème des variations dimensionnelles du PSE

"Avant toute analyse théorique d'un problème physique (mise en équation, résolution formelle, calculs numériques), une étude qualitative préalable en est absolument nécessaire... L'avantage de la mathématisation est aussi son inconvénient : elle évite de penser... À s'y livrer d'emblée, on court le risque de produire une théorie inopérante."

Jean-Marc Lévy-Leblond

1.1 Position du problème

Le polystyrène expansé (PSE) est un matériau alvéolaire, figure 1.1, utilisé dans divers secteurs industriels grâce à ses propriétés remarquables.

Il est relativement raide, facile à coller, et d'après le tableau 1.1, léger, excellent isolant thermique et surtout beaucoup moins onéreux que d'autres matériaux de construction comme le plâtre. De plus, le PSE est un polymère particulièrement peu affecté par les conditions climatiques (chaleur, humidité, rayonnements ultra-violet et infra-rouge) et il résiste très bien au vieillissement. Il est biologiquement stable et imputrescible; il ne constitue en aucun cas un milieu nutritif pour les micro-organismes. C'est également un polymère qui ne présente aucune réaction chimique au contact des matériaux de construction traditionnels tels que le ciment, la chaux, le plâtre, ni au contact des mélanges issus de ces liants.

L'emballage et l'isolation thermique des bâtiments constituent donc naturellement les principaux marchés du PSE. À ceux-ci s'ajoutent des applications particulières plus restreintes : • Remplacement d'une partie d'un remblai routier [6] existant par des blocs de PSE qui constitue une technique fiable et efficace pour réduire les tassements des remblais sur sols mous. Dans le même ordre d'idée, l'utilisation de PSE peut faciliter la réparation des routes emportées par des glissements de terrain ou la construction de remblais neufs sur des versants instables.

• Application en fonderie [10] : modèles en PSE détruits et remplacés par le métal en fusion lors de la coulée de la pièce.



 $\label{eq:FIG.1.1-Microstructure alvéolaire d'une section d'une bille de PSE observée au microscope \\ électronique à balayage : les parois des alvéoles apparaissent en blanc.$

	$\rho \; (kg.m^{-3})$	e~(cm)	Prix moyen $(F.m^{-2})$
Polystyrène expansé	15	$3,\!9$	11
Laine de verre	16	4,1	13
Polyuréthane expansé	40	2,4	26
Plâtre	950	18,3	75

TAB. 1.1 – Caractéristiques de différents isolants [10] : ρ est la masse volumique, e est l'épaisseur pour un coefficient de transmission thermique de 1 $W.m^{-2}.K^{-1}$; le prix est celui de 1984.

Le marché de l'emballage représente 25 % de la consommation de PSE en Europe et comprend les emballages alimentaires (caisses à poissons, bacs à légumes, gobelets, boîtes à oeufs, etc.) ainsi que les emballages industriels pour l'électroménager, les appareils électroniques et photographiques, etc. (sous forme de calage enveloppant plus ou moins complètement les objets à protéger contre les traces de chocs ou sous forme de corps de remplissage de géométries diverses : selles, anneaux, esses, etc.).

Le marché de l'isolation thermique des bâtiments représente 70 % de la consommation de PSE en Europe (mais seulement 30 % aux Etats-Unis et au Japon). Les principaux matériaux isolants sont d'origine minérale (laine de verre, laine de roche, etc.). Cependant les mousses plastiques accroissent leur part de marché et, parmi ces matériaux, le PSE représentait 75 % de la consommation, soit plus de 30 % du marché des matériaux isolants en 1984. Les deux exemples suivants d'isolation thermique des bâtiments mettent en avant l'avantage que l'on peut tirer d'une association entre un PSE, excellent isolant thermique et bon marché mais n'offrant que très peu de résistance mécanique, et un autre matériau aux propriétés complémentaires :

• Éléments sandwiches composés d'une âme en PSE, disposée entre deux panneaux de bois aggloméré ou de matériaux semblables, et armés d'une ossature généralement en bois; les différentes formes disponibles peuvent s'adapter à tous les types de toitures et permettent une mise en oeuvre rapide et une isolation continue.

