HAL
open science

# Etude de la formation de réseaux polyuréthane au sein de films multicouches

Julie Floch

## To cite this version:

Julie Floch. Etude de la formation de réseaux polyuréthane au sein de films multicouches. Chimie organique. Normandie Université, 2019. Français. NNT : 2019NORMC208 . tel-02310711

**HAL Id: tel-02310711**

**https://theses.hal.science/tel-02310711**

Submitted on 10 Oct 2019

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Normandie Université

# THÈSE

**Pour obtenir le diplôme de doctorat**

**Spécialité CHIMIE**

**Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie**

# Etude de la formation de réseaux polyuréthane au sein de films multicouches


**Présentée et soutenue par**
**Julie FLOCH**


| Thèse soutenue publiquement le 03/05/2019 devant le jury composé de | | |
|---|---|---|
| Mme SOPHIE GUILLAUME | Directeur de recherche au CNRS, Université Rennes 1 | Rapporteur du jury |
| M. PHILIPPE ZINCK | Professeur des universités, Université Lille 1 Sciences Et Technolog | Rapporteur du jury |
| Mme FRANÇOISE MECHIN | Chargé de recherche, INSA Lyon | Membre du jury |
| M. LOIC LE PLUART | Professeur des universités, Université Caen Normandie | Directeur de thèse |
| Mme ISABELLE DEZ | Maître de conférences HDR, Université Caen Normandie | Co-directeur de thèse |

**Thèse dirigée par LOIC LE PLUART et ISABELLE DEZ, Laboratoire de chimie moléculaire et thio-organique (Caen)**

UNIVERSITÉ CAEN NORMANDIE

ED 508 NC Normande de Chimie

lcmt

# Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique de Caen en partenariat avec Mµlann industrie. C'est pourquoi je tiens tout d'abord à remercier leurs directeurs respectifs, Thierry Lequeux et Jean Luc Renou, de m'avoir accueillie au sein de leurs établissements.

Au cours de ces 3 années, j'ai eu la chance d'être encadrée et soutenue par Loïc Le Pluart directeur de thèse, Isabelle Dez co-directrice et Sophie Devaux tutrice entreprise dont les conseils et l'expérience ont été précieux. Je les remercie également pour leur implication et leur disponibilité qui m'ont permis de mener à bien ce projet de recherche.

Je suis sensible à l'intérêt que Monsieur Zinck, professeur des Universités à Lille et Madame Guillaume, directrice de recherche à l'institut des Sciences Chimiques de Rennes ont porté à ce travail en acceptant d'en être les rapporteurs. Je remercie également Madame Mechin, chargée de recherche à l'INSA de Lyon et membre du jury.

Je tiens également à remercier Bénédicte Dardoize et Guillaume Enguehard de l'équipe RetD Mµlann industrie de m'avoir transmis leurs connaissances et compétences concernant la conception des pistes magnétiques. J'associe à ces remerciements l'ensemble de mes collègues de la société Mµlann toujours ouverts à la discussion et au partage de leurs savoir-faires.

J'exprime mes sincères remerciements à l'ensemble du personnel du CNRT et du LCMT qui ont participé de près ou de loin à ma thèse, en particulier aux membres permanents de l'équipe POHET : Polymère et Hétérochimie.

Ainsi je remercie Thi-Nhan Pham et Cyprien Lemouchi qui m'ont prodigué de précieux conseils pour mener à bien mes synthèses organiques.

Je pense évidemment à ceux qui ont partagé mon bureau, et mon étage.

Florian Flipfel, Flippie, Flicflac ! Tellement de noms de famille qu'on finit par ne plus savoir lequel est le bon, bref, soyons clair, le « petit P… » obtient la palme du mérite en remerciement pour les nombreux rôles hors du domaine professionnel qu'il aura tenu : banquier à taux zéro, psy à ses heures perdues (ce dernier a toujours été une oreille attentive, ou du moins aura toujours bien fait semblant), animateur, politicien, VRP de l'Alsace … Je tiens d'ailleurs à souligner qu'une flammekueche au saumon reste une flammekueche, quoi qu'il en dise…

J’exprime également ma gratitude à Bidur Rijal qui a quant à lui contribué à développer mes sens, notamment olfactif en embaumant notre bureau tous les midis, mais également en me faisant découvrir de nouvelles saveurs et en me permettant de voyager au travers de ces photos et nombreux récits sur le Nepal. Ce dernier aura également été un soutien moral important.

Je remercie Yoga Salim, qui a participé à l’amélioration de mon anglais, une tâche bien compliquée! Au même titre que Bidur, ce dernier aura développé mes sens avec des saveurs indonésiennes cette fois. Merci à lui d’avoir instauré les concours pimentés, personnellement regarder les autres me suffisait bien.

Les conversations avec David Blond se sont toujours révélées agréables et instructives bien que ponctuées de blagues à caractère légèrement misogyne. Avouons-le nous faisions bien pire, mais sortant de la bouche de quelqu’un d’aussi « droit », cela n’en demeure pas moins « choquant ».

« La fille moyenne », oui ça restera, tient à remercier monsieur Romuald Herbinet pour son aide technique et le partage de ses connaissances et ceux depuis mon stage de M1. Je n’oublie pas que sans ce dernier je n’aurais pas su me servir et remettre en état de marche ce petit bijou qu’est la DSC diamond, mais également de nombreux équipements présent au sein du labo. Cet ingénieur informaticien, m’aura également permis de limiter les petits tracas du quotidien avec de nombreux logiciels. Malgré ses nombreuses contributions pour faire avancer mes travaux de recherche, notamment en effectuant une partie des manips DMA, il me restera également en mémoire longtemps la durée de vie très courte, estimée à à peu près une utilisation, du four à pyrolyse.

A ce sujet j’en profite pour remercier Adrien, notre verrier qui m’a rendu bien des services.

Je remercie également Mélodie Nos qui a été un arc en ciel au sein de cette équipe et Ronan Le Coz Botrel pour ses talents de dessinateur, sa compagnie au sein du laboratoire (notamment lors de mes phases vaisselles interminables), mais surtout pour s’être sacrifié à ma place en acceptant de manipuler le monoisocyanate qui me voulait tant de mal. Je n’oublie pas que ce dernier a contribué à maintenir mon rendement d’une manip sur quatre correct en prenant soin de regonfler mes ballons d’argon lors de mes séjours en entreprise.

De façon plus générale, je tiens à remercier l'ensemble des doctorants du LCMT et du CNRT qui ont assuré la bonne ambiance pendant ces trois années de thèse autant au sein des laboratoires qu'en participant aux moments de détente : soirées jeux de société et la maintenant traditionnelle soirée bar du mois ! J'adresse une mention spéciale à Julie Dorenlor, notre petite perruche et ancienne stagiaire de l'équipe et à Thomas Glachet qui participe grandement à l'organisation des divers sorties.

Pour finir, je remercie ma famille et mes amis pour le soutien qu'ils m'ont apporté durant ces trois années et retire ce qui concerneèdè « Pinata » (comprendra qui pourra).

# Table des matières

**Table des figures** ..... **9**

**Table des tableaux** ..... **13**

**Abréviations** ..... **15**

**Présentation de la société et du laboratoire** ..... **19**

La société : ..... 19

Le laboratoire : ..... 20

**INTRODUCTION GENERALE**

**1 Les bandes magnétiques pour carte bancaire** ..... **24**

1.1 Structure et composants de la bande magnétique ..... 24

1.2 Procédé de mise en oeuvre des bandes magnétiques ..... 26

1.3 Description du défaut d'arrachement partiel des bandes magnétiques ..... 30

1.3.1 Procédé d'application de la bande magnétique sur le support PVC ..... 31

1.3.2 Adhésion excessive avec une surface PVC ..... 31

**2 Problématique et plan de thèse** ..... **33**

**CHAPITRE I : Etat de l'art**

**I.1 La synthèse des réseaux polyuréthanes** ..... **38**

I.1.1 Les polyuréthanes ..... 38

I.1.1.1 Généralités ..... 38

I.1.1.2 Mécanisme de la réaction entre un alcool et un isocyanate ..... 40

I.1.2 Réactions secondaires ..... 54

I.1.2.1 Réaction isocyanate-eau ..... 54

I.1.2.2 Formation d'allophanates ..... 56

I.1.2.3 Réactions d'auto-addition des isocyanates ..... 58

I.1.2.4 Influence des catalyseurs sur la présence de réactions secondaires ..... 61

I.1.2.5 Caractérisation des produits secondaires ..... 62

**I.2 La formation de réseaux polyuréthanes** ..... **67**

I.2.1 Structures et propriétés des polyuréthanes .....67

I.2.2 Modifications structurales lors de la réticulation de polyuréthane .....69

**I.3 Cinétique de la réaction alcool-isocyanate ..... 74**

I.3.1 Les modèles cinétiques .....74

I.3.1.1 Modèle cinétique d'ordre 2 .....75

I.3.1.2 Modèle cinétique d'ordre 3 .....80

I.3.1.3 Modèle cinétique d'ordre 1 .....84

I.3.1.4 Modèle cinétique complexe.....84

I.3.1.5 Modèle cinétique spécifique aux systèmes réticulés .....85

I.3.2 Influence de la nature des réactifs et des conditions expérimentales .....87

**CONCLUSION..... 94**

**CHAPITRE II : Stratégie et matériaux**

**II.1 Etude préliminaire et stratégie de recherche ..... 100**

II.1.1 Méthodes expérimentales : MEB et EDX .....101

II.1.2 Résultats et discussion .....101

**II.2 Présentation des systèmes modèles..... 105**

II.2.1 Polyol 1 : La résine phénoxy .....105

II.2.2 Polyol 2 : Copolymère dérivé du polychlorure de vinyl .....108

II.2.3 Durcisseur : mélange d'isocyanates.....110

II.2.4 Réactivité au sein des systèmes modèles .....112

**CONCLUSION..... 115**

**CHAPITRE III : Etude des systèmes PU**

**III.1 Partie expérimentale : Suivi cinétique..... 121**

III.1.1 Choix des rapports molaires OH/NCO.....121

III.1.2 Technique de suivi cinétique .....122

III.1.2.1 Dispositif de synthèse .....123

III.1.2.2 Préparation des mélanges pour les suivis cinétiques.....124

III.1.2.3 Le titrage chimique .....126

III.1.3 Nomenclature utilisée .....128

**III.2 Résultats et discussion : Suivi cinétique..... 129**

III.2.1 Etude cinétique des systèmes PU sous argon .....129

III.2.1.1 Suivi cinétique du modèle A .....129

III.2.1.2 Suivi cinétique du modèle B .....140

III.2.2 Etude cinétique des systèmes PU sous air .....144

III.2.2.1 Suivi cinétique du modèle A .....144

III.2.2.2 Suivi cinétique du modèle B .....149

III.2.3 Etude cinétique des systèmes PU sous argon en présence d'eau .....152

III.2.3.1 Modèle A : système *A1.5$_{arg+eau}$ .....152

III.2.3.2 Modèle B : système *B0.4$_{arg+eau}$ .....153

**III.3 Caractérisation des matériaux PU ..... 156**

III.3.1 Techniques de caractérisation et préparation des échantillons .....156

III.3.2 Résultats et discussion : caractérisation des réseaux PU.....157

III.3.2.1 Etude préliminaire .....157

III.3.2.2 Modèle A .....160

III.3.2.3 Modèle B .....165

**CONCLUSION..... 171**

**CHAPITRE IV : Evaluation de l'arrachement des multicouches PU suite à l'adhésion avec du PVC**

**IV.1 Mise au point du protocole expérimental ..... 176**

**IV.2 Etude de l'arrachement des systèmes modèles PU ..... 178**

IV.2.1 Evaluation de l'influence des formulations PU sur l'arrachement .....178

IV.2.2 Etude du développement de l'adhésion entre différents assemblages multicouche issus de la production industrielle et une surface PVC.....180

**CONCLUSION:..... 183**

**CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES**

## ANNEXES

**Annexe I : Microscopie électronique à balayage ..... 193**

**Annexe II : Spectroscopie infrarouge (IR) ..... 194**

**Annexe III : Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ..... 195**

**Annexe IV : Chromatographique par exclusion stérique (SEC) ..... 197**

**Annexe V : Dosage chimique des fonctions hydroxyle et isocyanate ..... 199**

**Annexe VI : Reproduction du procédé d'encollage à l'échelle du laboratoire ..... 201**

**Annexe VII : Critères d'évaluation visuelle pour le phénomène d'arrachement ..... 204**

**Annexe VIII : Mise en œuvre des enductions/Application des bandes..... 205**

**REFERENCES ..... 209**

# Table des figures

*Figure 1 : Assemblage multicouche pour cartes bancaires* .....24
*Figure 2 : Procédé de fabrication des bandes magnétiques pour cartes bancaires*.....26
*Figure 3 : Schéma simplifié du procédé de fabrication d'un enduit ou vernis*.....27
*Figure 4 : Schéma représentant le procédé d'héliogravure*.....29
*Figure 5 : (a) Clichés d'une buse d'enduction et (b) Schéma représentant le procédé de « slot die coating »*.....30
*Figure 6 : Etapes du procédé de production de cartes bancaires* .....31
*Figure 7 : Schéma représentant une bande magnétique partiellement arrachée et clichés d'empilement de plaques PVC et arrachements.* .....32
*Figure 8 : Formation de la liaison uréthane* .....38
*Figure 9 : Schéma de synthèse d'un polyuréthane par polyaddition*.....39
*Figure 10 : Formes mésomères d'un groupement isocyanate*.....40
*Figure 11 : Mécanisme réactionnel d'un donneur de proton avec un groupement isocyanate* .....41
*Figure 12 : Complexe entre un dimère d'alcool et un isocyanate*.....42
*Figure 13 : Mécanisme réactionnel dipôle-dipôle*.....42
*Figure 14 : Mécanisme réactionnel proposé par Chang et Chen*.....44
*Figure 15 : Schéma de l'association intramoléculaire de a) l'iso-propanol et b) le n-propanol* .....45
*Figure 16 : Premier mécanisme de catalyse de la réaction alcool-isocyanate par une base selon Baker et al.*.....46
*Figure 17 : Deuxième mécanisme de catalyse de la réaction alcool-isocyanate par une base selon Baker et al.*.....46
*Figure 18 : Appauvrissement du carbone en électrons : Interactions métal–isocyanate grâce aux doublets non liants a) de l'oxygène et b) de l'azote : diminution de la densité électronique autour du carbone pour le rendre plus électrophile* .....49
*Figure 19 : Mécanisme d'action des catalyseurs métalliques le plus fréquemment admis pour la réaction alcool-isocyanate*.....50
*Figure 20 : Catalyse de la réaction par le DBTDL de la réaction alcool-isocyanate selon un mécanisme de type acide de Lewis [59] avec activation par un ligand carbonyle d'un groupement alcool*.....50
*Figure 21 : Mécanisme de formation d'uréthane par insertion du catalyseur*.....51

*Figure 22 : Mécanisme d'insertion du catalyseur pour la formation d'uréthane compléter par Houghton et Mulvaney [62] [63]* .....52
*Figure 23 : Exemple de la catalyse par le DBTDL par échange de groupement avec l'isocyanate* .....53
*Figure 24 : Schéma réactionnel entre une molécule d'eau et un groupement isocyanate* .....55
*Figure 25 : Formation d'allophanate* .....56
*Figure 26 : Formation d'urétidione : dimérisation de groupement isocyanate* .....58
*Figure 27 : Formation de carbodiimide* .....59
*Figure 28 : Formation d'urétonimine* .....59
*Figure 29 : Formation de cycle isocyanurate : trimérisation de groupement isocyanate :* .....60
*Figure 30 : Polymérisation linéaire des isocyanates* .....60
*Figure 31 : Schéma des différentes échelles* .....67
*Figure 32 : Représentation schématique des structures possibles pour les PU :* .....68
*Figure 33 : Schéma de réticulation d'un polyuréthane* .....70
*Figure 34 : Schéma du modèle de percolation :* .....71
*Figure 35 : Divergence de la masse molaire et de la viscosité avec la gélification* .....71
*Figure 36 : Évolution de la masse molaire du PU obtenu à partir du mélange polyols(A)/diisocyanate(B) en fonction de l'avancement de la réaction (noté ici ρ) pour des rapports OH/NCO=1 ou f correspond à la fonctionnalité moyenne des polyols [99]* .....86
*Figure 37 : Photographie de différentes faces de plaques PVC après séparation* .....100
*Figure 38 : Clichés MEB des parties de l'assemblage multicouche présent sur les faces 1 et 2 de plaque PVC après arrachement.* .....102
*Figure 39 : Attribution des pics relevés sur le spectre EDX de la face 2 zone 1* .....103
*Figure 40 : Structure chimique de la résine phénoxy* .....106
*Figure 41 : Spectre FTIR de P1* .....107
*Figure 42 : Structure chimique du polychlorure de vinyl modifié* .....108
*Figure 43 : Spectre FTIR de P2* .....109
*Figure 44 : Structure chimique du MDI et du Polyméthylène polyphényl isocyanate* .....111
*Figure 45 : Spectre FTIR de l'isocyanate I3* .....112
*Figure 46 : Schéma des différentes réactions susceptibles de se produire au sein de nos systèmes modèles [132]* .....114
*Figure 47 : Schéma du montage expérimental pour la synthèse des PU* .....123
*Figure 48 : Evolution de la conversion* $\alpha_{NCO}$ *en fonction du temps pour le modèle* $A1_{arg}$ .....130
*Figure 49 : Représentation graphique de la variation de* $1\alpha$ *en fonction de* $1t$ .....133

*Figure 50 : Conversion $\alpha_{NCO}$ en fonction du temps pour le modèle $A1_{arg}$ et modélisation de cette dernière à partir de l'équation cinétique d'ordre 2* ..... 134
*Figure 51 : Conversion $\alpha_{NCO}$ en fonction du temps pour le modèle $A1_{arg}$ et modélisation de cette dernière à partir de l'équation cinétique d'ordre 2 correspondant pour T=25 °C, 50 °C et 80 °C* ..... 135
*Figure 52 : Représentation graphique de la variation de ln(K) en fonction de* $1T$ ..... 136
*Figure 53 : Graphique représentant l'évolution de $\alpha_{NCO}$ au cours du temps pour le modèle $*A1.5_{arg}$* ..... 138
*Figure 54 : Evolution de $\alpha_{NCO}$ par rapport au temps pour le modèle $A0.67_{arg}$* ..... 139
*Figure 55 : Conversion en fonctions NCO par rapport au temps pour le modèle $B1_{arg}$* ..... 140
*Figure 56 : Graphique représentant l'évolution de la conversion en fonctions NCO au cours du temps pour le modèle $B2.5_{arg}$* ..... 141
*Figure 57 : Conversion en fonctions NCO par rapport au temps pour le modèle $*B0.4_{arg}$* ... 142
*Figure 58 : Conversion en fonctions NCO par rapport au temps pour les modèles $A1_{arg}$ et $A1_{air}$* ..... 144
*Figure 59 : Représentation des pourcentages en fonctions OH et NCO initialement introduites en fin de réaction : réagies, résiduelles et engagées dans des réactions secondaires* ..... 145
*Figure 60 : Evolution de la conversion en fonctions NCO par rapport au temps pour les modèles $*A1.5_{arg}$ et $*A1.5_{air}$* ..... 146
*Figure 61 : Représentation des pourcentages en fonctions OH et NCO initialement introduites en fin de réaction : réagies, résiduelles et engagées dans des réactions secondaires* ..... 147
*Figure 62 : Evolution de la conversion $\alpha_{NCO}$ en fonction du temps pour les modèles $A0.67_{arg}$ et $A0.67_{air}$* ..... 148
*Figure 63 : Représentation des pourcentages de correspondant aux fonctions OH et NCO initialement introduites en fin de réaction : réagies, résiduelles et engagées dans des réactions secondaires* ..... 148
*Figure 64 : Conversion en fonctions NCO par rapport au temps pour les modèles $B1_{arg}$ et $B1_{air}$.* ..... 149
*Figure 65 : Conversion en fonctions NCO par rapport au temps pour les modèles $B2.5_{arg}$ et $B2.5_{air}$.* ..... 150
*Figure 66 : Conversion en fonctions NCO par rapport au temps pour les modèles $*B0.4_{arg}$ et $*B0.4_{air}$.* ..... 151
*Figure 67 : Conversion en fonctions NCO par rapport au temps pour les modèles $*A1.5_{arg}$, $*A1.5_{air}$ et $*A1.5_{arg+eau}$* ..... 153