• Isolation, par des complexes "plaque de PSE/plaque de plâtre", de l'intérieur des murs (source de la majeure partie des dépenditions de chaleur) dans les bâtiments anciens ou nouveaux. L'intérêt d'un tel assemblage est, au vu du tableau 1.1, d'abaisser fortement le prix de revient d'une plaque traditionnelle de plâtre tout en améliorant sa légèreté et son pouvoir d'isolation thermique.

Si la tenue mécanique des complexes PSE/plâtre s'avère satisfaisante, en revanche un tel ensemble exige une stabilité dimensionnelle parfaite de chaque matériau : le risque de rupture et *a fortiori* de déformation du complexe devient alors très grand, ce qui est inacceptable. Pratiquement, le gauchissement des complexes PSE/plâtre dû au retrait dimensionnel du PSE avec le temps est un problème courant contre lequel les ouvriers du BTP n'ont trouvé d'autre remède que celui de lacérer à coups de couteaux la plaque de PSE des complexes afin de "*libérer les contraintes résiduelles*"; ceci a pour résultat, certes, d'aplanir le complexe, mais aussi de rendre la présence du PSE inutile puisque l'isolation thermique ne peut plus être assurée par ce dernier! Ce gauchissement peut aussi être partiellement atténué en stockant les plaques de PSE pour stabilisation mais ceci en accroît le coût de fabrication.

Ces deux pratiques ne font que contourner le problème de base qui est celui des

variations dimensionnelles des plaques de polystyrène expansé. Il est clair qu'une étude plus approfondie est nécessaire afin de parvenir à l'objectif aujourd'hui clairement formulé par les industriels concernés : réduire l'amplitude et (surtout) accélérer la cinétique des variations dimensionnelles du polystyrène expansé.

Cette étude a commencé par une prise de contact avec le matériau PSE ainsi que son procédé de fabrication chez le fournisseur de matières premières SHELL et le producteur des complexes de doublage LAFARGE-PLÂTRE (section 1.2). Elle a continué par des échanges scientifiques avec ces acteurs industriels sur les mécanismes physico-chimiques qui pourraient être à l'origine des variations dimensionnelles du PSE (sections 1.3 et 1.4). Grâce à ces échanges, une démarche méthodologique, présentée dans la sous-section 1.4.3, a pu être élaborée.

1.2 La fabrication industrielle du PSE

Le polystyrène expansé peut être obtenu selon deux types de fabrications [10]. Le premier fait appel à l'extrusion directe de polystyrène avec injection d'un agent d'expansion tel que le chlorure de méthyle ou le dichlorodiffuorométhane. La société Dow Chemical a développé ce procédé dès 1943, mais le produit ainsi obtenu ne représentait que 10 % du marché en 1984. Le second utilise des billes de polystyrène dans lesquelles a été dissout un agent porogène (en général du pentane), qui sont expansées et moulées par action de la chaleur : ce procédé, inventé par BASF en 1952 [2], a depuis été adapté par de nombreux autres producteurs de polystyrène dont SHELL et LAFARGE-PLÂTRE.

C'est à ce deuxième procédé de fabrication que nous nous intéressons désormais. Ce qui suit est une synthèse des informations recueillies auprès de SHELL, de LAFARGE-PLÂTRE, et de la littérature [4], [10], [11].

1.2.1 La matière première : des billes expansibles de polystyrène

La fabrication des billes expansibles de polystyrène commence par l'extraction, à partir du pétrole brut, de molécules d'éthylène et de benzène donnant par réaction chimique, de l'éthylbenzène (figure 1.2). Le styrène, monomère du polystyrène (figure 1.3), est obtenu par déshydrogénation de l'éthylbenzène.

Les molécules de styrène sont ensuite introduites dans le réacteur de polymérisation où elles se trouvent en suspension dans de l'eau en présence de divers additifs (figure 1.4). Il s'agit d'initiateurs (adjuvants de la polymérisation), d'agents de nucléation (qui règlent la taille moyenne des alvéoles lors de la mise en œuvre) et, éventuellement, d'un système ignifugeant. Un colloïde protecteur est ajouté dans la phase aqueuse pour stabiliser la suspension et agir sur le diamètre des billes. La réaction de polymérisation exothermique se développe en fonction d'un programme de température défini et, lorsqu'un taux de conversion critique est atteint, le porogène est introduit sous pression. Le porogène utilisé



 $F\mathrm{IG.}\ 1.2$ – Fabrication du monomère styrène.



FIG. 1.3 – Formule chimique semi-développée du polystyrène.



FIG. 1.4 – Unité de fabrication de billes expansibles de polystyrène d'après [10].

est du pentane, sous deux formes : *n*-pentane (C_5H_{12}) et *iso*-pentane (ou 2-méthylbutane, $C_2H_5CH(CH_3)_2$). La teneur en masse de pentane est comprise entre 5 % et 8 %. Lorsque ces opérations sont terminées, la "bouillie" obtenue est refroidie et envoyée dans des cuves qui permettent d'homogénéiser le résultat de plusieurs polymérisations successives. La "bouillie" précédente est ensuite essorée pour séparer l'eau des billes ainsi formées. Un tamisage précis permet d'obtenir plusieurs coupes granulométriques allant de 0,7 mm à 2,4 mm de diamètre. Enfin, une opération d'enrobage est pratiquée pour éviter le mottage lors de l'expansion des billes, c'est-à-dire la formation de "grumeaux" de billes, tout en facilitant la diffusion de la vapeur d'eau dans les billes ainsi que le soudage des billes expansées pendant la phase de moulage.

1.2.2 Procédé de fabrication du PSE

La figure 1.5 illustre schématiquement les trois étapes de la fabrication de PSE à partir de billes expansibles : la pré-expansion, la maturation et le moulage.



FIG. 1.5 – Unité de fabrication de polystyrène expansé moulé (Document de l'usine de Loriol - LAFARGE-PLÂTRE).

1.2.2.1 La pré-expansion

Les billes expansibles de polystyrène, imprégnées d'agent porogène, sont d'abord expansées par mélange avec de la vapeur d'eau dans une cuve agitée. Cette opération, qui consiste à chauffer les billes, provoque simultanément deux phénomènes principaux : un ramollissement de la matrice de polystyrène et une création de pression de vapeur saturante du porogène, les températures d'ébullition du *n*-pentane et de l'*iso*-pentane étant à 35-36 $^{\circ}C$ et 30 $^{\circ}C$ respectivement [12]. Il faut de 1 *h* à 1 *h* 30 *min* pour traiter 1 tonne de billes expansibles.

D'autres phénomènes accompagnent ceux liés directement à l'élévation de température et conduisent d'une part à une diffusion de la vapeur d'eau à l'intérieur des perles en pré-expansion, ce qui augmente la vitesse de chauffage au sein de la matière et renforce la pression interne, et d'autre part à une diffusion du porogène vers l'atmosphère, ce qui, au contraire, réduit la pression interne. Cette perte de pentane est estimée à environ 30 %. Les billes expansées qui sortent de l'appareil sont chaudes et humides; aussi sont-elles généralement refroidies et séchées par passage dans un lit fluidisé par de l'air (étape 3 de la figure 1.5).

1.2.2.2 La maturation ou stabilisation

Les perles pré-expansées, dont le volume peut représenter 50 à 60 fois le volume des billes avant expansion, sont ensuite véhiculées pneumatiquement dans des silos de toile synthétique qui permettent une bonne ventilation des billes. Lors du refroidissement, le pentane et la vapeur d'eau présents à l'intérieur des billes se condensent; ceci crée une dépression dans les alvéoles, compensée partiellement par la diffusion naturelle de l'air ambiant au sein des perles (les parois des alvéoles étant perméables aux échanges gazeux) pendant la période de stockage d'environ 24 heures. Lors de cette étape, il se produit une émanation de pentane.

1.2.2.3 Le moulage

Une fois séchées et stabilisées, les perles sont de nouveau transportées pneumatiquement jusqu'à un atelier de moulage où elles sont introduites dans les moules avec des billes recyclées. Les parois du moule en contact avec les billes à souder sont munies de buses de vapeur de moins de 1 mm de diamètre; ainsi seule la vapeur d'eau peut passer des chambres de vapeur à l'intérieur du moule et en sortir. Le cycle de moulage comporte quatre phases principales.