*Figure 68 : Conversion en fonctions NCO par rapport au temps pour les modèles *B0.4$_{arg}$, *B0.4$_{air}$ et *B0.4$_{arg+eau}$*. ..... 154
*Figure 69 : Spectre de l'isocyanate I3 après 90 h à 80 °C (a) sous argon, (b) sous air et (c) sous argon avec introduction d'eau dans le milieu* ..... 158
*Figure 70 : Spectre du polyol P1 pour la synthèse du modèle A* ..... 160
*Figure 71 : Spectre FTIR des systèmes (a) *A1.5$_{arg}$, (b) *A1.5$_{air}$ et (c) *A1.5$_{arg+eau}$* ..... 162
*Figure 72 : Agrandissement des spectres FTIR des systèmes *A1.5arg, *A1.5air et *A1.5arg+eau entre 3100 et 3800 cm$^{-1}$* ..... 163
*Figure 73 : Agrandissement des spectres FTIR des systèmes *A1.5arg, *A1.5air et *A1.5arg+eau entre 1620 et 1820 cm$^{-1}$* ..... 163
*Figure 74 : Spectre du polyol P2 utilisé pour la synthèse du modèle B* ..... 165
*Figure 75 : Spectres IR des systèmes réagis (a) *B0.4$_{arg}$, (b) *B0.4$_{air}$ et (c) *B0.4$_{arg+eau}$* ..... 166
*Figure 76 : Agrandissement des spectres FTIR des systèmes *B0.4arg, *B0.4air et *B0.4arg+eau entre 2000 et 3770 cm$^{-1}$* ..... 167
*Figure 77 : Agrandissement des spectres FTIR des systèmes *B0.4arg, *B0.4air et *B0.4arg+eau entre 1620 et 1840 cm$^{-1}$* ..... 167
*Figure 78 : Assemblages multicouches modèles PET-cire-modèle A ou B* ..... 178
*Figure 79 : Schémas des différents assemblages multicouches* ..... 181
*Figure 80 : Photographie du MEB Zeiss Supra 55 55* ..... 193
*Figure 81 : Photographie du spectromètre infrarouge modèle Spectrum Two de PerkinElmer* ..... 194
*Figure 82: Photographie de la DSC Diamond* ..... 195
*Figure 83 : Thermogramme du polyol P1* ..... 196
*Figure 84 : Photographie de la SEC* ..... 197
*Figure 85 : Représentation schématique du système de chromatographie d'exclusion stérique utilisé [133]* ..... 197
*Figure 86 : Spectogramme obtenu pour le polyol P1 et calcul du %m OH* ..... 198
*Figure 87 : Sturucture chimique du n-propyl isocyanate* ..... 200
*Figure 88 : Protocole d'obtention des formats PVC pistés en laboratoire* ..... 202
*Figure 89 : Clichés des plaques PVC après séparation présentant ou non un arrachement de l'assemblage multicouche* ..... 204
*Figure 90 : Coatmaster 510* ..... 206
*Figure 91 : Applicateur de film* ..... 206

# Table des tableaux

*Tableau 1 : Rapport allophanate/uréthane obtenu en fonction du rapport isocyanate/alcool initial et de la température* ..... 57
*Tableau 2 : Valeurs associées au déplacement chimique du groupement NH* ..... 63
*Tableau 3 : Constante de vitesse pour différentes températures et différents mélanges OH-NCO* ..... 89
*Tableau 4 : % atomiques estimés en microanalyse X pour chacune des zones observées* ..... 103
*Tableau 5 : Caractéristiques de P1 communiquées par le fournisseur* ..... 106
*Tableau 6 : Caractéristiques de P2 communiquées par le fournisseur* ..... 109
*Tableau 7: Caractéristiques de I3 communiquées par le fournisseur* ..... 111
*Tableau 8 : Systèmes modèles représentant les liants des couches magnétique et de protection* ..... 113
*Tableau 9 : Rapports stœchiométriques étudiés pour chaque système modèle* ..... 122
*Tableau 10 : % massique des différents constituants pour chaque système modèle étudié* ..... 125
*Tableau 11 : Nomenclature utilisée pour chaque système modèle* ..... 128
*Tableau 12 : Vitesse initiale déterminé à partir des modélisations d'ordre 2 pour le système* $A1_{arg}$ *pour chaque température étudiée* ..... 135
*Tableau 13 : Constante de vitesse K déterminée pour chacune des températures étudiées* .. 136
*Tableau 14 : Résultats de l'étude cinétique conduite sous argon pour les modèles A et B* ... 143
*Tableau 15 : Rapports stœchiométriques étudiés pour chaque système modèle* ..... 144
*Tableau 16 : Attribution des différentes bandes caractéristiques IR correspondant aux produits susceptibles de se former au cours de la synthèse de PU d'après la littérature [88]* ..... 156
*Tableau 17 : Rapport des aires pour chacune des fonctions caractéristiques sous argon, sous air et sous argon avec introduction d'eau* ..... 159
*Tableau 18 : Rapport des aires pour chacune des fonctions caractéristiques pour les systèmes* $*A1.5_{arg}$, $*A1.5_{air}$ *et* $*A1.5_{arg+eau}$ ..... 164
*Tableau 19 : Rapport des aires pour chacune des fonctions caractéristiques pour les systèmes* $*B0.4_{arg}$, $*B0.4_{air}$ *et* $*B0.4_{arg+eau}$ ..... 169
*Tableau 20 : Pourcentage d'échantillons v1 et v2 présentant un arrachement après un test de compression de 20 min pour différentes contraintes et températures.* ..... 176
*Tableau 21 : Rapports stœchiométriques étudiés pour chaque système modèle* ..... 205

# Abréviations

BDO : 1,4-butanediol

BuOH : Butanol

CAAP : Catalyse et Applications

CCl4 : Tétrachlorométhane

CIFRE : Conventions Industrielles de Formation par la REcherche

CIMAP : Centre de recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique

CM : Couche magnétique

CNRS : Centre national de la recherche scientifique

CNRT : Centre National de Recherche Technologique

$CO_2$ : Dioxyde de carbone

CP : Couche de protection

CRISMAT : Laboratoire de Cristallographie et Science des Matériaux

DABCO : 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octane

DBA : Dibutylamine

DBTDL : Dilaurate de dibutylétain

DBTDM : Dilaurylmercaptide de dibutylétain

DMAA : Diméthylacétamide

DMF : Diméthylformamide

DSC : Analyse différentielle calorimétrique

E : Module de Young

Ea : Energie d'activation

EDX : Microanalyse par énergie dispersive de rayons X

FeAA : Acetylacétonate de fer

FTIR : Infrarouge

HCl : Acide chloridrique

HDI : Hexaméthylènediisocyanate

HEA : Acrylate d'hydroxy-2 éthyle

HMDI : Dicyclohexylmethane-4,4'-diisocyanate PMPT :

N,N,N",N",N"pentaméthyldipropylènetriamine

HPLC : Chromatographie liquide haute performanceMALDI-TOF : Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation - Time of Flight

HTPB : Polybutadiène terminé par un hydroxyle

I3 : Dérivé du diphénylméthane diisocyanate

INC3M : Institut Normand de Chimie Moléculaire, Macromoléculaire et Médicinale

IPDI : Diisocyanate d'isophorone

k : Constante de vitesse

LCMT : Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique

LCS : Laboratoire Catalyse et Spectrochimie

LOMC : Laboratoire Ondes et Milieux Complexes

MDI : 4,4'-diisocyanate de diphénylméthylène

MEB : Microscopie électronique à balayage

$M_e$ : Masse molaire correspondant aux extrémités de la chaîne polymère

$M_m$ : Masse molaire correspondant au motif de répétition de la chaîne polymère

$M_n$ : Masse molaire en nombre

$M_w$ : Masse molaire en poids

P1 : Résine phénoxy (polyhydroxyéthers)

P2 : Terpolymère de chlorure de vinyle, acétate vinylique et alcool vinylique

PBHT :Polybutadiène hydroxytéléchélique

PCL : Polycaprolactone

PET : Polyéthylène téréphtalate

PFPE diol : Perfluoropolyether diol

PME : Petite et moyenne entreprise

POHET : Polymère et Hétérochimie

PPG : Polypropylène glycol

PU : Polyuréthane

PVAc : Acétate de polyvinyle

PVC : Polychlorure de vinyl

PVOH : Alcool polyvinylique

PTHF : Poly(oxytetramethy1ène) glycol

R : Constante des gaz parfaits

R&D : Recherche et développement

RMN : Résonance magnétique nucléaire

SEC : Chromatographie d'exclusion stérique

T : Température

$T_{g\,gel}$ : Température de transition vitreuse du gel

$T_g$ : Température de transition vitreuse

TBP : Tributylphosphine

TDHT : 1,3,5-Tris [3(diméthylaminé)propyliques] hexahydro-1,3,5-triazine

TDI : Diisocyanate de toluène

TDI/TMP : Triméthylolpropane-diisocyanate de toluène

TEA : Triéthylamine

TGA : Analyse thermogravimètrique

THF : Tétrahydrofurane

TMEE : N,N,N'-tri- méthylaminoéthyl éthanolamine

TO : 2-éthylhexanoate stanneux

TPB : Triphenyle de bismuth

UMR : Unité mixte de recherche

UMS : Unité mixte de service

$\alpha$ : Avancement de la réaction

$\alpha_{gel}$ : Avancement de la réaction associé au point de gel

$\eta$ : Viscosité

$\varepsilon$ : Constante diélectrique

Đ : Dispersité

# Présentation de la société et du laboratoire

## La société :

La société Mµlann, PME est spécialisée dans le domaine de l'enregistrement, du stockage et de la sécurisation des données. Les produits qu'elle propose sont destinés à l'industrie ; aux fabricants de cartes/tickets et audio.

L'expertise de ce site industriel, ayant appartenu à de grands groupes comme Rhone Poulenc, BASF, EMTEC, réside dans la formulation, la fabrication d'enduits mais aussi le dépôt de couches minces, quelques µm, par enduction de ces enduits sur un support en polyéthylène téréphtalate (PET).

Le laboratoire de chimie de la société contribue à développer et étudier de nouvelles formulations. Il assure également la qualification des matières premières et des lots d'enduits fabriqués, ainsi que les contrôles des propriétés physico-chimiques de ces enduits sur la ligne de production.

La production s'articule autour de trois grandes lignes : la préparation des différentes formulations d'enduits, l'enduction qui vise à appliquer ces formulations en couches minces à partir de différents procédés industriels et l'atelier de découpe consacré au redimensionnement des films multicouches obtenus selon les exigences du client. Les performances magnétiques et électro-acoustiques, c'est-à-dire la capacité d'enregistrement et la qualité du son obtenu, des produits fabriqués sont vérifiées grâce au laboratoire contrôle qualité produits finis. Sur le site de Mµlann un service maintenance assure en permanence l'entretien et l'évolution du parc machines.

Mµlann est un groupe industriel international, reconnu pour la qualité et la compétitivité de ses offres. L'entreprise structure aujourd'hui son offre en trois branches d'activités : consommables, machines et technologies.

## Le laboratoire :

Le LCMT est Unité Mixte de Recherche CNRS/ENSICAEN/Université de Caen Basse-Normandie. Ce dernier est membre de la Fédération de Recherche INC3M (Institut Normand de Chimie Moléculaire, Macromoléculaire et Médicinale, FR CNRS 3038) et de deux laboratoires d'expertise, EMC3 (Energy Materials and Clean Combustion Center) et SynOrg (Synthèse Organique). Ce laboratoire transdisciplinaire, comprenant près de 80 membres, concentre principalement ses activités de recherche autour de la synthèse et modification de molécules et macromolécules, la catalyse organique et organométallique, l'hétérochimie et les matériaux organiques.

Le LCMT est composé de deux équipes de spécialité:

- POHET : Polymère et Hétérochimie
- CAAP : Catalyse et Applications

C'est au sein de l'équipe POHET, et plus particulièrement dans le groupe Matériaux Polymères, que cette thèse a été effectuée. Ce groupe se consacre à la synthèse et la mise en œuvre des matériaux polymères (élaboration et caractérisation de biopolymères, polymères thermoplastiques, nanocomposites) afin d'étendre leur domaine d'utilisation ou d'améliorer leurs propriétés physico-chimiques.

Le LCMT est intégré au CNRT Matériaux (Centre National de Recherche Technologique). Le CNRT est une unité de service commun du CNRS (UMS 3318) fondée sur l'expertise scientifique des chercheurs et de leurs équipements techniques. Ceux-ci sont fournis par cinq laboratoires dans le domaine des matériaux:

-Centre de recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique (CIMAP UMR 6252)

-Laboratoire de Cristallographie et Science des Matériaux (CRISMAT UMR 6508)

-Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique (LCMT UMR 6507)

-Laboratoire Catalyse et Spectrochimie (LCS UMR 6506)

-Laboratoire Ondes et Milieux Complexes (LOMC UMR 6294)

Le CNRT vise à travailler sur des projets de R&D en forte collaboration avec l'industrie. Dans ce contexte, la société Mµlann a fait appel au LCMT, pour la caractérisation et l'optimisation de ses produits sous la forme d'une collaboration CIFRE (Conventions Industrielles de Formation par la REcherche). A travers ce projet de recherche, Mµlann a souhaité approfondir les connaissances théoriques dans le domaine des cartes bancaires.

# *Introduction générale*

# Introduction générale

Depuis son invention en 1928 par Fritz Pfleumer [1] [2], en Allemagne, la bande magnétique, d'abord conçue pour les enregistrements audio, a évolué pour devenir l'un des supports les plus répandus et les plus fiables pour enregistrer, distribuer et préserver l'information. Malgré la diminution de la demande et la baisse des volumes produits, les bandes magnétiques restent employées dans de nombreux domaines du quotidien : l'enregistrement audio, les tickets de transport, les cartes de fidélités et les cartes bancaires.

La bande magnétique est un assemblage multicouche reposant sur la présence d'une couche mince capable d'enregistrer un signal magnétique. Cette couche se compose de particules magnétiques à base de fer dispersées dans un liant polymère permettant d'en assurer la cohésion. L'enregistrement des données est basé sur un système binaire. Ainsi, en modifiant le magnétisme des particules magnétiques à l'aide d'un courant électrique le signal va pouvoir être enregistré. Sous l'action du champ magnétique, induit par le courant électrique, les particules vont acquérir une certaine polarisation. La polarisation dépendra de la valeur du champ magnétique appliqué. Pour la restitution des données, l'utilisation d'une tête de lecture sera nécessaire afin de traduire le signal magnétique en signal électrique [1] [3] [4].

Dans le cadre de notre projet de recherche, nous nous limiterons au secteur d'activité des cartes bancaires.

# 1 Les bandes magnétiques pour carte bancaire

## 1.1 Structure et composants de la bande magnétique

Les bandes magnétiques pour cartes bancaires (*Figure 1*) sont des assemblages multicouches obtenus par l'enduction successive de couches minces à propriétés spécifiques sur un substrat détachable en polyéthylène téréphtalate (PET). Ces assemblages seront appliqués dans un second temps sur la carte de paiement en polychlorure de vinyle (PVC). Différentes structures de bandes sont possibles, à titre d'exemple la structure peut varier selon la coloration souhaitée. En effet, même si sur le marché Européen nous sommes généralement habitués à avoir une bande magnétique noire au dos de notre carte de paiement, il existe de nombreuses autres possibilités, notamment en Asie avec des bandes vertes, rouges, roses, dorées, argentées…

La structure de la bande magnétique noire pour l'application carte bancaire, faisant l'objet de ce projet de recherche, est représentée sur la *Figure 1*.

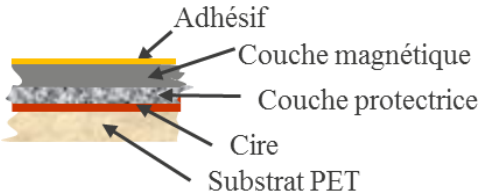



*Figure 1 : Assemblage multicouche pour cartes bancaires*

Cette bande magnétique est constituée comme suit :

-un substrat en PET de 19 µm recouvert d'une couche de cire inférieure à 1 µm. Cette couche de cire facilitera par la suite le retrait du substrat en PET du reste de l'assemblage. La couche de cire est appliquée à partir d'une suspension de paraffine d'environ 1.5 %m dans du toluène.

-deux couches de protection (CP) d'environ 1.5 µm. Celles-ci ont pour vocation la protection du film magnétique contre les agressions chimiques (corrosion) ou mécaniques (frottement, usure). Elles permettent également l'introduction de pigments et/ou colorants afin de moduler l'aspect esthétique du matériau.

-une couche magnétique (CM) de 10 µm contenant les particules magnétiques à l'origine de l'enregistrement des données.

-une couche d'adhésif thermofusible qui permettra d'assurer un encollage performant sur la carte PVC [5] [6].

Tout au long de ce manuscrit le terme « enduit » sera utilisé pour la préparation à l'origine de la couche magnétique alors que le terme vernis sera employé pour la préparation à l'origine de la couche protectrice.

La couche de protection est formée par l'application d'un vernis qui est une dispersion d'additifs (colorants, pigments, initiateurs de séchage, gélifiants, tensioactifs, lubrifiants, anti-tack …) dans une solution organique de polymères [1] [7] [8] [9] [10].

Certains additifs comme les initiateurs de séchage, antimousses, tensio-actifs permettent de moduler les propriétés de la formulation en fonction du procédé d'application. D'autres comme les lubrifiants, plastifiants, agents antistatiques permettent d'ajuster les propriétés de l'assemblage multicouche fini. Les pigments et colorants sont utilisés afin de conférer l'ensemble de leurs propriétés colorimétriques (teinte dominante, puissance de couleur et fraicheur) à la bande. Les pigments sont insolubles dans le milieu qui les contient au contraire des colorants. Ainsi, les pigments sont en suspension dans un liquide ou en dispersion dans un solide. La couleur provient de la présence de groupements chromophores, c'est-à-dire des groupes d'atomes incluant un ensemble de liaisons multiples modifiant l'intervalle des longueurs d'ondes des rayonnements absorbés. L'effet des groupements chromophores peut être renforcé par la présence d'autres groupements chimiques comme les alcools, amines, brome…, appelés auxochromes. Les particules de pigments seront de taille réduite (quelques µm) afin d'assurer un bon recouvrement du support par l'enduit ou le vernis. La nature de ces derniers influencera les propriétés de la couche obtenue, en particulier la stabilité de la teinte à la lumière, à la chaleur et sa résistance aux agents chimiques. Les pigments sont plus souvent utilisés que les colorants pour deux raisons principales, leur coût inférieur et leur meilleure stabilité à la lumière.

Les polymères constituent un élément primordial de la formulation. En effet, ils contribuent à maintenir la cohésion entre les différentes particules (pigments, charges, colorants…) après séchage, en formant le liant. Ils déterminent également les propriétés rhéologiques des vernis et enduits, ainsi que les principales propriétés des couches obtenues après séchage, comme leur souplesse ou leur brillance. Concernant la couche de protection, le liant est un réseau polyuréthane (PU) formulé à partir d'un prépolymère hydroxylé de haute

masse molaire et d'un mélange d'isocyanates de faible masse molaire. Le prépolymère utilisé est de type phénoxy [1] [11] [6].

Le rôle principal des solvants est de solubiliser ces polymères. Leur température d'ébullition influe sur le séchage et par conséquent sur les caractéristiques du film déposé. Ils permettent également d'ajuster la viscosité du vernis au moment de leur application.

La couche magnétique, obtenue à partir d'un enduit, est également une dispersion d'additifs dans un liant. Le liant obtenu après séchage est également un réseau polyuréthane pour cette couche. Ce liant PU est également formulé à partir d'un prépolymère hydroxylé de haute masse molaire et d'un mélange d'isocyanates de faible masse molaire. Le prépolymère utilisé est un polychlorure de vinyle modifié porteur de fonctions hydroxyle secondaires [1] [11] [6]. Dans cette couche est ajouté le pigment magnétique permettant l'enregistrement des données : l'hexaferrite de baryum ($BaFe_{12}O_{19}$).

Enfin, la couche d'adhésif est obtenue à partir de l'application d'une suspension aqueuse de polyuréthane à propriétés adhésives.

## 1.2 Procédé de mise en oeuvre des bandes magnétiques

La production des bandes magnétiques se déroule généralement suivant le procédé décrit sur la *Figure 2* [1] [7] [8] [9] [10] [12].

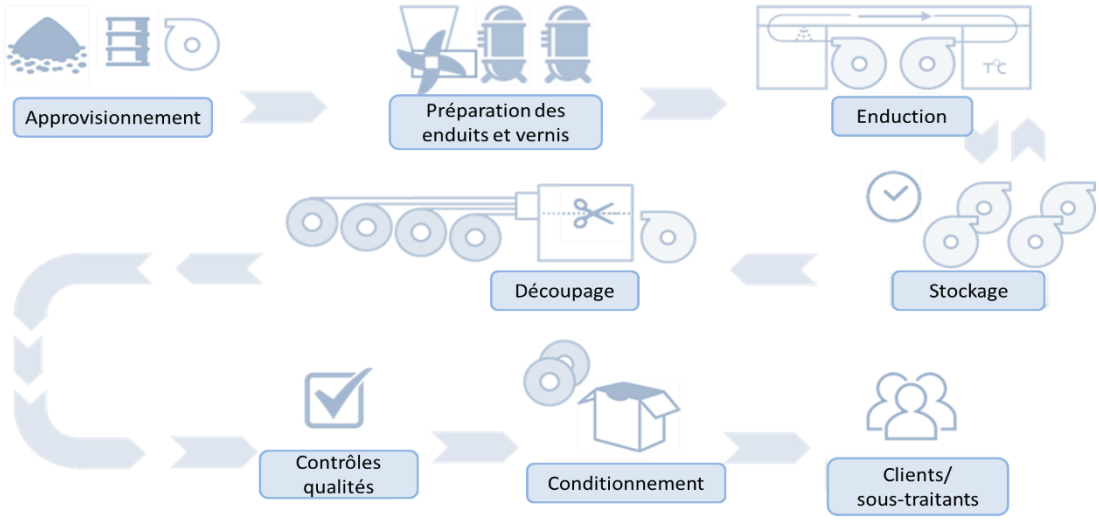



*Figure 2 : Procédé de fabrication des bandes magnétiques pour cartes bancaires*

Dans un premier temps les matières premières sont réceptionnées et analysées afin de s'assurer de la validité d'une partie des données fournisseurs, comme la teneur en fonction chimique des prépolymères ou la coercivité des pigments magnétiques [1] [3] [5].

Dans un second temps, les formulations de la couche de cire, de la couche adhésive, de la couche de protection (vernis) et de la couche magnétique (enduit) sont préparées par dispersion ou dissolution des matières premières dans un mélange de solvants. Les prépolymères à l'état solide à température ambiante sont sous forme de granulés ou poudres qui sont dissous dans le mélange de solvants. L'ensemble des pigments, colorants et additifs est ensuite ajouté et la préparation est agitée plusieurs heures afin d'assurer une bonne homogénéité. Pour éviter la présence d'agrégats dans la solution, les préparations, enduits ou vernis, sont traitées par un broyeur à billes et la viscosité des préparations est ajustée par ajout de solvants. Les préparations sont ensuite stockées dans des cuves pendant plusieurs jours afin de s'assurer d'une bonne dissolution des prépolymères avant d'être filtrées pour éliminer les agglomérats qui peuvent rester ou les matières étrangères de tout type (*Figure 3*).

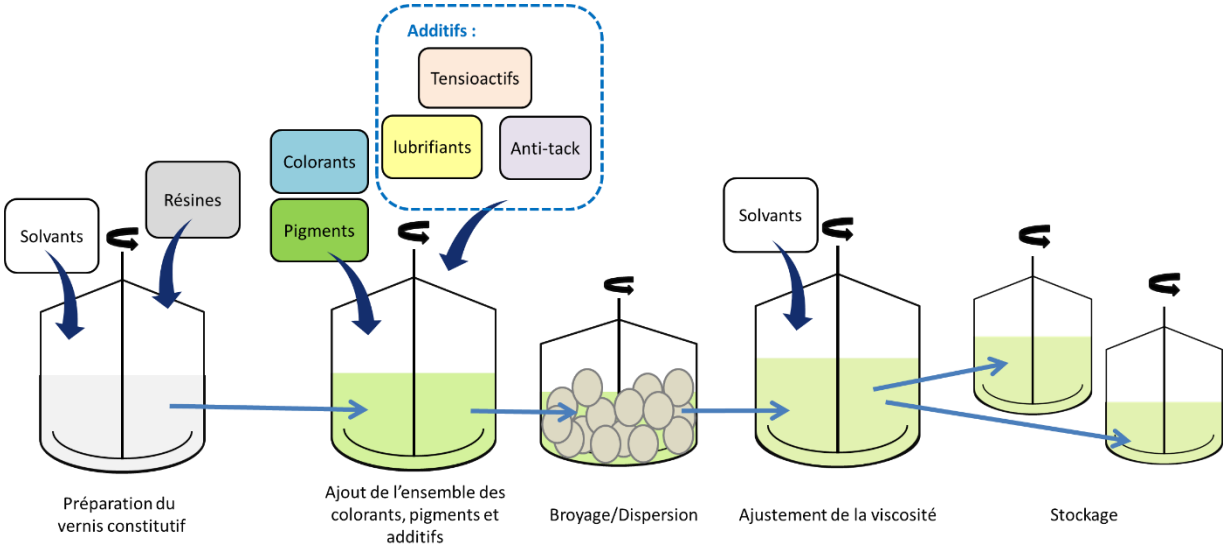



*Figure 3 : Schéma simplifié du procédé de fabrication d'un enduit ou vernis*

La troisième étape du procédé, l'enduction, consiste à appliquer successivement les différentes préparations en couches minces. Le revêtement doit être uniforme, c'est-à-dire ne présenter aucun de défauts de surface (crêtes, bosses, bulles ou cratères). La couche de cire est appliquée sur le substrat en PET, puis la couche de protection suivie de la couche magnétique

et finalement l'adhésif thermofusible. Entre chaque enduction un traitement thermique est réalisé afin d'évaporer les solvants contenus dans les différentes préparations pour obtenir un revêtement sous forme de film. Dans le cas de la couche de protection et de la couche magnétique le séchage permettra, outre l'évaporation des solvants, l'obtention des réseaux polyuréthane en activant les réactions entre les espèces initialement solubilisées. Les films multicouches ainsi obtenus sont enroulés autour d'axes, stockés et contrôlés. Il est à noter qu'immédiatement après l'enduction de l'enduit magnétique, alors que ce dernier est encore très fluide, un champ magnétique est appliqué à l'aide d'aimants permanents, afin d'aligner les particules magnétiques et ainsi améliorer les performances de la bande magnétique obtenue en fin de procédé (diminution du bruit).

Il existe de nombreux procédés d'enduction dont le choix est directement lié aux propriétés des formulations. Le procédé de mise en œuvre utilisé impactera les propriétés de la couche et plus généralement de l'assemblage multicouche. Les procédés d'enduction utilisés par la société Mμlann sont :

- l'héliogravure, qui est basée sur le transfert des préparations sur un support à partir d'un cylindre gravé. Elle est utilisée pour l'application des couches de cire et de protection.

- le « slot die coating » sans contact, qui repose sur le transfert de la préparation sur un support en passant au travers d'une filière plate, communément appelée tête d'enduction ou buse. Cette technique est employée pour la mise en œuvre des couches magnétique et adhésive.

L'héliogravure, aussi appelée rotogravure, utilise une forme imprimante constituée par un cylindre métallique gravé. Lors de l'enduction, le cylindre gravé est plongé en rotation dans un bain contenant la suspension de cire ou le vernis à appliquer. La rotation du cylindre gravé permet de maintenir l'homogénéité de la préparation. Cette dernière va laisser une fine couche en surface du cylindre gravé dont l'excédent sera retiré à l'aide d'une racle (fine bande flexible, généralement en acier) afin de remplir uniquement les alvéoles du cylindre. Le support à recouvrir, c'est-à-dire le substrat en PET pour la couche de cire ou l'assemblage PET-cire pour la couche de protection, est alors pressé entre le cylindre gravé dont les cavités contiendront la préparation et un cylindre presseur afin de maintenir une surface du support en contact avec celle du cylindre gravé et assurer le transfert de la préparation vers le support (*Figure 4*) [7] [10] [13]. Seule une partie des préparations sur le rouleau applicateur est réellement déposée sur la bande. La quantité déposée et donc l'épaisseur de la couche, varient en fonction de facteurs tels que la viscosité de la préparation, la vitesse de la bande, la taille des alvéoles et la vitesse de rotation des rouleaux.

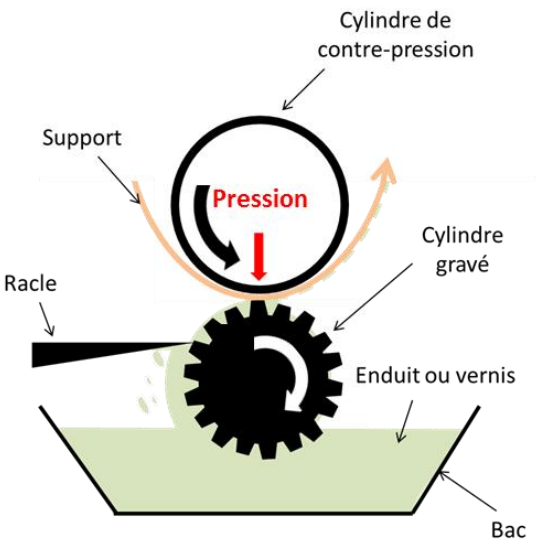



*Figure 4 : Schéma représentant le procédé d'héliogravure*

L'enduction à la buse, requiert l'utilisation d'une pompe afin de délivrer un apport constant de la préparation vers cette dernière à une vitesse uniforme et sans impulsions. La buse est constituée de différentes parties en acier boulonnées entre elles (*Figure 5*). À l'intérieur de ces sections se trouve un canal d'écoulement. La partie clé de ce canal est le collecteur, dont le segment le plus large détermine la largeur du film appliqué. Le collecteur se situe entre le port d'alimentation et les lèvres de la buse, c'est-à-dire la fente au travers de laquelle la préparation s'écoulera avant d'être déposé sur le support à enduire. L'écartement de cette fente est réglé manuellement à partir de cales d'épaisseurs différentes. Ainsi, la préparation est pompée de la cuve dans laquelle elle est stockée vers le port d'alimentation de la buse. Elle se répartie ensuite dans le collecteur de la buse puis est expulsée au travers des lèvres de la buse sous forme de flux continu en direction du support à enduire en mouvement [14] [15]. L'épaisseur déposée est conditionnée par le débit de pompage, la vitesse de défilement de la bande, l'écartement des lèvres, l'écart entre la buse et le support et la viscosité de la préparation.

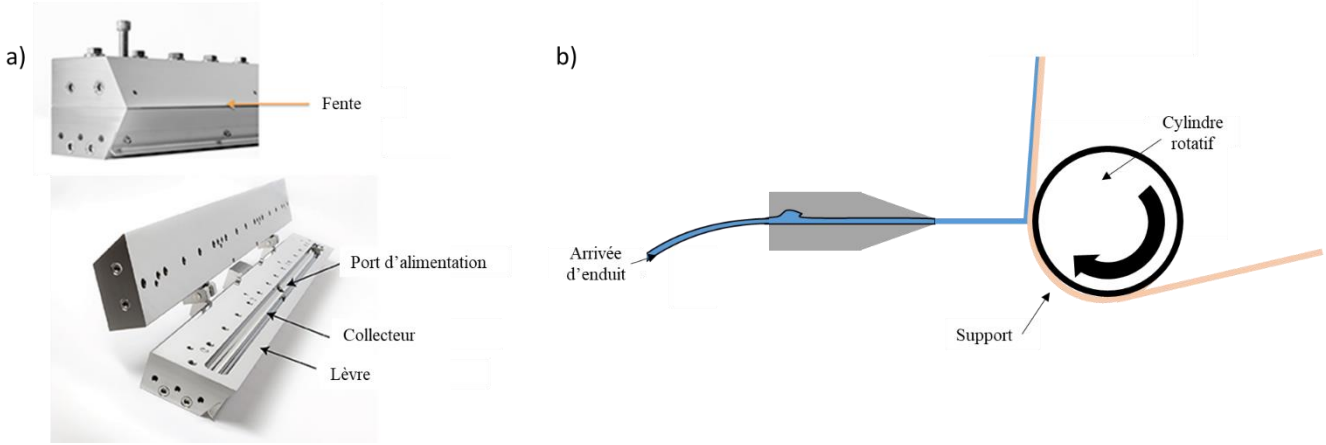



*Figure 5 : (a) Clichés d'une buse d'enduction et (b) Schéma représentant le procédé de « slot die coating »*

La dernière étape de la chaine de production consiste à découper les assemblages multicouches obtenus en bande dont le format dépend des exigences du client.

Ce procédé de production complexe est susceptible de générer des défauts sur les produits finaux dont l'origine est parfois difficile à identifier.

## 1.3 Description du défaut d'arrachement partiel des bandes magnétiques

Au cours de la production des assemblages multicouches divers phénomènes peuvent avoir lieu et compromettre la qualité de la bande magnétique voire la rendre inexploitable. Ces phénomènes se révèlent au cours de la production des assemblages multicouches ou lors de l'encollage de ceux-ci sur un support PVC, afin d'obtenir les cartes bancaires. Parmi ces phénomènes figure le développement d'une adhésion indésirable entre l'assemblage multicouche et le PVC au cours du stockage sous forme de pile, conduisant après séparation à un arrachement partiel de l'assemblage multicouche.

### 1.3.1 Procédé d'application de la bande magnétique sur le support PVC

L'assemblage magnétique est appliqué sur des plaques PVC afin de produire les cartes bancaires. Le procédé de fabrication des cartes à bandes magnétiques se déroule en trois étapes.

La première étape, appelée « tape laying », consiste à appliquer l'assemblage multicouche sur un support PVC transparent (*Figure 6*). La couche d'adhésif de l'assemblage est alors mise au contact du PVC transparent sous l'action d'un rouleau chauffant. La chaleur et la pression vont alors activer l'adhésif qui assurera le maintien de l'assemblage. Dans un même temps le substrat en PET est retiré.

La seconde étape, le laminage, consiste à faire fusionner à chaud et sous pression trois feuilles PVC (*Figure 6*) : la plaque de PVC transparent sur lequel les bandes magnétiques ont été précédemment encollées, une plaque de PVC plus rigide et opaque, une plaque de PVC transparent. L'assemblage de plaques PVC fusionnées ainsi obtenu est empilé et stocké avant la troisième étape.

La troisième étape consiste à découper à l'aide d'emporte-pièces les cartes dans les plaques PVC fusionnées. Après cette étape les cartes peuvent être empilées et stockées avant d'être distribuées sur le marché.

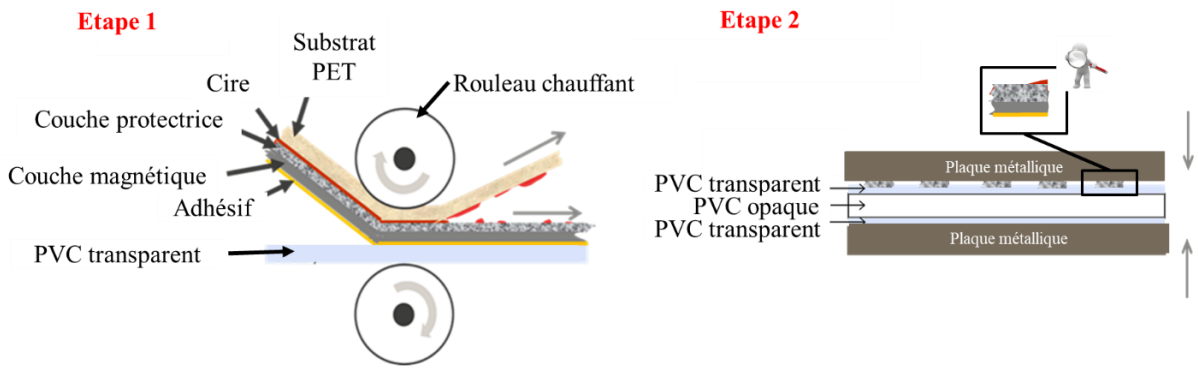



*Figure 6 : Etapes du procédé de production de cartes bancaires*

### 1.3.2 Adhésion excessive avec une surface PVC

Ce phénomène d'adhésion se produit au cours des étapes de stockage suivant le laminage et/ou la découpe des cartes. Les plaques PVC ou les cartes sont stockées empilées (*Figure 7A*) et lorsque l'opérateur reprend ces dernières après quelques jours ou semaines, il constate que les bandes magnétiques adhèrent fortement sur la plaque ou carte PVC supérieure. Lorsqu'ils les séparent (*Figure 7B*) une rupture à lieu au sein de l'assemblage multicouche qui s'arrache (*Figure 7C*) et se reporte en partie sur la plaque/carte PVC supérieure (*Figure 7*D).

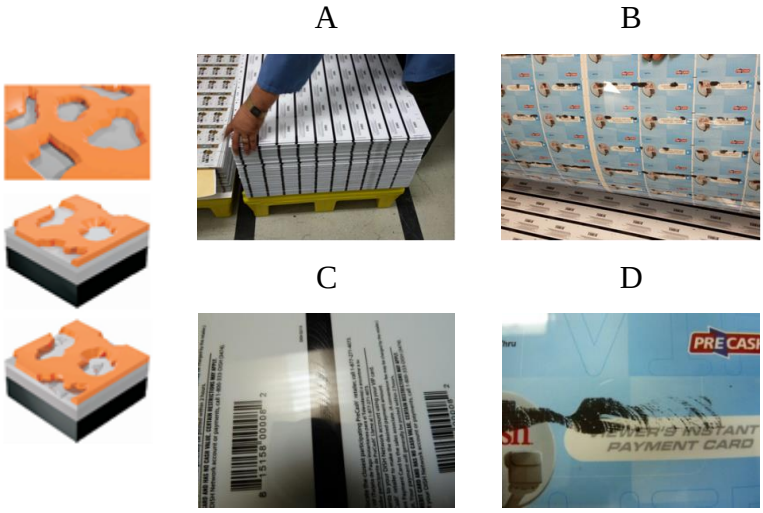



*Figure 7 : Schéma représentant une bande magnétique partiellement arrachée et clichés d'empilement de plaques PVC et arrachements.*

L'arrachement partiel de l'assemblage multicouche a principalement porté sur un type de bandes magnétiques : la bande magnétique pour application carte bancaire noire faisant l'objet de ce projet de recherche (*Figure 1*). Le phénomène n'a par ailleurs été constaté qu'après une évolution du produit. L'assemblage était initialement constitué de deux couches de protection (CP) d'environ 1,5 µm appliquées successivement. La suppression d'une des CP de l'assemblage a ensuite été effectuée pour des raisons économiques, c'est cet assemblage qui s'est révélé le plus enclin à s'arracher.