Lors de la phase de désaération et de préchauffage, de la vapeur d'eau est envoyée dans les chambres de vapeur tandis que les sorties de condensats sont laissées ouvertes (figure 1.6). La vapeur chauffe les parois du moule par conduction, évacue les condensats qui se forment, chasse l'air présent à l'intérieur du moule et préchauffe les billes préexpansées. Durant la phase de montée en pression ou de *choc vapeur*, de la vapeur est envoyée sur les parois latérales et les sorties de condensats sont laissées ouvertes sur les autres parois. Toute la vapeur passe alors à l'intérieur du moule. Sous l'action de la chaleur, les perles pré-expansées se dilatent à nouveau et commencent à se souder; ceci crée une résistance au passage de la vapeur dont la pression augmente. Lorsque celle-ci atteint une valeur pré-établie, comprise entre 0,45 et 0,80 *bar*, toutes les sorties de condensats sont fermées tandis que toutes les chambres de vapeur sont mises sous pression pendant 5 à 20 s entre 0,5 et 1,2 *bar*; les billes s'expansent alors et fusionnent définitivement. La température d'autoclave est comprise entre 110 et 120 °C. Ensuite le bloc de PSE est refroidi, soit grâce aux pertes naturelles du moule, soit encore par la mise sous vide et l'évaporation de l'eau contenue dans le bloc. Durant cette phase, la pression exercée par le bloc sur les parois du moule baisse, ce qui rend possible l'ouverture du moule aux alentours de 100 *mbar* au bout de quelques minutes.



FIG. 1.6 – Phase de préchauffage et de choc vapeur du moule. L'entrée de la vapeur d'eau se fait uniquement sur deux parois latérales [4].

La microstructure d'un élément de volume d'un bloc moulé de PSE (figures 1.7, 1.8) ne présente plus la même régularité que celle d'une bille expansée isolée (figure 1.1).



FIG. 1.7 - PSE issu d'un bloc moulé observé au microscope électronique à balayage. Les billes constitutives du bloc ne sont plus sphériques et de la porosité ouverte due à une fusion imparfaite inter-billes apparaît aux joints de billes.



FIG. 1.8 – Joint de billes d'une section de bloc de PSE moulé (figure précédente observée sous plus fort grossissement). Les irrégularités morphologiques y apparaissent plus clairement et la distribution spatiale de la porosité (fraction volumique de pores) est hétérogène.

1.2.3 Production de complexes de doublage PSE/plâtre

Après leur stockage, les blocs de PSE sont découpés sous forme de panneaux rectangulaires à l'aide de fils d'acier chauffés électriquement entre 200 et 400 °C. Typiquement, un bloc de $5 \times 1, 2 \times 0, 6 m^3$ est transformé en 6 panneaux de $5 \times 1, 2 \times 0, 1 m^3$ qui sont ensuite soit emballés et stockés avant d'être livrés, soit dirigés vers un atelier d'usinage pour y subir chanfreins ou rainures, soit encore dirigés vers une ligne de fabrication de complexes de doublage. Ces derniers sont fabriqués par collage d'un panneau de PSE avec une plaque de plâtre. Ils sont ensuite empilés les uns sur les autres, emballés et stockés sur la zone dite de gueusage pour y être comprimés avec un lest (la gueuse) afin d'assurer un bon collage.

1.2.4 Stockage, retrait et post-retrait

Les lots ainsi constitués sont stockés à l'extérieur afin d'atténuer les effets néfastes des variations dimensionnelles du PSE. Le stockage de ces objets volumineux peut s'étendre sur 6 semaines.

Ce procédé de fabrication du polystyrène expansé présente ainsi l'inconvénient de produire un matériau dimensionnellement variable dans le temps. Dans la pratique, ce phénomène est apprécié par la mesure du retrait et du post-retrait ([3] et [5]). Ceux-ci désignent la diminution de volume constatée sur les blocs de PSE mais ne se réfèrent pas à la même période de temps.

Le retrait d'un bloc de PSE est défini comme étant la différence relative entre les dimensions du moule et celles du bloc moulé 24 heures après démoulage. Il peut dépasser la valeur de 1 %. Il est généralement associé à la période de refroidissement du bloc de PSE et fait place ensuite au post-retrait. Ce dernier correspond à la variation relative des dimensions du bloc de PSE par rapport à un instant compris entre la fin du retrait (24 heures après démoulage) et le moment de l'assemblage du PSE avec du plâtre. Le post-retrait peut être supérieur à 0,3 % pendant une période de 6 semaines, ce laps de temps correspondant à la durée de stockage pratiquée usuellement.