# 2 Problématique et plan de thèse

Le secteur d'activité des produits magnétiques étant un marché de niche concernant une technologie ancienne reposant sur le savoir-faire des entreprises du secteur, les données publiques disponibles (publications, brevets, …) sont relativement limitées et peu d'études décrivent les mécanismes réactionnels impliqués dans la réalisation des bandes magnétiques ou le lien entre le procédé de mise en œuvre et les propriétés finales de ces assemblages multicouches.

Le procédé de fabrication des bandes magnétiques pour carte bancaire, de la société Mµlann, a été mis au point il y'a plusieurs décennies et s'avère très complexe et exigeant. La formulation des préparations de la couche de cire, de la couche adhésive et de l'enduit ou du vernis est fonction du procédé d'application : du type de machine, de la méthode de séchage, des caractéristiques du support, de sa tenue dans le temps, de son aspect visuel… Il n'existe pas de formulation générale même pour un procédé donné. Les formulations reposent sur le savoir-faire de l'entreprise qui a su optimiser ces dernières et son procédé de mise en œuvre au fil du temps afin de s'adapter aux besoins du marché.

Cependant, ponctuellement, au cours de la production des cartes bancaires, différents défauts de la bande magnétique peuvent être observés. Les paramètres qui conditionnent l'apparition des défauts sont multiples et leurs rôles respectifs dans les phénomènes en jeu restent à déterminer : taux d'avancement des réactions, température de réaction, taux d'humidité, temps de séjours, compatibilité entre les différentes couches appliquées, épaisseur des couches…. La maîtrise de la formulation et du procédé industriel est indispensable pour la production de bandes magnétiques exemptes de défaut.

C'est dans ce contexte qu'un partenariat entre la société Mµlann, spécialisée dans la conception de produits à propriétés magnétiques, située à Avranches (France) et le laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique (LCMT) basé à Caen (France) a été mis en place. L'objectif de cette thèse est l'acquisition de connaissances théoriques relatives à la fabrication de cartes bancaires afin de comprendre le phénomène d'arrachement qui peut se produire suite à l'adhésion excessive qu'une bande magnétique peut développer avec un support PVC. La compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu, l'étude de l'impact des paramètres de

formulation et de mise en œuvre des différentes couches sur la structure et les propriétés de l'assemblage devrait permettre d'atteindre cet objectif.

Ce mémoire de thèse s'articule en 4 chapitres.

Nous dresserons un état de l'art dans le premier chapitre des connaissances issues de la littérature concernant la formation des réseaux polyuréthane (PU). La synthèse des matériaux polyuréthanes et leur cinétique de réaction seront présentés dans ce chapitre.

Après avoir détaillé l'étude préliminaire ayant conduit à l'établissement de cette étude et la stratégie que nous avons adoptée pour la mener, le second chapitre présentera les différents systèmes modèles utilisés dans nos études expérimentales ainsi que l'ensemble des matériaux utilisés au cours de ces travaux de recherche.

Le troisième chapitre concernera l'étude des réactions mises en jeu conditionnant directement la formation des réseaux PU au sein des différentes couches du système. L'impact de la formulation et des conditions dans lesquelles la réaction est conduite sur la cinétique de réaction sera également abordé.

Dans le quatrième et dernier chapitre, les connaissances alors apportées sur les systèmes réactifs étudiés seront corrélées avec le problème industriel, à savoir, l'arrachement partiel de l'assemblage multicouche. Les protocoles mis en place afin de reproduire les assemblages multicouches, les cartes PVC sur lesquelles les assemblages multicouches ont été encollés et l'arrachement à l'échelle du laboratoire seront décrits puis les différents résultats obtenus seront présentés et commentés. La fin de ce chapitre sera consacrée à une étude comparative entre différentes bandes magnétiques produites par la société Mμlann vis-à-vis du phénomène d'arrachement dans les conditions de reproduction à l'échelle du laboratoire. Les résultats obtenus feront alors l'objet d'une brève discussion.

# *Chapitre I*

# Etat de l'art

Ce chapitre présente les éléments de la bibliographie requis pour la réalisation et l'appréhension de ce projet de recherche. Ce dernier porte sur la compréhension du phénomène d'arrachement partiel de la bande magnétique. L'étude des mécanismes réactionnels intervenant au cours du procédé de mise en œuvre permettra d'approfondir l'identification des paramètres critiques gouvernant les propriétés finales de l'assemblage, potentiellement en lien avec le phénomène d'arrachement. Plus précisément, nous nous concentrons sur la synthèse de réseaux polyuréthanes, c'est-à-dire uniquement la formation des liants de la couche de protection et de la couche magnétique.

Ce chapitre bibliographique est divisé en deux parties.

La première partie est consacrée à la synthèse des réseaux polyuréthanes (PU). La formation des liaisons uréthane et les réactions secondaires susceptibles de survenir selon les conditions utilisées au cours de la synthèse (température, humidité…) seront décrites. Les notions élémentaires concernant les différents types de structures polymères ainsi que les propriétés associées à ces dernières seront abordées. Pour finir, la réaction de réticulation à l'origine de la formation des réseaux PU sera exposée.

La seconde partie de ce chapitre s'intéresse quant à elle à l'aspect cinétique de la formation des réseaux PU. Différents modèles cinétiques seront présentés ainsi que les principales techniques de suivi cinétique.

# I.1 La synthèse des réseaux polyuréthanes

## I.1.1 Les polyuréthanes

### I.1.1.1 Généralités

Le terme polymère vient du grec « polus » et « meros » qui signifient respectivement plusieurs et partie. Il s'agit d'une molécule constituée d'un motif de répétition lié par des liaisons covalentes. Ce motif de répétition est constitué d'un ou plusieurs monomères, du grec « monos » un seul et « meros » partie. Les macromolécules ainsi constituées possèdent une masse molaire relativement élevée (>10000 $g.mol^{-1}$) et interagissent entre elles par des liaisons faibles au sein du matériau polymère. Pour des masses molaires comprises entre 2000 et 10000 $g.mol^{-1}$, le terme oligomère sera employé, du grec « oligos » peu et « méros » partie. En règle générale un oligomère comporte entre deux et plusieurs dizaines de motifs de répétition [16] [17] [18]. Un polymère peut être obtenu à partir de réactions faisant intervenir d'autres polymères plus petits. Les polymères à l'origine de la structure du nouveau polymère seront alors appelés prépolymères.

Le terme polyuréthane (PU) désigne quant à lui un polymère comportant des groupements uréthane : -NH-C(=O)O- [16] [19] [20].

C'est en 1848, en France que Charles Adolphe Wurtz a découvert la réaction à l'origine de la fonction uréthane *Figure 8*. Cette réaction implique une fonction isocyanate et une fonction alcool [16] [21].

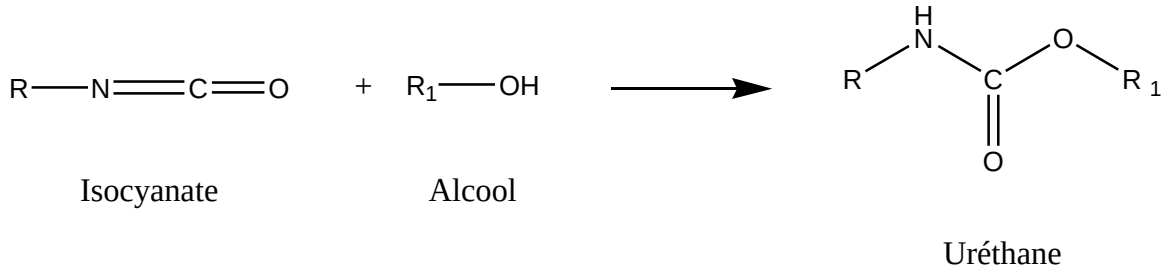



*Figure 8 : Formation de la liaison uréthane*

La synthèse de PU a quant à elle été découverte en 1937 par Otto Bayer en Allemagne [16] [21] [22] [23] [24] [25] [26] [27] [28] [29]. Otto Bayer et ses collaborateurs de la

I.G. FARBENINDUSTRIE entreprirent l'étude de la polymérisation des diisocyanates avec les diols et les diamines, en vue de fabriquer des fibres compétitives avec celles des polyamides, puis des matières plastiques en réponse au travail de Carothers pour la société Dupont. Ces fibres étaient notamment obtenues par réaction du 1,4-butanediol (BDO) avec le diisocyanate d'hexaméthylène (HDI). Les propriétés de ce nouveau polymère stimuleront son développement pour de nombreuses applications.

A l'instar de la fonction uréthane, un polyuréthane est obtenu par réaction de polyaddition entre des monomères présentant des fonctions isocyanate (au moins deux fonctions isocyanate par molécule : diisocyanates) et des monomères possédant des fonctions alcool (au moins deux fonctions alcool par molécule : diols) de la manière suivante (*Figure 9*) [16] [19] [20] [22] [23] [24] [25] [30] :

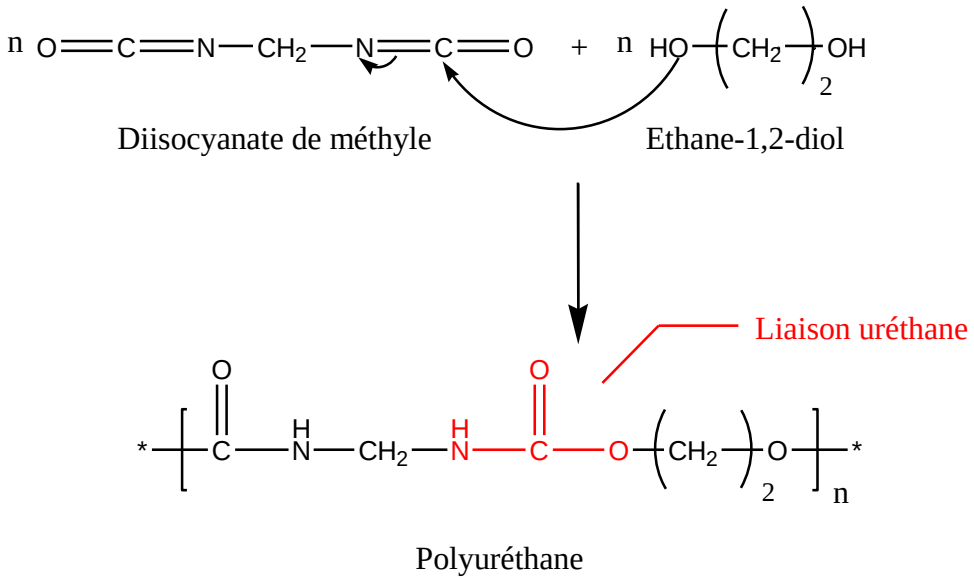



*Figure 9 : Schéma de synthèse d'un polyuréthane par polyaddition*

Avec le développement de la chimie des polyols et des isocyanates, il est possible de moduler les caractéristiques physico-chimiques et mécaniques des PU : dureté, perméabilité, résistance à l'usure, tenue thermique, élasticité… [23] [28] [31] Les formulations à base de PU continuent donc à se développer aujourd'hui ainsi que l'étendue de leurs applications : encres et vernis, revêtements, adhésifs, mastics, isolation thermique et phonique, literie…[16] [19] [20] [28] [32] Le terme "polyuréthane" désigne de nos jours une gamme de produits ou un secteur de l'industrie des matières plastiques plutôt qu'un polymère bien défini et unique, comme par exemple le polychlorure de vinyle ou le polystyrène.

### I.1.1.2 Mécanisme de la réaction entre un alcool et un isocyanate

#### *I.1.1.2.1 Mécanisme de la réaction entre un alcool et un isocyanate sans catalyseur*

La synthèse des groupements uréthane s'appuie principalement sur la chimie des fonctions isocyanate. Ce groupement possède deux formes mésomères représentées sur la *Figure 10* [16] [19] [22] [24] [33] [34].

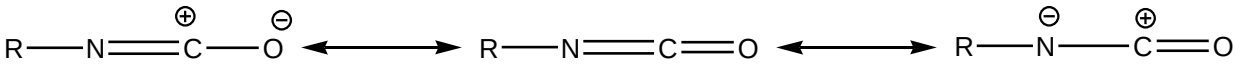


*Figure 10 : Formes mésomères d'un groupement isocyanate*

Le groupement isocyanate présente une double liaison N=C et une double liaison C=O fortement polarisées. Ces doubles liaisons lui confèrent une réactivité importante vis à vis de nombreux composés présentant un hydrogène labile tels que les alcools, les amines, les acides carboxyliques et l'eau [18] [35].

Plusieurs mécanismes sont décrits dans la littérature, dans le cas des réactions alcool-isocyanate. Ces derniers ne sont aujourd'hui pas encore clairement établis.

Baker et ses collaborateurs [36] [37] [38] [39] [40] ont mené une série d'études portant sur la réaction entre l'isocyanate de phényle et divers alcools, principalement du méthanol et de l'éthanol. Ces réactions sont réalisées en l'absence de catalyseur et dans deux solvants, le benzène et l'éther di-butylique pour des températures modérées (20 °C-30 °C). Les auteurs proposent le mécanisme présenté sur la *Figure 11*. Dans un premier temps, le carbone électrophile de la fonction isocyanate subit l'attaque nucléophile d'un alcool. Cette attaque conduit à deux formes mésomères. Dans un second temps, un complexe intermédiaire est formé par l'établissement de liaisons hydrogène avec un autre groupe alcool. Il s'ensuit un échange de proton conduisant à la formation du groupement uréthane. Il est à noter que le produit obtenu est identique quelle que soit la forme mésomère de départ

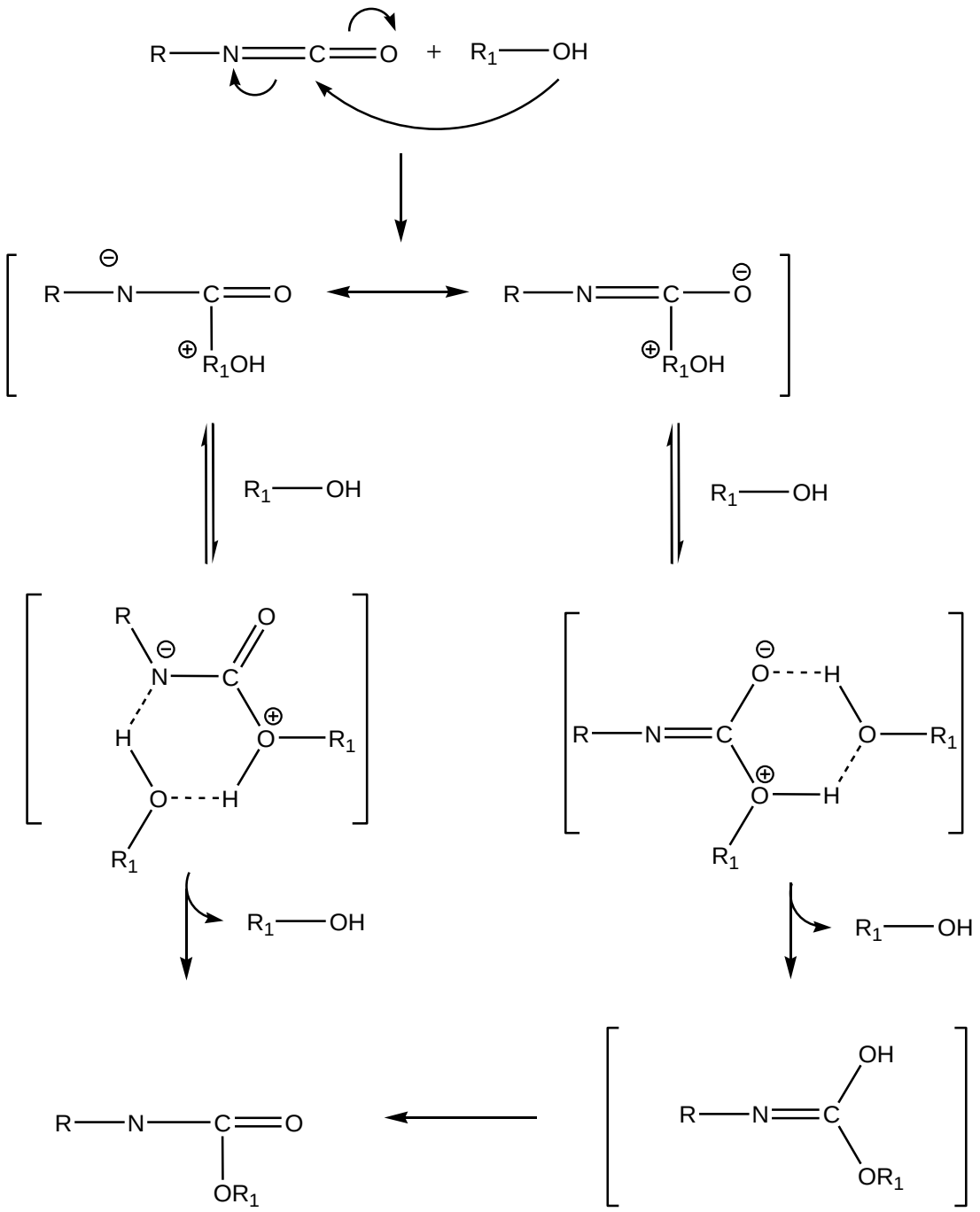



*Figure 11 : Mécanisme réactionnel d'un donneur de proton avec un groupement isocyanate*

Par la suite, Dyer et al. [41] ont confirmé ce mécanisme dans le cadre de leurs études sur la réaction non catalysée entre le n-butanol et l'isocyanate de phényle dans du xylène à 15, 25 et 35 °C.

Chern et al. [42] ont également appuyé cette hypothèse au cours de leurs recherches portant sur le développement d'un modèle mécanistique afin de décrire la réaction des systèmes polyuréthane réticulés.

Sivakamasundari et Ganesan [43] quant à eux ont contredit cette hypothèse d'autocatalyse par l'alcool. Ils travaillent sur les réactions entre plusieurs alcools (méthanol, éthanol, n-propanol, n-butanol, alcool allylique et méthoxyéthanol) et l'isocyanate de phényle dans du benzène à 20, 30 et 40 °C sans catalyseur. Les résultats que ces auteurs présentent montrent que pour des concentrations en alcool plus élevées, l'énergie d'activation de la réaction n'est pas forcément plus faible. Par ailleurs, l'augmentation du rapport de la concentration en alcool sur celle des isocyanates n'augmente pas la vitesse de réaction de manière significative. Ce qui tend à prouver que le postulat d'une autocatalyse par une seconde fonction alcool n'est pas viable, même si elle ne peut pas être totalement ignorée. Les auteurs émettent alors l'existence possible de complexes alcool-alcool qui réagiraient avec l'isocyanate en formant le complexe présenté *Figure 12*.

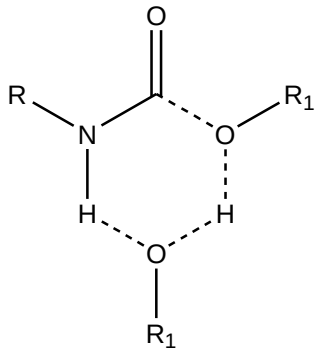



*Figure 12 : Complexe entre un dimère d'alcool et un isocyanate [43]*

D'après ces mêmes auteurs la meilleure approche consisterait à traiter cette réaction comme une réaction entre dipôles (*Figure 13*).