1.3 Compréhension antérieure du problème

Les mécanismes habituellement considérés comme responsables des variations dimensionnelles du PSE¹ et dont un inventaire rapide est fait dans la suite reposent principalement sur un article [3] consacré spécifiquement au problème du retrait et du post-retrait du PSE². Ce travail, de nature essentiellement phénoménologique, a pour but premier d'aider de façon pratique les producteurs de PSE à minimiser les effets du post-retrait.

 $^{^1\}mathrm{du}$ moins à notre connaissance jusqu'en septembre 1996 - voir Introduction.

 $^{^{2}}$ ce document, transmis par SHELL en 1996, est le seul, à notre connaissance, qui traite du problème considéré.

Sur le plan technologique, l'étude de Järvelä *et al.* [3] conseille de faire subir volontairement un pré-retrait à haute température (typiquement 90 °C) aux blocs de PSE afin d'en diminuer le retrait et post-retrait potentiels ultérieurs. Ceci est suggéré par la figure 1.9 extraite de cet article où l'on constate que, pour cette température, le retrait à 60 °C est pratiquement stabilisé au bout de 20 heures (il est aussi indiqué que le retrait à 60 °C diminue avec le temps durant lequel un pré-retrait est effectué à 80 °C, sans que ceci ne soit bien mis en évidence dans l'article). Les recommandations de SHELL pour se débarrasser du post-retrait semblent reprendre cette idée. L'influence de différents paramètres d'élaboration sur l'amplitude et sur la vitesse du retrait a également été étudiée : ces deux quantités augmenteraient avec la taille des billes, le nombre de pré-expansions, la température et le temps de maturation des billes pré-expansées (mais ceci n'apparaît clairement dans l'article que pour le nombre de pré-expansions). De cette similitude, Järvelä *et al.* déduisent un lien entre la diffusion du pentane résiduel dans le polystyrène au cours de ces étapes et le retrait au travers d'une modification de la mobilité moléculaire des chaînes du polymère par le pentane.



FIG. 1.9 – Retrait à 60 $^{\circ}C$ obtenu suite à différents types de pré-retrait d'après [3]. Les matériaux (A), (B), (C) ont respectivement subi un pré-retrait de 37, 2 et 1 heures à 80, 90 et 95 $^{\circ}C$ respectivement.

Sur le plan du comportement des matériaux, Järvelä et al. formulent l'hypothèse que le retrait à haute température est dû à la "relaxation des contraintes résiduelles par relaxation moléculaire" et continue ensuite, notamment à basse température, en raison de la "destruction de la microstructure cellulaire". Cette hypothèse est validée par l'observation suivante : les mesures expérimentales de la figure 1.10, bien que sans échelle, indiquent que, au-dessous de 60 °C, le retrait approche de sa valeur finale asymptotique tandis qu'au-dessus de 80 °C, il croît continuellement. Or des études antérieures sur du polystyrène amorphe pur ont montré l'existence de deux types de relaxation moléculaire appelées α et β . La figure 1.11 montre que la première est prédominante au-dessus de 80 °C, la seconde au-dessous de 60 °C. D'où la conclusion que le retrait est bien lié à la relaxation moléculaire, cette dernière étant complétée par une destruction progressive de la microstructure alvéolaire à 20 °C.



FIG. 1.10 – Effet de la température ambiante sur le retrait d'après [3].

Les contraintes résiduelles invoquées dans [3] sont celles engendrées par l'hétérogénéité spatiale et temporelle du champ de température pendant le moulage et le démoulage. Si la relaxation moléculaire a lieu, ces contraintes peuvent alors être supprimées, ce qui se manifeste par des déformations. Il a été également envisagé d'appliquer cette notion de relaxation moléculaire à une orientation des chaînes polymères sans tensions internes³ : il est possible que les chaînes de polystyrène qui se sont déformées lors des phases d'expansion conservent cette orientation défavorable d'un point de vue énergétique. Cette orientation ne s'accompagnerait pas nécessairement de tensions internes et sa conservation est at-

 $^{^{3}}$ cette idée avait également été avancée dans notre première proposition d'étude mais était exprimée *en termes mécaniques*.