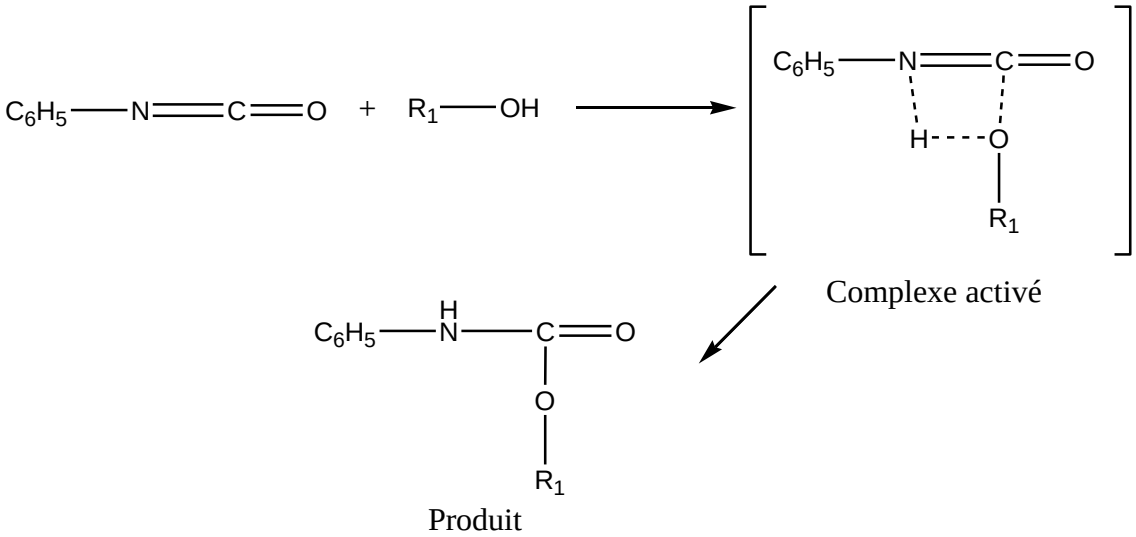



*Figure 13 : Mécanisme réactionnel dipôle-dipôle [43]*

Les énergies d'activation plus élevées pour l'alcool allylique et le méthoxyéthanol (+ 8.38 $kJ.mol^{-1}$) par rapport à celles des autres alcools étudiés confortent cette hypothèse. En effet, les groupements allyle et méthoxy sont des groupements électroattractifs qui vont réduire la densité électronique de l'atome d'oxygène. Celui-ci est alors moins enclin à réagir sur le carbone électropositif de l'isocyanate. De plus, les auteurs mettent en évidence l'absence de réaction après 6 h entre l'éthanol bromo- ou chloro- substitué et l'isocyanate de phényle. Par ailleurs, il s'avère que l'utilisation d'un solvant plus polaire comme le chlorobenzène tend à accélérer la réaction.

Raspoet et Nguyen [44] ont confirmé l'hypothèse de l'association entre alcools avancée par Sivakamasundari et al. [43] et ont complèté ces résultats à partir d'expériences faisant intervenir le propan-2-ol et le cyclohexanol avec l'isocyanate de phényle à 25 °C et la modélisation de la réaction entre l'isocyanate et le méthanol sans catalyseur dans un solvant aprotique. Ils montrent alors que deux ou trois molécules de méthanol sont impliquées dans la synthèse du groupement uréthane. Ils ajoutent que la réaction avec les trimères devient dominante pour des concentrations en alcool élevées et que l'addition nucléophile se produit de manière préférentielle sur la liaison N=C de l'isocyanate plutôt que sur la liaison C=O sans être influencée par le solvant utilisé.

Ephraim et al. [45] ont quant à eux étudié la réaction de l'isocyanate de phényle avec divers alcools : butanol, propan-2-ol, 2-méthoxyéthanol et éthylène glycol dans le benzène et l'éther di-butylique à 20 °C. Le mécanisme qu'ils proposent repose sur l'intervention d'un ou plusieurs des complexes suivants : (1) un complexe alcool-alcool, (2) un complexe alcool-uréthane et (3) un complexe solvant-alcool, qui réagissent ensuite avec l'isocyanate. Ces auteurs évoquent également l'effet du solvant sur le mécanisme de synthèse, ainsi ils rapportent que la réaction de synthèse des groupements uréthane avec la formation des complexes (1) et (2) prédomine dans des solvants aprotiques, alors que la présence des complexes (2) et (3) prédomine dans les solvants protiques.

En se basant sur les propositions précédentes, c'est-à-dire sur la formation de complexes alcool-uréthane et alcool-solvant, Chang et Chen [46] ont proposé quant à eux un mécanisme dit de « la paire d'ions » pour expliquer la formation du groupement uréthane. Selon eux, l'alcool forme initialement une liaison hydrogène avec l'isocyanate. Les espèces non associées alcool et solvant aprotique (y compris l'amine) solvatent alors l'hydrogène actif dans le

complexe pour former une paire d'ions facilitant la formation de l'uréthane (*Figure 14*). Le pouvoir de solvatation dépend des valeurs de la constante diélectrique du solvant et de l'alcool. Ce qui leur permet de clarifier certains points, comme l'absence de lien apparent entre la vitesse de réaction et la concentration en fonction alcool. Ce postulat repose sur l'étude de la réaction entre l'isocyanate de phényle et différents alcools avec ou sans catalyseur externe (y compris les amines tertiaires) pour des températures modérées (10-40 °C) dans le toluène. Les différents alcools étudiés sont le méthanol, le propanol, le butanol, le 1-pentanol et 1-dodécanol.

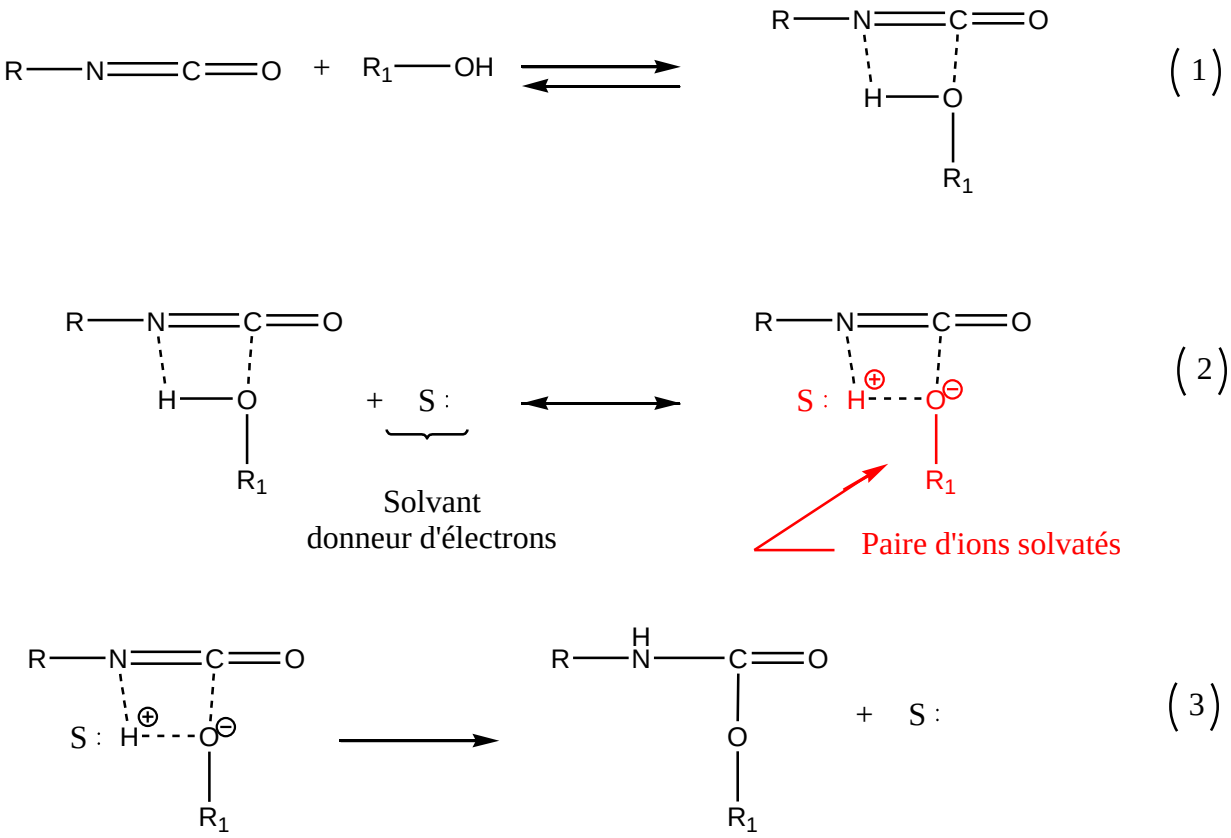



*Figure 14 : Mécanisme réactionnel proposé par Chang et Chen [46]*

Plus la constante diélectrique du solvant donneur d'électrons est élevée, plus l'espèce de droite de l'équation (2) *Figure 14* sera favorisé. Il est à noter que les étapes (1) et (2) ne sont pas à l'équilibre dans ce mécanisme.

Plus récemment, Gao, Gu et Bai [47] se sont appuyés sur un mécanisme faisant intervenir l'association de groupements alcool entre eux pour décrire la réaction diisocyanate de toluène-propanol au cours de leur étude. Cette étude est consacrée à l'effet des concentrations en groupes isocyanate et en groupes hydroxyle sur les vitesses de réaction. Leurs

résultats montrent que la vitesse est indépendante de la concentration en isocyanate, alors que la concentration et la nature des groupes hydroxyle impactent cette dernière. La vitesse de réaction tend à augmenter avec la concentration en groupes hydroxyle. D'après les auteurs, les molécules de n-propanol s'associent principalement sous forme de dimère et de trimère avant de réagir avec l'isocyanate pour former l'uréthane, alors que l'isopropanol s'associe uniquement en dimère en raison de la gêne stérique induite par les groupements méthyle (*Figure 15*). La constante de vitesse de la réaction entre le toluène diisocyanate et le n-propanol est linéairement proportionnelle à la concentration en OH pour des concentrations relativement faibles, où le dimère d'alcool associé est prédominant. Lorsque la concentration en OH est supérieure à 2 mol.L$^{-1}$, la constante de vitesse augmente de façon exponentielle, en raison de l'implication des dimères et des trimères de l'alcool associé avec un degré d'association moyen en nombre de 2,288. Pour l'iso-propanol qui ne peut s'associer qu'en tant que dimère, la constante de vitesse croît linéairement avec la concentration OH. D'après les auteurs, le modèle mécanistique tenant compte de l'association des groupements alcool entre eux, semble le plus adapté pour la description de système dont la concentration en groupement hydroxyle est supérieure à 2 mol.L$^{-1}$.

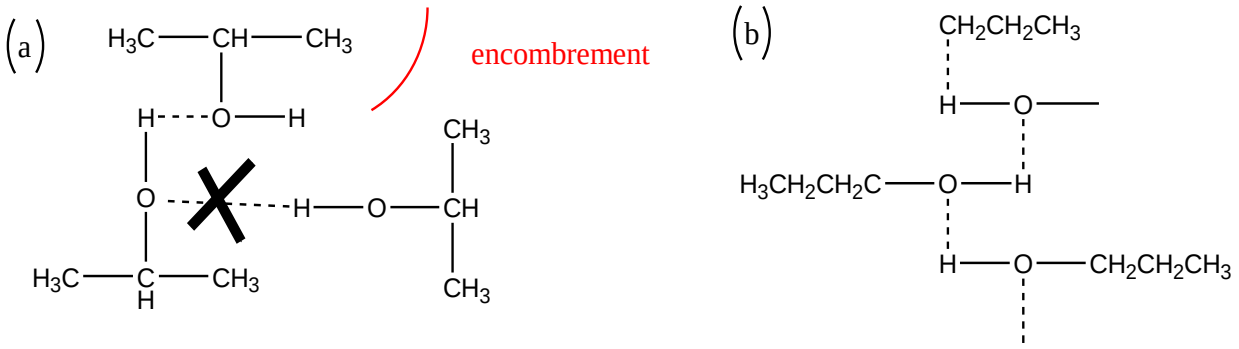


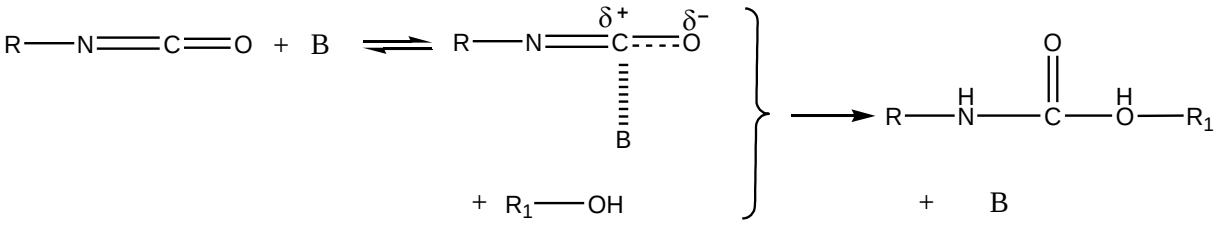

*Figure 15 : Schéma de l'association intramoléculaire de a) l'iso-propanol et b) le n-propanol [47]*

### *I.1.1.2.2 Mécanisme de la réaction entre un alcool et un isocyanate avec catalyseur*

Comme nous l'avons vu précédemment la formation de la fonction uréthane repose sur une attaque nucléophile de l'alcool sur l'isocyanate. Cette réaction débute par la réaction entre le carbone au caractère électrophile du groupement isocyanate et l'oxygène au caractère nucléophile d'un groupement alcool. Ainsi, plus les charges partielles des centres réactifs seront

élevées, plus la réaction devrait être rapide. La réaction alcool-isocyanate peut donc être catalysée par deux types de catalyseurs les bases ou les acides de Lewis [22] [48] [49] [50] [51] [52] [53]. Les acides et bases de Lewis peuvent augmenter respectivement les propriétés électrophiles des isocyanates et les propriétés nucléophiles de l'alcool. Ces deux catalyseurs peuvent d'ailleurs être utilisés simultanément [54] [55].

Baker et al. [36] [37] [38] [39] [40] ont été les premiers à constater qu'une base pouvait catalyser les réactions isocyanate-alcool lors de leurs travaux portant sur les réactions entre l'isocyanate de phényle et différents alcools. Le premier mécanisme proposé est présenté *Figure 16*. Ce mécanisme rejoint le mécanisme réactionnel que ces auteurs ont proposé pour la réaction alcool-isocyanate suite à cette même série de travaux (*voir paragraphe I.1.1.2.1 Mécanisme de la réaction entre un alcool et un isocyanate sans catalyseur*). Dans ce mécanisme, un alcool joue le rôle d'une base en favorisant la réaction de formation de l'uréthane par l'attaque d'un second groupe alcool. Ces auteurs proposeront un second mécanisme pour la catalyse basique, présenté sur la *Figure 17*.



Avec B = alcool

*Figure 16 : Premier mécanisme de catalyse de la réaction alcool-isocyanate par une base selon Baker et al. [36] [37] [38] [39] [40]*

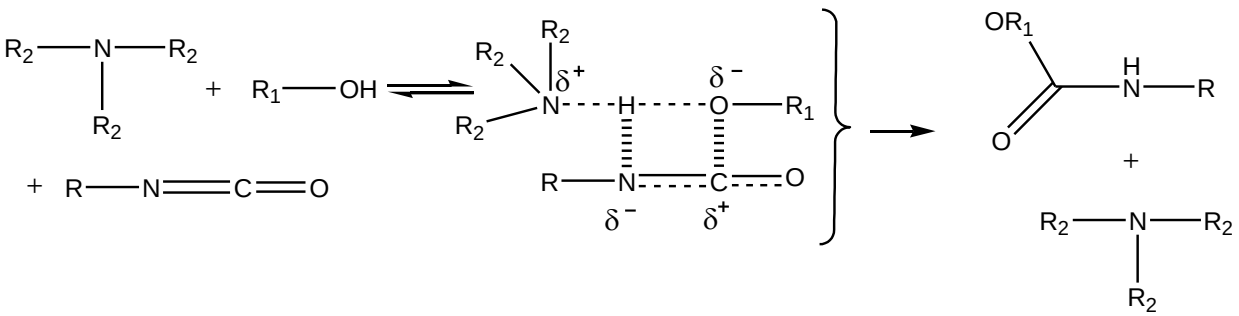


*Figure 17 : Deuxième mécanisme de catalyse de la réaction alcool-isocyanate par une base selon Baker et al. [36] [37] [38] [39] [40]*

Contrairement au premier mécanisme suggéré, la base n'agit pas ici sur le carbone de la fonction isocyanate pour activer cette dernière mais sur l'hydrogène de la fonction alcool. Ainsi, dans un premier temps, l'amine active la fonction alcool en rendant le proton plus labile, puis la réaction avec l'isocyanate a lieu. Les bases de Lewis, comme les amines, renforcent ici le caractère nucléophile de l'alcool. Ce mécanisme est établi dans le cas des phénols, des thiophénols et des mercaptans, qui sont plus acides que de simples alcools [56].

Depuis, les complexes entre isocyanates, alcools et catalyseurs basiques ont été observés par plusieurs auteurs. Le premier mécanisme est généralement mis en avant en raison de l'importance de la gène stérique des amines tertiaires. De plus, il est connu que les amines tertiaires favorisent la trimérisation des isocyanates qui impliquent un complexe amine-isocyanate.

Ainsi, Iwakura, Okada et Yamashiro [49] ont validé le premier mécanisme au cours de leurs études consacrées aux réactions entre l'isocyanate de phényle, le tétraméthylène glycol et l'hexaméthylène glycol catalysées par la triéthylamine dans le dioxane à 25 et 35 °C.

Une publication de Bacaloglu et Cotarca [56] confirme également le premier mécanisme. Les auteurs s'appuient cette fois, sur la réaction entre le n-butanol et l'isocyanate de phényle à 32 °C dans le tétrachlorométhane ($CCl_4$) en utilisant différentes amines tertiaires. Ils rapportent dans ces travaux que l'encombrement stérique exclut le simple rôle de base, le catalyseur jouant, selon eux, le rôle de nucléophile en attaquant le carbone électrophile de la fonction isocyanate.

Flynn et Nenortas [57] ont étudié la cinétique de réaction de l'isocyanate de phényle avec le 2-éthylhexanol, méthanol et méthoxyde de deutérium en présence de catalyseurs aminés dans le benzène à 26-27 °C. Les études sur les composés deutérés indiquent que la possibilité de complexation avec l'hydrogène de l'alcool semble peu probable, ce qui appuie à nouveau le premier mécanisme. Les auteurs ont découvert, par ailleurs, que l'heptaméthylisobiguanide a une activité catalytique supérieure à celle des autres amines en raison de sa basicité. Ils mettent ainsi en évidence que la basicité de l'amine dans le complexe amine-isocyanate augmente la participation du complexe aux réactions.

Farkas et Strohm [58] ont étudié quant à eux la cinétique de réaction de l'isocyanate de phényle avec le phénol en utilisant la triéthylamine ou la triéthylène diamine comme catalyseurs. Ces derniers ont constaté que le solvant affectait la basicité, et soutiennent le second mécanisme de formation des groupements uréthane par catalyse basique, à savoir, celui impliquant un complexe amine-phénol.

Dans le cadre des réactions entre alcools et isocyanates, les fonctions alcool aussi bien que les fonctions uréthane formées sont susceptibles d'agir comme des bases de Lewis, entrainant une autocatalyse de la réaction en suivant le second mécanisme. Cet effet, apparaît généralement en fin de réaction, c'est à dire lorsque la concentration des uréthanes devient importante [36] [50] [59]. Plus généralement, tout composé accepteur d'hydrogène présent dans le milieu peut ainsi activer la fonction alcool. C'est ce qu'a montré Ephraim [45] en s'intéressant à la cinétique de réaction de l'isocyanate de phényle avec du méthanol dans des solvants dont la polarité et la capacité à former des liaisons hydrogène étaient différentes.

La force catalytique des bases sera donc fonction de leur disponibilité pour la complexation et sera par conséquent affectée par la gêne stérique liée aux différents substituants présents sur cette base ou les différents réactifs. Mais elle sera également fonction de la basicité de la base [48] [56] [60]. Il est à noter que les amines tertiaires ressortent comme les catalyseurs basiques les plus utilisés [49] [48] [54] [56].

Les acides de Lewis qui catalysent la réaction alcool-isocyanate sont très souvent des composés organométalliques de Cr(III), Fe(III), Ni(III), Zn(II) et de Sn(IV). Le dilaurate de dibutylétain (DBTDL) étant le plus souvent utilisé car dans la plupart des cas plus efficace [53] [59] [60].

Ainsi, Wissman et al. [51], ont mis en évidence au cours de leurs travaux l'accélération de la vitesse de réaction en utilisant le DBTDL comme catalyseur par rapport aux réactions non catalysées. La vitesse est alors au minimum multipliée par deux. Ces résultats sont obtenus dans le cadre des réactions entre les polyéther-polyols : Polypropylène glycol (PPG) adduit de : pentaérythritol, triméthylolpropane, propylène glycol, glycérol, et un copolymère poly(oxyde d'éthylène-*b*-oxyde de propylène-*b*-oxyde d'éthylène) (Pluronic L61) et le diisocyanate de toluène (TDI) à 40, 50 et 60 °C.

Les travaux de Lima et al. [53] présentent quant à eux une étude comparative entre des systèmes catalytiques alternatifs, des complexes métal-β-dicétone (fer, cuivre, chrome et étain) et le DBTDL. Cette étude se situe dans le cadre de la synthèse de polyuréthanes obtenus à partir de réactions entre PPG/diéthylène glycol et poly(1,6-hexanediol adipate) et le diisocyanate d'isophorone (IPDI). Les auteurs indiquent que le DBTDL s'est révélé plus efficace que les complexes métal-β-dicétone, dans le cas d'un excès de polyol.

Les catalyseurs métalliques électrophiles sont susceptibles d'être complexés par les doublets non liants présents sur les atomes d'oxygène et d'azote des fonctions isocyanate. Ceci entraine alors la délocalisation de la charge partielle portée par le carbone (*Figure 18*). Le caractère électrophile de la fonction isocyanate est alors renforcé [59]. Ainsi, le métal choisi, son degré d'oxydation et ses groupements influencent fortement l'activité du catalyseur.

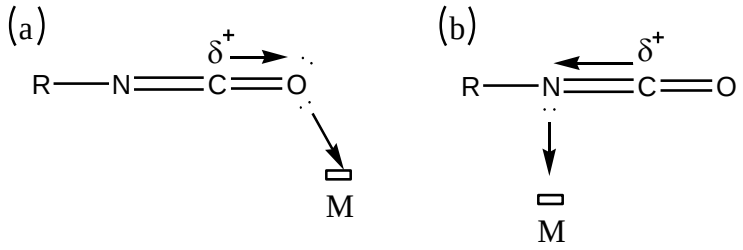



*Figure 18 : Appauvrissement du carbone en électrons : Interactions métal–isocyanate grâce aux doublets non liants a) de l'oxygène et b) de l'azote : diminution de la densité électronique autour du carbone pour le rendre plus électrophile*

Le mécanisme d'action des catalyseurs le plus fréquemment admis est la formation d'un complexe entre le catalyseur, l'isocyanate et la fonction alcool. Ce mécanisme est présenté sur la *Figure 19* [59].

Ce mécanisme repose sur l'activation de l'isocyanate grâce au caractère acide de Lewis du catalyseur suivi de la réaction avec les alcools associés. Il est à noter que certains groupements du catalyseur sont également susceptibles d'interagir avec l'hydrogène d'un groupement alcool augmentant alors la nucléophilie de ce dernier et du second groupement alcool qui lui est associé. L'attaque nucléophile sur l'isocyanate par ces derniers sera alors plus rapide (*Figure 20*).

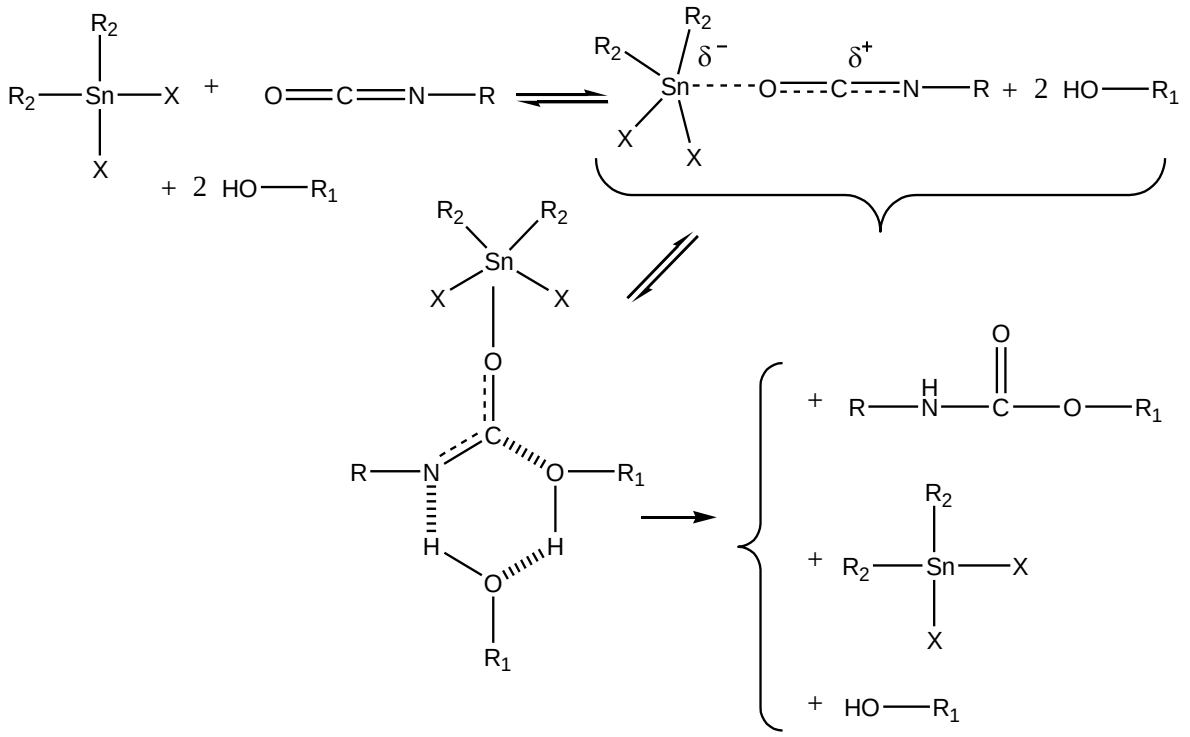


*Figure 19 : Mécanisme d'action des catalyseurs métalliques le plus fréquemment admis pour la réaction alcool-isocyanate*

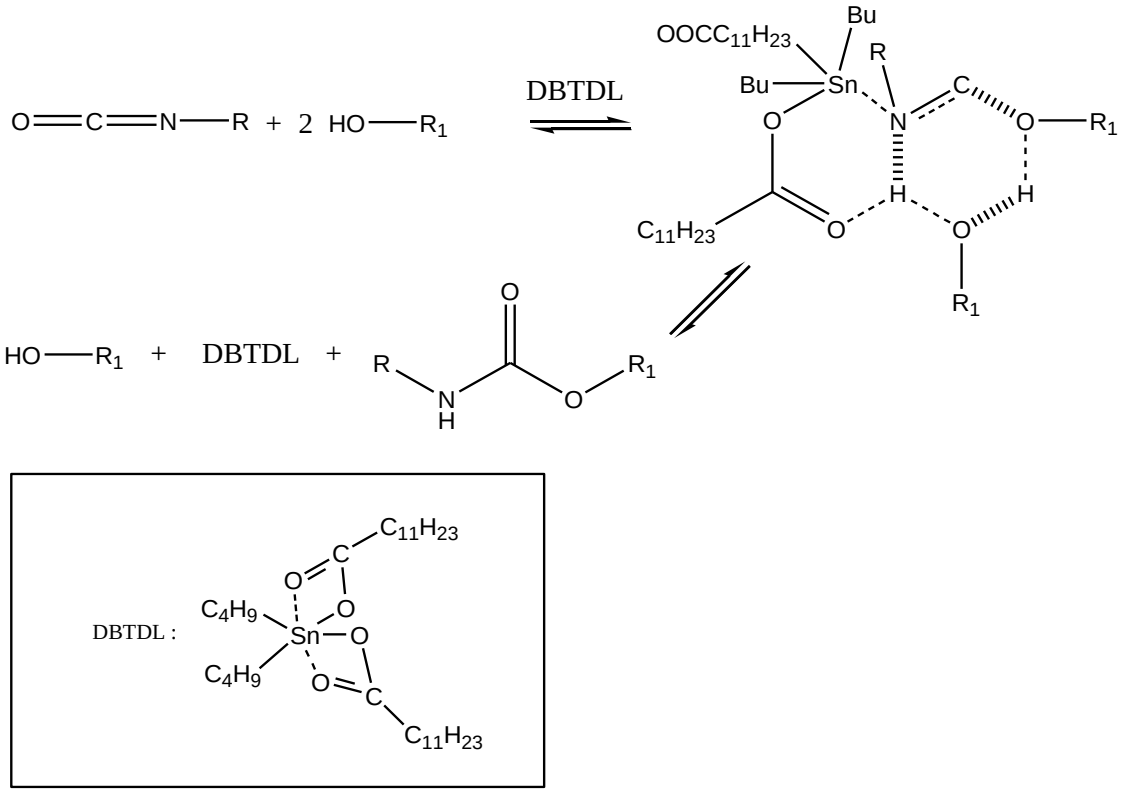



*Figure 20 : Catalyse de la réaction par le DBTDL de la réaction alcool-isocyanate selon un mécanisme de type acide de Lewis [59] avec activation par un ligand carbonyle d'un groupement alcool*

Cependant d'autres mécanismes sont proposés (*Figure 21*) comme celui passant par l'insertion du catalyseur par échange de ligand [59]. Ce mécanisme est proposé pour la première fois par Bloodworth et Davies [61]. Ces auteurs observent dans un premier temps la forte réactivité entre l'isocyanate de phényle et des alcoolates de trialkyl-étain conduisant à un stannocarbamate. Ils étudient ensuite la réaction entre un alcool et ce stannocarbamate et constatent la rapidité de cette dernière. Finalement, ils montrent que la vitesse de formation du stannocarbamate ou de l'uréthane à partir du stannocarbamate et d'un alcool est plus élevée que celle d'un uréthane par réaction entre alcool et isocyanate, en présence d'un dicarboxylate de dialkylétain. La cinétique de réaction étant limitée par celle de la formation de l'alcoolate d'étain, ceci les amène à penser que l'intermédiaire réactionnel est le stannocarbamate.

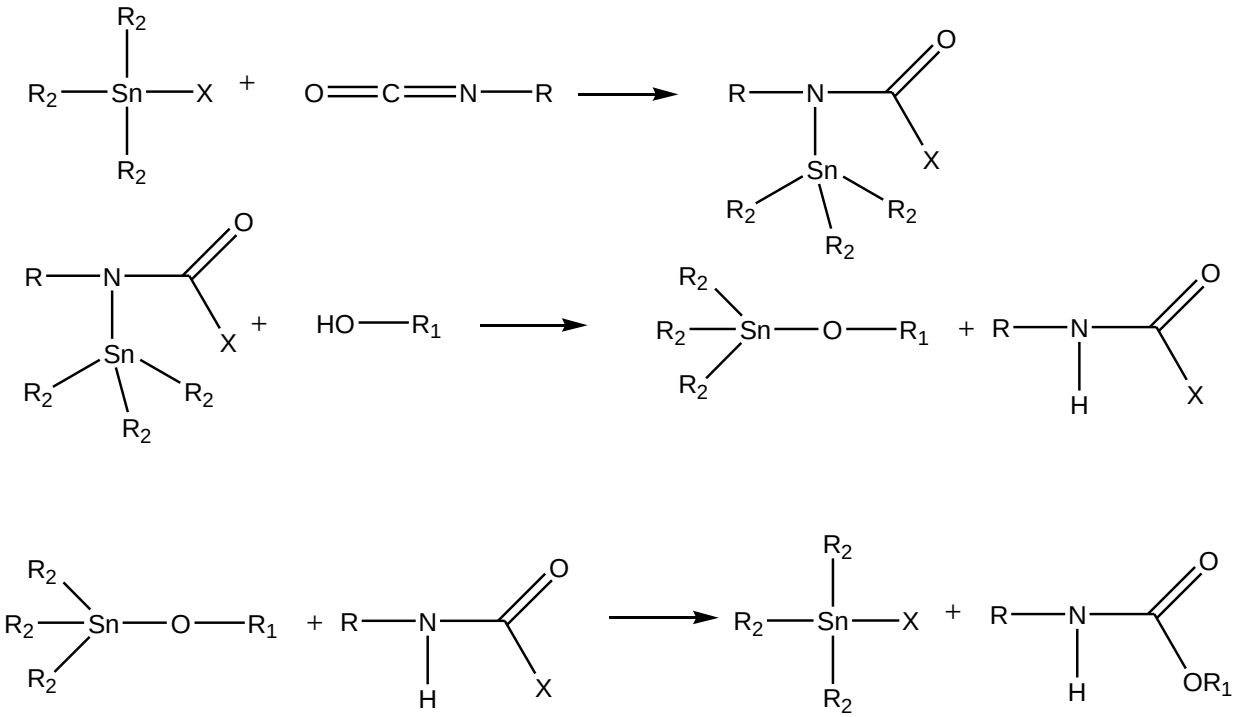



*Figure 21 : Mécanisme de formation d'uréthane par insertion du catalyseur*

Houghton et Mulvaney [62] [63] ont confirmé ce mécanisme d'insertion au cours de leur étude de la catalyse de la réaction entre l'isocyanate de phényle et le butanol (BuOH) dans $CCl_4$ par du DBTDL et du 1,3-dilauryl-1,1,3,3-tétrabutyldistannoxane, le distannoxane correspondant. Les auteurs mettent dans un premier temps en évidence que ces catalyseurs se trouvent préférentiellement sous forme de dimères puis observent l'alcoolyse d'un groupement carboxylate conduisant à un monoalcoolate d'étain. Ceci leur a permis de confirmer qu'il s'agissait de l'espèce réactive. Cette dernière est en équilibre avec le dicarboxylate d'étain, mais

l'association de deux monoalcoolates sous forme de dimère permet de stabiliser ces composés. L'insertion de l'isocyanate dans une liaison étain-alcoolate conduit alors à la formation du stannocarbamate, comme décrit précédemment. L'alcool en présence dans le milieu va ensuite se complexer à ce dernier et par échange de proton permettre la formation de l'uréthane et la régénération des alcoolates d'étain (*Figure 22*).

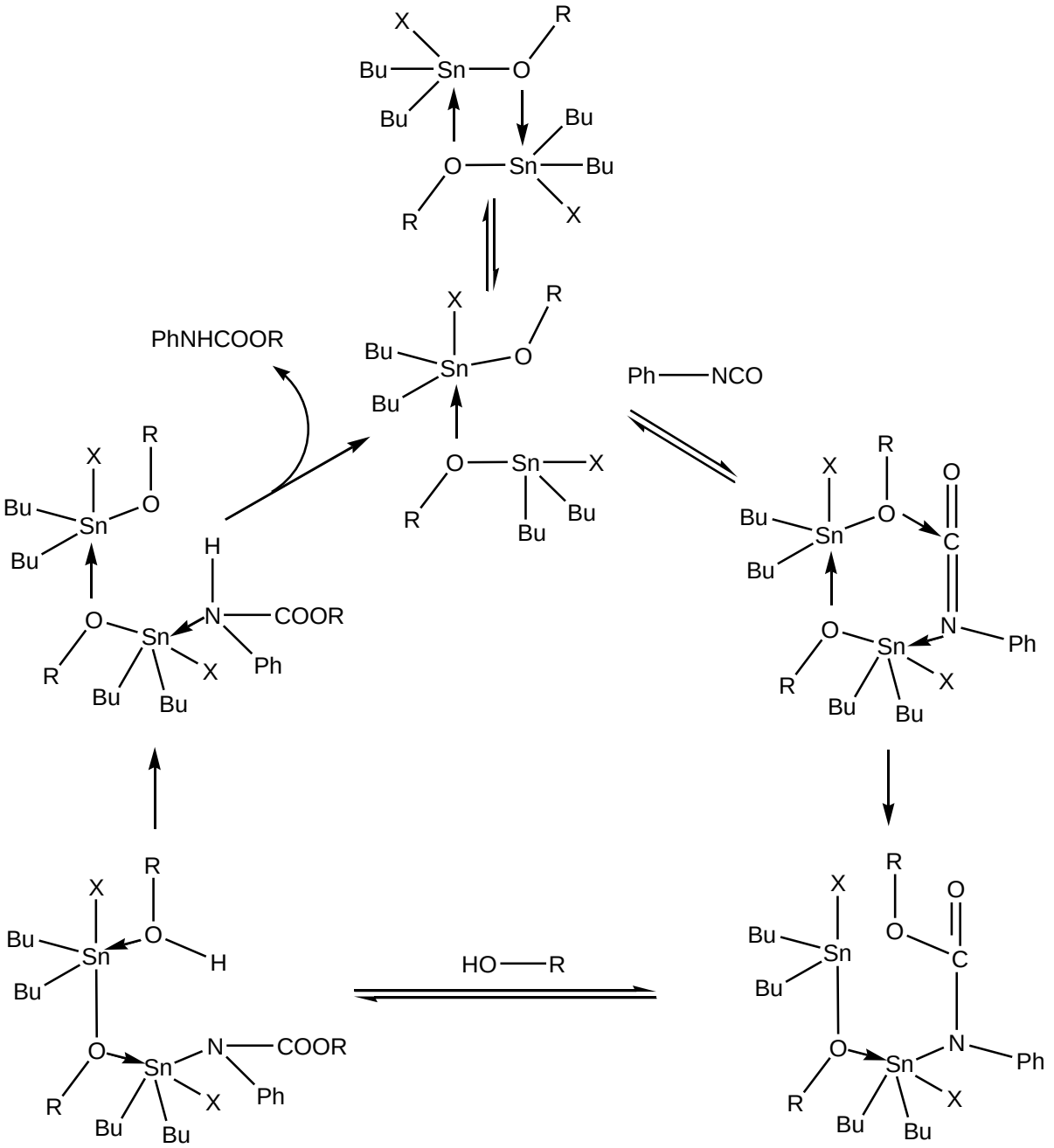
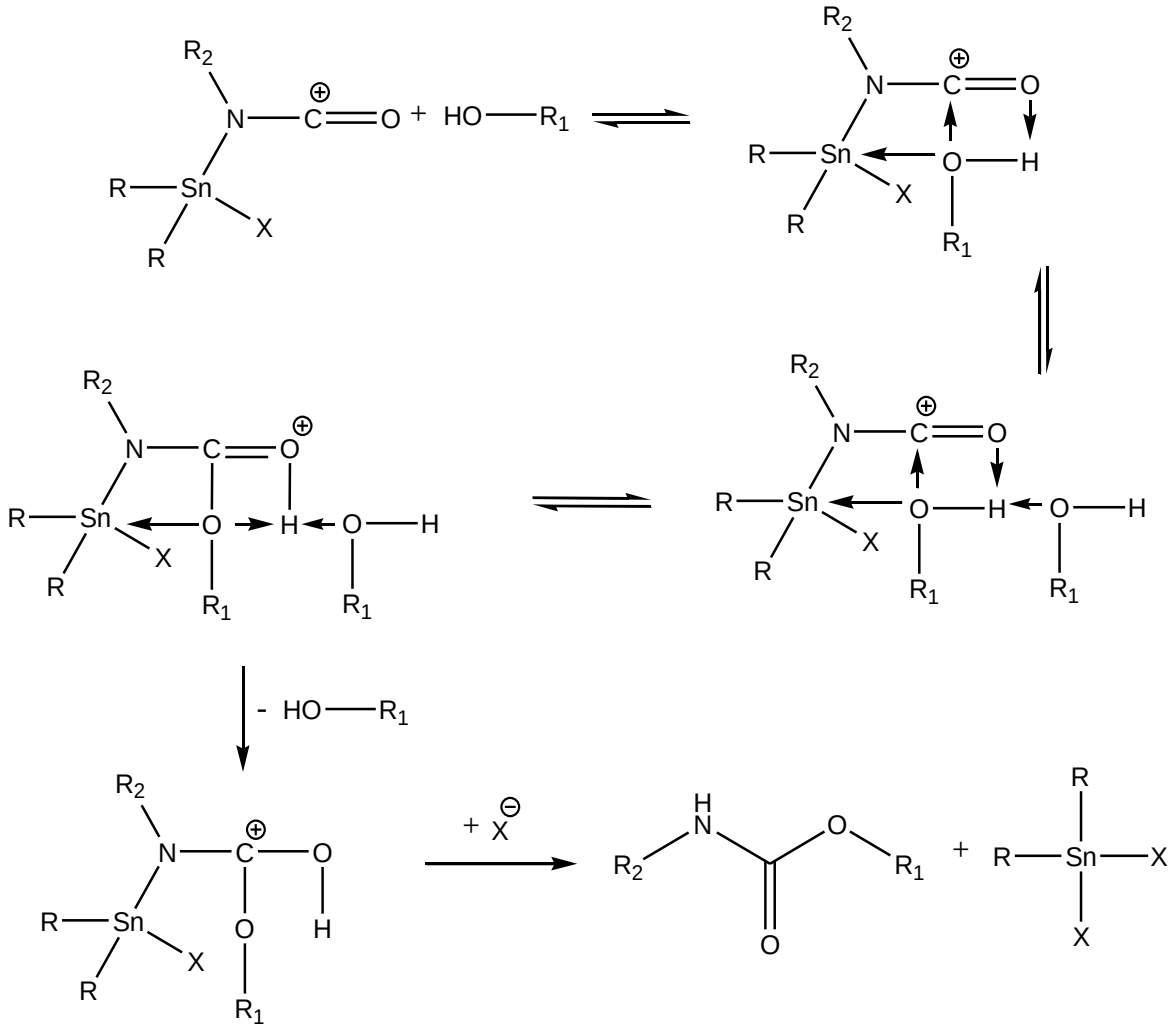



*Figure 22 : Mécanisme d'insertion du catalyseur pour la formation d'uréthane compléter par Houghton et Mulvaney [62] [63]*

D'autre part un mécanisme reposant sur l'échange d'un groupement du catalyseur avec l'isocyanate ou l'alcool a été envisagé. Ce dernier est proposé par Luo et al. [50] suite aux résultats qu'ils obtiennent en spectroscopie RMN. Leur étude concerne les mécanismes de la réaction catalysée par le DBTDL et le TPB (triphényl bismuth), entre un polyisocyanate (le grade N100) et un polyéther polyol (THF/EO co-polyéther) dans $CCl_4$. L'exemple de l'échange avec une fonction isocyanate est présenté sur la *Figure 23*.




X=$C_{11}H_{23}COO$

R=$C_4H_9$

*Figure 23 : Exemple de la catalyse par le DBTDL par échange de groupement avec l'isocyanate*

La réaction débute par l'échange de groupement du DBTDL avec l'isocyanate. Le complexe obtenu réagit ensuite avec deux molécules d'alcool conduisant ainsi à la formation de la liaison uréthane après échange de proton et à la régénération du catalyseur.

D'une manière générale les mécanismes réactionnels de formation d'uréthane par la réaction entre alcool et isocyanate ne semblent pas clairement élucidés. De nombreuses propositions ont été faites, se contredisant parfois, et un grand nombre de complexes intermédiaires ont été envisagés. Cependant ces mécanismes semblent dépendre des conditions opératoires (structures des réactifs, catalyseurs, solvants …) [64]. Les catalyseurs les plus souvent employés dans la synthèse d'uréthane sont les amines et les organoétains, mais la plupart des acides et bases de Lewis sont susceptibles d'accélérer la formation de liaisons uréthane. Celle-ci peut également être limitée par de nombreuses possibilités de réactions secondaires.

## I.1.2 Réactions secondaires

Au cours de la synthèse des PU, la forte réactivité de la fonction isocyanate peut induire des réactions secondaires si tous les paramètres ne sont pas parfaitement maitrisés (température, présence et nature du catalyseur, structure des réactifs) [34] [65]. Ces réactions secondaires ont un impact sur la structure du matériau final et influencent donc directement ses propriétés physico-chimiques [66] [67].

### I.1.2.1 Réaction isocyanate-eau

La réaction entre l'isocyanate et l'eau est bien connue et a été étudiée par de nombreux auteurs. Cette réaction conduit à la formation d'un acide carbamique. Ce dernier étant instable, se décompose pour former l'amine correspondante en libérant du dioxyde de carbone ($CO_2$) [26]. La production de dioxyde de carbone peut alors engendrer la formation de bulles. C'est cette réaction qui est employée dans l'industrie pour la formation de mousses polyuréthanes. Le $CO_2$ joue alors le rôle d'agent d'expansion généré in situ [28] [50] [67]. L'amine formée au cours de la réaction peut quant à elle réagir avec un autre groupement isocyanate pour former une fonction urée disubstituée. L'urée disubstituée pourra à son tour réagir avec une autre fonction isocyanate et conduire à la formation d'un biuret substitué (*Figure 24*) [16] [23] [11] [22] [19] [67] [68].

De par leur caractère nucléophile plus marqué, les amines sont beaucoup plus réactives que les alcools. Sans catalyseur et en solution, la vitesse de réaction est mille fois supérieure à celle ayant lien avec le groupement hydroxyle correspondant. Les amines les plus basiques sont en général les plus réactives, à condition que leur encombrement stérique ne soit pas excessif [16].

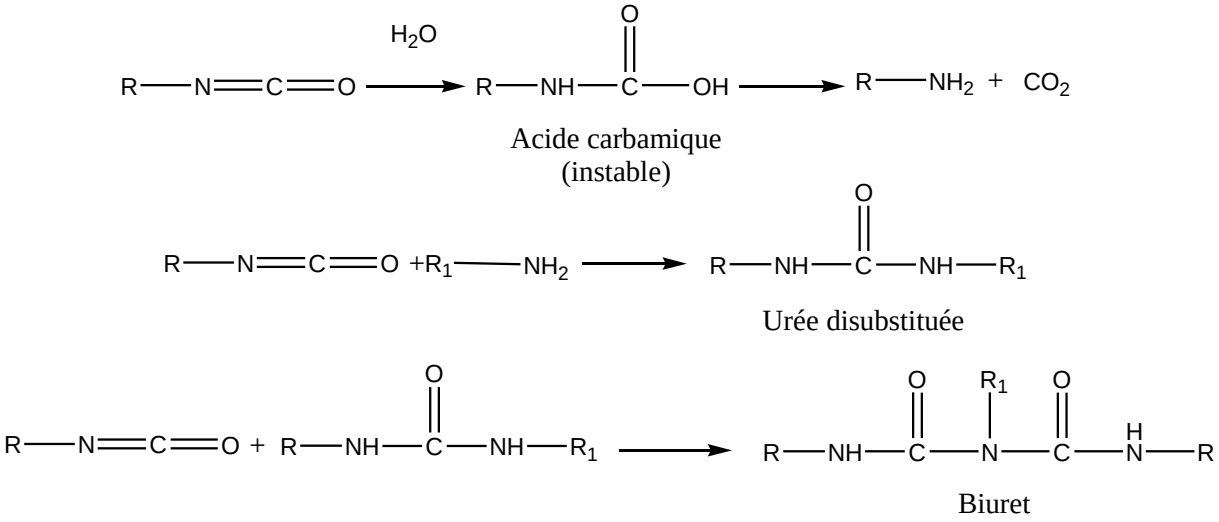



*Figure 24 : Schéma réactionnel entre une molécule d'eau et un groupement isocyanate*

Une étude menée par Ampex corporation [69] sur la stœchiométrie et la cinétique de réaction d'une formulation typique d'une couche de bande magnétique leur a permis de mettre en évidence l'importance des réactions secondaires avec l'eau. D'après cette étude, la réaction entre les isocyanates et l'eau serait même la réaction dominante de leur système à savoir un mélange de prépolymères hydroxylés et le triméthylolpropane-diisocyanate de toluène (TDI/TMP). Cette conclusion s'appuie notamment sur une analyse comparative des propriétés mécaniques du matériau obtenu avec et sans la présence des groupements OH des prépolymères. L'élimination des groupements OH n'affecte pas les propriétés mécaniques du matériau final. Les auteurs attribuent ces résultats à la masse molaire relativement élevée des réactifs, qui réduit leur mobilité, ainsi qu'à leur faible fonctionnalité OH.

La présence de traces d'eau au cours de la réaction de synthèse des polyuréthanes est donc susceptible d'engendrer la consommation d'une partie des fonctions isocyanate initialement introduites dans le milieu pour former des urées disubstituées ou biurets.

L'influence sur les réactions en présence d'humidité de l'utilisation de catalyseur au cours des réactions alcool-isocyanate a également été étudiée par différents auteurs.

Ainsi, Bacaloglu et Cotarca [70] ont montré que l'utilisation du DBTDL limite les réactions secondaires notamment entre l'isocyanate et l'eau contrairement aux amines. Ces résultats ont été obtenus dans le cas de la réaction entre l'isocyanate de phényle et différents alcools à 32 °C dans $CCl_4$.

Plus récemment, Van Maris et al. [71] ont confirmé ces résultats au cours de leur études portant sur l'efficacité de différents catalyseurs pour la synthèse d'uréthane. Au cours de leurs travaux les auteurs étudient la réaction entre l'isocyanate de phényle et le n-butanol. Les réactions ont été réalisées hors stœchiométrie avec un rapport [NCO]/[OH]= 1,5 afin de favoriser les réactions secondaires conduisant à la formation de biurets ou d'allophanates présentées dans le paragraphe suivant.

### I.1.2.2 Formation d'allophanates

Dans des conditions de température élevée, entre 100 et 140 °C le groupement isocyanate peut réagir avec un groupement uréthane et conduire à la formation d'allophanates (*Figure 25*). Cette réaction sera également favorisée dans le cas d'un excès d'isocyanates [11] [16] [21] [67] [72].

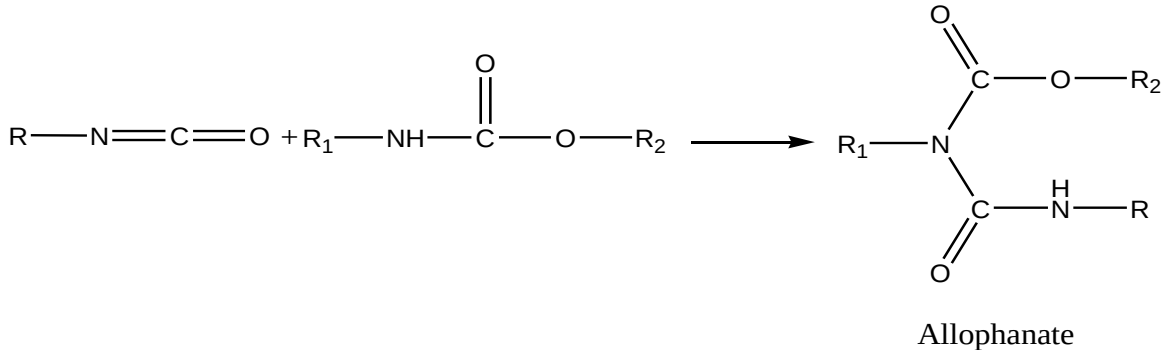



*Figure 25 : Formation d'allophanate*

Lapprand et al. [72] ont constaté qu'à haute température et après refroidissement, des allophanates se forment au cours des réactions se produisant entre le 4,4'-diisocyanate de diphénylméthylène (MDI) ou le trimère de l'IPDI et un aryle-alkyle diuréthane modèle. Pour des réactions conduites à haute température (170 °C) et pour plusieurs rapports NCO/uréthane.

Dusek et al. [67] ont travaillé sur la réaction entre le PPG avec un excès de MDI catalysée par le DBTDL. Leurs résultats confirment les précédents et mettent en évidence la présence d'allophanates comme produit secondaire, notamment dans le cas de températures relativement élevées.

Anzuino et al. [73] ont calculé le ratio allophanate/uréthane formé lors de la réaction du MDI avec le 1-butanol dans le diméthylacétamide en supposant que la réaction secondaire principale était celle entre l'isocyanate et l'uréthane. Une partie des résultats alors obtenus est présentée dans le *Tableau 1*.

| T = 10 °C | | T = 50 °C | |
|---|---|---|---|
| NCO/OH | Allophanate/uréthane X 100 | NCO/OH | Allophanate/uréthane X 100 |
| 1,08 | 1,8 | 1,07 | 7,7 |
| 1,51 | 11,2 | 1,51 | 21,4 |
| 1,85 | 18,2 | 1,89 | 38 |

*Tableau 1 : Rapport allophanate/uréthane obtenu en fonction du rapport isocyanate/alcool initial et de la température [73]*

Les auteurs expliquent que le rapport allophanate/uréthane formé augmente avec le ratio NCO/OH et la température. Il est à noter que la proportion d'allophanates produite est non négligeable en solution, même pour des températures faibles (température ambiante).

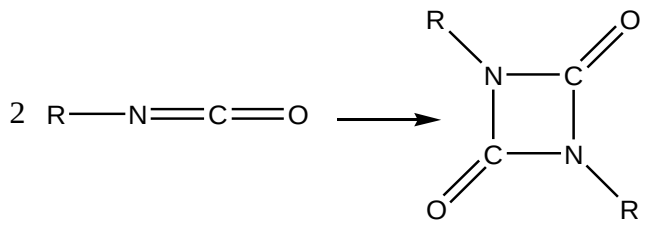
En revanche, en masse, à température ambiante, Sebenik et al. [74] ont indiqué qu'aucun produit secondaire n'est formé lors de la réaction entre du MDI et du diéthylène glycol, même pour des ratios NCO/OH = 4.

Spirkova et al. [75] ont quant à eux étudié les réactions entre un excès d'isocyanate de phényle avec du 1-butanol, catalysé par le DBTDL dans le 1,4-dioxane en présence de traces d'eau. Les auteurs constatent qu'à 90 °C, les vitesses de formation d'allophanates sont supérieures lors de réactions en masse, par comparaison avec des réactions en solvant. Il est à noter qu'au cours de ces réactions, des groupements biurets sont également identifiés, leur constante de vitesse de formation est de 20 (en masse) à 200 fois (en solution) supérieure à celle de l'allophanate.

### I.1.2.3 Réactions d'auto-addition des isocyanates

Les isocyanates peuvent également réagir entre eux et conduire à la formation de dimères, trimères ou polymères. Ces réactions sont favorisées par la présence d'impuretés pouvant jouer le rôle d'un catalyseur nucléophile et par l'utilisation d'un excès d'isocyanates.

L'urétidione correspond au produit obtenu par dimérisation des isocyanates (*Figure 26*) [16] [23] [33] [34]. Ce dernier est thermiquement instable, car la dissociation des dimères a lieu dès 150-180 °C [34] [76] [77] [78]. La dimérisation ne peut donc se produire qu'à des températures relativement faibles et de préférence avec des isocyanates aromatiques qui seront plus réactifs que les aliphatiques. La dimérisation peut présenter un intérêt lorsqu'il est nécessaire de protéger la fonction NCO. Le blocage de la fonction isocyanate permet une meilleure conservation de ces réactifs en limitant notamment les réactions des groupements isocyanate avec les traces d'eau [23] [79]. La réversibilité de la réaction de formation de l'urétidione à des températures peu élevées permet par ailleurs la séparation d'isocyanates de réactivités différentes. La présence d'un catalyseur basique favorise également la réaction de dimérisation, les trialkyl phosphines étant les meilleurs catalyseurs [34] [76].




Urétidione

*Figure 26 : Formation d'urétidione : dimérisation de groupement isocyanate*

Querat et al. [78] se sont intéressés à la dissociation thermique de dimère de TDI. Ces auteurs ont également travaillé sur la réaction entre ce TDI partiellement dimèrisé et une polycaprolactone (PCL) avant de comparer l'effet de différents catalyseurs sur celle-ci : triéthylamine (TEA), tributylphosphine (TBP) et DBTDL. Plusieurs proportions ont été étudiées sous différentes températures. Leurs résultats montrent que l'urétidione est relativement stable jusqu'à 150 °C en l'absence de nucléophile. L'utilisation possible de ces dimères comme agents bloquants des fonctions isocyanate a également pu être mise en avant suite à un stockage de 8 jours à 40 °C du TDI partiellement dimérisé. En effet, après cette période de stockage les fonctions isocyanate initialement libres ont totalement disparu alors que la partie dimérisée présente toujours une activité vis-à-vis de la PCL. Le TEA s'est révélé peu

efficace vis-à-vis de la réaction étudiée et n'a présenté aucun effet vis-à-vis de la dissociation du dimère. La TBP a quant à lui montré une activité par rapport à la réaction de dissociation du dimère. Pour finir le DBTDL catalyse la réaction OH/NCO et les auteurs proposent également une action catalytique de ce dernier sur la réaction entre le dimère et les alcools pour former des allophanates. Ils rapportent que la dissociation de ces allophanates aboutira finalement à une réaction entre les NCO générés par cette dernière et les groupements OH pour conduire à l'uréthane correspondant.

Plus récemment, en 2013, Harling et al. [77] ont confirmé ces résultats en observant l'influence de la température de stockage sur le mélange TDI partiellement dimérisé et PCL.

Les carbodiimides sont également obtenus par réaction entre deux isocyanates (*Figure 27*). L'utilisation de diisocyanates peut alors conduire à la formation de polycarbodiimide. Dans ce cas la réaction a lieu pour des conditions de températures élevées, entre 150 et 300 °C en l'absence de catalyseur [16] [22] [23].

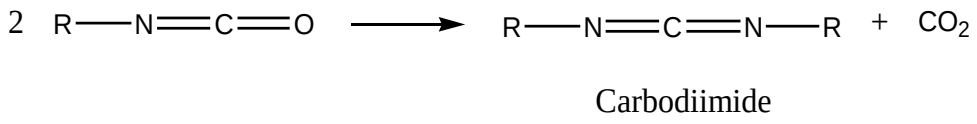



*Figure 27 : Formation de carbodiimide*

Une fonction carbodiimide est susceptible de réagir avec un isocyanate pour conduire à une urétonimine substituée (*Figure 28*) [16].

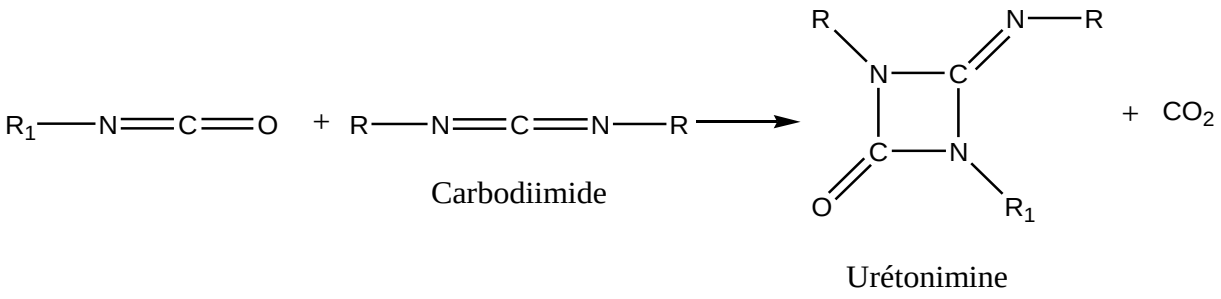



*Figure 28 : Formation d'urétonimine*

La réaction entre trois fonctions isocyanate, appelée trimérisation, est à l'origine de la formation des cycles isocyanurate (*Figure 29*). Ces cycles sont particulièrement stables thermiquement puisqu'ils se décomposent à partir de 360 °C. La réaction de formation de ces

cycles peut donc être menée à haute température, elle peut également avoir lieu dès 30 °C en présence d'une base forte en tant que catalyseur, comme une amine tertiaire [16] [22] [23] [33] [67] [72].

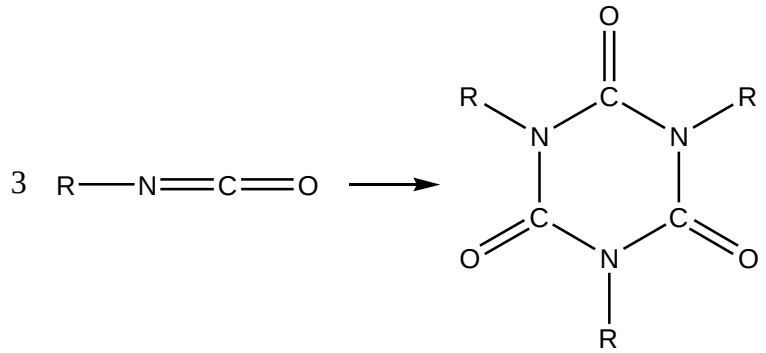



*Figure 29 : Formation de cycle isocyanurate : trimérisation de groupement isocyanate :*

La trimérisation peut également résulter de la réaction de l'allophanate et d'un dimère comme l'ont rapporté Arnold et al. [34] dans leur revue sur la réactivité des isocyanates. Elle ne se produit qu'en présence d'un catalyseur à base d'amine tertiaire. Deux des trois moles d'isocyanates requises par la réaction proviennent alors du dimère de départ et la troisième est fournie par l'allophanate.

Avec des rapports NCO/OH élevés, pour des réactions à 50 °C, avec ou sans catalyseurs (carboxylates d'étain et amines tertiaires) Schwetlick et Noack [80] observent l'isocyanurate comme seul produit final formé. Les auteurs considèrent que l'isocyanurate est obtenu par réaction de l'uréthane et de l'allophanate en tant qu'intermédiaires détectables.

En revanche, selon Sebenik et al. [74] les isocyanurates, lorsqu'ils sont présents, sont formés uniquement par la réaction des isocyanates.

Une polymérisation linéaire des isocyanates est également possible (*Figure 30*). Cette réaction conduit à la formation d'un polyamide et se produit à des températures relativement basses (de -100 °C à -20 °C), avec des catalyseurs alcalins (NaCN, Na, naphtalénide de sodium) et dans des solvants polaires comme le diméthylformamide (DMF) [33].

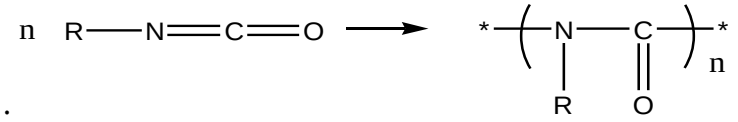



*Figure 30 : Polymérisation linéaire des isocyanates*

### I.1.2.4 Influence des catalyseurs sur la présence de réactions secondaires

Les travaux de recherche concernant la réaction alcool-isocyanate et les réactions secondaires associées ont révélé une influence non négligeable des catalyseurs vis-à-vis de ces dernières.

Wong et Frisch [66] ont étudié l'effet du DBTDL et de plusieurs amines tertiaires sur la réaction entre l'isocyanate de phényle et le n-butanol dans l'acétonitrile à 50 °C.
Les profils obtenus pour chaque réaction sont très différents. Le DBTDL catalyse uniquement la formation de l'uréthane. Le 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octane (DABCO) catalyse quant à lui principalement la formation de l'uréthane, mais une petite quantité d'allophanate a également été détectée. Avec la N,N,N",N",N"-pentaméthyldipropylènetriamine (PMPT) et le 1,3,5-*Tris* [3(diméthylaminé)propyliques] hexahydro-1,3,5-triazine (TDHT), des quantités importantes d'isocyanurate sont détectées (70 %) au détriment de l'uréthane (30 %). L'allophanate est également formé pendant la réaction mais disparaît à la fin de cette dernière, indiquant que l'allophanate agit comme intermédiaire dans la formation d'isocyanurate. Dans le cas de la PMPT et de la TDHT, l'uréthane et les réactions de trimérisation se produisent simultanément. La similitude de ces deux profils de réaction est attribuée par les auteurs à la présence de la même liaison pour ces catalyseurs : $(CH_3)_2N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}$. La N,N,N'-tri-méthylaminoéthyl éthanolamine (TMEE) apparaît comme un catalyseur à action retardée pour la trimérisation de l'isocyanate. Elle catalyse également la formation d'uréthane au début de la réaction. Cependant, la synthèse de l'uréthane s'arrête lorsque la trimérisation débute. Aucun allophanate n'a été détecté au cours de cette réaction. Dans ce cas, les réactions de formation de la liaison uréthane et de trimérisation se produisent séquentiellement. Les auteurs attribuent alors l'incapacité à détecter les allophanates à la conversion extrêmement rapide de ces dernières en trimères.

Les mêmes auteurs [48] ont également étudié cette réaction en présence d'eau. Ils constatent que les produits résultants sont alors l'uréthane, l'allophanate, l'isocyanurate, l'urée et le biuret. Les résultats en présence d'eau avec la PMPT montrent que cette dernière retarde la disparition des groupes NCO ainsi que la formation de trimères.

Bacaloglu et Cotarca [70] ont montré que l'utilisation du DBTDL limite les réactions secondaires notamment entre l'isocyanate et l'eau contrairement aux amines. Ces résultats ont été obtenus dans le cas de la réaction entre l'isocyanate de phényle et différents alcools à 32 °C dans $CCl_4$.

Schwetlick et al. [80] ont identifié la formation de trois produits différents : l'uréthane, l'isocyanurate et l'allophanate. L'uréthane est le produit principal lorsque les isocyanates réagissent avec les alcools. Avec des catalyseurs tels que les aminals, les amino-alcools, les amidines et les anions carboxylate, phénolate et alcoxyde, se sont les allophanates et isocyanurates qui se forment plus rapidement, les réactions secondaires sont alors prépondérantes par rapport à la synthèse d'uréthanes. De même, à des rapports NCO/OH élevés pour des réactions réalisées dans l'acétonitrile à 50 °C, les auteurs observent l'isocyanurate comme seul produit final avec l'uréthane et l'allophanate comme intermédiaires.

Les vitesses des réactions entre le TDI et le PPG diol et triol sous l'influence des catalyseurs : N-phényl-β-naphthylamine, triéthylènetétraamine, et l'acetylacétonate de fer ont été étudiées par Gambiroza et al. [52]. Ces auteurs montrent alors qu'il est possible de contrôler la réaction entre les composants NCO et OH en choisissant le type approprié et la concentration correcte de catalyseurs. La quantité de polyuréthane ou d'allophanate à la fin théorique de la réaction dépend du rapport NCO/OH initial et la quantité des produits de réaction au cours de celle-ci dépend de l'activité des catalyseurs.

Les effets de divers catalyseurs, tels que le $Hg(CH_3COO)_2$ , $Zn(CH_3COO)_2$, $2H_2O$-$SnCl_4$ et le DBTDL sur la vitesse de réaction entre le dicyclohexylmethane-4,4'-diisocyanate (HMDI) et le n-butanol ont été étudiés par Mcgrath et al. [81]. Tous les catalyseurs semblent être très efficaces pour augmenter la vitesse de la réaction par rapport au système non catalysé. D'après les auteurs il semble possible d'obtenir une catalyse préférentielle de la réaction entre NCO et OH selon le rapport stœchiométrique initial NCO/OH et à la concentration du catalyseur utilisé.

### I.1.2.5 Caractérisation des produits secondaires

La recherche des produits de réactions secondaires au cours de la synthèse d'uréthanes fait l'objet d'une bibliographie importante.

Kogon [82] [83] [84] s'est intéressé aux produits de réactions secondaires dans le cadre de réaction entre l'isocyanate de phényle et l'éthanol à 125 °C. Il suit la diminution d'une bande d'absorption à 6750 $cm^{-1}$, correspondant aux vibrations NH des uréthanes par spectroscopie en

proche infrarouge. Il quantifie ensuite de façon indirecte la formation d'allophanates dans la réaction entre l'uréthane et un isocyanate aromatique (carbanilate avec l'isocyanate d'aryle).

Sumi et al. [85] ont expliqué qu'en résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton les liaisons urée, uréthane, allophanate et biuret possèdent chacune leur propre déplacement chimique. Le *Tableau 2* répertorie les valeurs associées au déplacement chimique du groupement NH pour chacune d'elles. Ces résultats sont obtenus à partir de polymères modèles synthétisés à partir de PPG et de MDI ou TDI.

| | Déplacement chimique (bpm) | |
|---|---|---|
| | Dans le diméthylsulfoxyde | Dans le diméthylacétamide |
| Urée | 5,70-8,58 | 5,93-8,77 |
| Uréthane | 8,60-9,70 | 8,57-9,88 |
| Biuret | 9,60-10,25 | 9,85-10,55 |
| Allophanate | 10,62-10,67 | 10,70-10,87 |

*Tableau 2 : Valeurs associées au déplacement chimique du groupement NH*

Grâce à la dégradation sélective de l'allophanate et du biuret par une amine primaire aliphatique, Okuto [86] a pu discerner ces espèces des uréthanes et urées tout comme Furukawa et Yokoyama [87]. Les produits de cette dégradation ont ensuite été analysés par RMN, afin d'obtenir des informations quantitatives concernant la réticulation.

Lapprand et al. [72] ont étudié les conditions de formations d'allophanate à partir de MDI et du trimère de l'IPDI avec un diuréthane aryle-alkyle modèle en combinant la spectroscopie RMN à spectroscopie de masse MALDI-TOF (Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation - Time of Flight) et la chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Pour plusieurs rapports MDI/uréthane trois pics principaux sont observés dans la région C=O des spectres RMN $^{13}C$ correspondant à l'uréthane (153,91 ppm) et à l'allophanate (151,67 et 165,10 ppm). Ces fonctions se caractérisent également par leur proton NH dont les déplacements chimiques en RMN $^{1}H$ dans le DMSO sont identifiés à 9,50 ppm pour l'uréthane et 10,65 ppm pour l'allophanate. L'analyse MALDI-TOF permet de compléter ces résultats grâce à la séparation et l'identification des produits de réaction en fonction de leur masse molaire. Une même masse molaire peut correspondre à des molécules différentes. Une augmentation de la masse molaire

dans les molécules portant un ou plusieurs isocyanates est cependant observée lorsque l'échantillon est neutralisé par une amine secondaire en fin de réaction. Les auteurs s'appuient donc sur la comparaison du spectre des échantillons non neutralisés et neutralisés pour identifier les produits de la réaction. De nombreux monouréthanes sont générés par la dissociation du lien uréthane et de nombreux composés de masses molaires supérieures ont été identifiés comme des di- ou monouréthanes greffés. Les auteurs expliquent que ces composés sont le résultat de réactions entre des liaisons uréthane et des isocyanates, aboutissant à des liaisons allophanate. Ces molécules peuvent en outre réagir, avec l'alcool dissocié par exemple, pour aboutir à des molécules ramifiées.

L'étude de la réaction trimère d'IPDI/uréthane est plus compliquée, en partie à cause des divers composants : trimère, pentamère, heptamère, etc. de l'IPDI. L'environnement chimique des fonctions NCO portées par le trimère d'IPDI est également différent ce qui implique des déplacements chimiques différents en RMN. Les auteurs aboutissent cependant aux mêmes conclusions que pour la réaction MDI/uréthane : à haute température (170 °C) et après refroidissement, des allophanates se forment alors qu'aucun isocyanurate n'est détecté.

Wong et Frisch [66] ont développé une technique de Chromatographie liquide haute performance (HPLC) afin d'étudier les effets de différents catalyseurs sur la réaction entre le phénylisocyanate et le n-butanol dans l'acétonitrile à 50 °C. Ils ont mesuré la disparition du NCO et la formation des produits de réaction par titrage et ont pu associer l'effet de la structure du catalyseur par analyse HPLC. Cette technique sera reprise par Spirkova et al. [75] et Schwetlick et al. [79] qui ont identifié les produits de réaction grâce à des composés modèles. Ces composés modèles sont issus de la réaction entre l'isocyanate de phényle en excès, soit avec du 1-butanol dans du 1,4-dioxane, soit avec du n-butylphényluréthane ou de l'eau dans du dioxane catalysée avec du DBTDL dans le cadre des travaux de recherche de Spirkova et al..

Dans leurs travaux, Hsu et al. [88] ont cherché à caractériser quantitativement deux aspects de la structure du polyuréthane, la distribution en masse molaire et la quantité de produits secondaires. Pour y parvenir, ils combinent la RMN et un suivi de la disparition du groupement NCO par titrage. La réaction qu'ils étudient s'effectue entre un PPG et un excès de MDI sous azote en l'absence d'eau. Le processus de polymérisation a été déterminé à diverses températures (108-145 °C). Les produits secondaires présents sont déterminés à partir de l'analyse du bilan massique et de l'analyse par RMN. Ainsi il ressort de cette étude que la formation d'allophanates dépend fortement de la température de réaction. Avec une

augmentation modeste de la température de réaction, la quantité de fonctions NCO engagée dans la formation d'allophanates peut passer de négligeable à plus de 10 %.

Plus récemment (2017- 2018), Zimmer et al. [31] [89] ont étudié l'impact des conditions de fabrication (procédure de durcissement, humidité) sur les propriétés d'un système PU issu de la réaction entre un mélange d'isocyanates aromatiques (Desmodur® E 21, Bayer AG) et de deux polyéther polyols (triol Desmophen® 1380 BT et diol Desmophen® 2060 BD, Bayer AG). La formation des produits de réaction est observée par spectroscopie infrarouge (IR). L'isocyanate est mélangé en léger excès par rapport aux polyéther polyols et les réactions sont conduites à température ambiante. Le matériau obtenu est ensuite stocké à 60 °C. La première partie de leurs travaux traite des propriétés chimiques, diélectriques et mécaniques pendant le durcissement et le stockage dans des conditions sèches [31]. La seconde partie se concentre quant à elle sur ces propriétés dans des conditions humides [89]. Dans l'ensemble, l'humidité pendant le durcissement et le stockage sont clairement identifiés comme une cause des variations de propriétés de PU et semblent accélérer la disparition des groupements isocyanate. Ce que les auteurs expliquent par la présence des réactions secondaires impliquant le groupement isocyanate notamment avec l'eau. Sans trace d'eau, les produits détectés sont l'uréthane libre à 1730 $cm^{-1}$ ou impliqué dans des liaisons hydrogène à 1707 et 1684 $cm^{-1}$, les résidus d'isocyanate à 2271 $cm^{-1}$ et d'urétidione à 1779 $cm^{-1}$ ainsi que le carbodiimide avec un doublet à 2190-2090 $cm^{-1}$. La présence d'allophanates est également supposée dans ces conditions. En présence d'eau après un jour en atmosphère sèche, les produits de réaction identifiés sont les amines primaires à 3305 $cm^{-1}$, l'urée avec une bande d'absorption entre 1645 et 1636 $cm^{-1}$ et l'uréthane. Les auteurs rapportent également la présence de l'urétidione dont la dissolution en deux groupes isocyanate est favorisée par la présence d'eau. Ces derniers se condensent alors en carbodiimide qui réagit ensuite avec l'eau pour former l'urée. Dans des conditions humides dès le début de la réaction, aucun isocyanate ou urétidione n'est présent après réaction, seuls les amines primaires, l'urée et l'uréthane sont identifiés.

Il apparait clairement au travers de ces nombreux travaux, que les conditions de formation de produits secondaires tels que le biuret, l'allophanate ou l'isocyanurate sont étroitement liées aux paramètres réactionnels. En plus de réduire le temps de réaction, l'utilisation de catalyseurs permet de gouverner les diverses réactions de l'isocyanate pendant la préparation de l'uréthane, en favorisant ou non certaines réactions secondaires. Il est ainsi possible de contrôler la réaction alcool-isocyanate en modulant les paramètres de réactions. Des

différences importantes ont pu être mises en évidence entre des réactions conduites en masse ou conduites en phase solvant. Les paramètres de mise en œuvre comme la température, la présence ou non de traces d'humidité, le rapport initial NCO/OH ou encore la structure des différents réactifs jouent également un rôle important dans la préparation des polyuréthanes en influençant fortement la présence des différentes réactions secondaires et donc les propriétés finales des matériaux formés.

# I.2 La formation de réseaux polyuréthanes

## I.2.1 Structures et propriétés des polyuréthanes

Comme vu précédemment un polyuréthane est une macromolécule comportant des groupements uréthane. Les propriétés physico-chimiques diverses et variées des PU dépendent de leur composition chimique et de leur organisation structurale [23]. Ces dernières sont identifiables sur plusieurs échelles de grandeur (*Figure 31*).

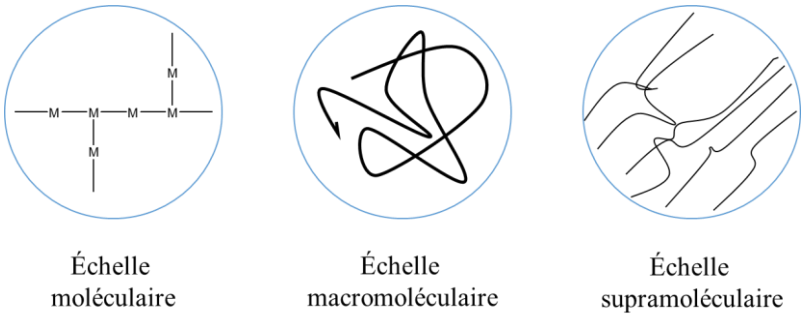



*Figure 31 : Schéma des différentes échelles*

L'échelle moléculaire, correspond à quelques Angströms. Elle permet d'établir la composition chimique, c'est-à-dire l'enchainement des différents atomes au sein du motif de répétition.

L'échelle macromoléculaire permet quant à elle de définir l'organisation structurale des chaînes polymères. En effet, la manière dont les monomères vont s'assembler peut conduire à la formation de différentes structures : linéaire, ramifiée et réticulée (*Figure 32*) [17]. C'est la fonctionnalité des monomères ou prépolymères qui conditionnera la structure obtenue. La fonctionnalité d'une molécule correspond au nombre de liaisons covalentes qu'elle peut former (*Figure 32*). Dans le cas de la formation des liaisons uréthane, il s'agira donc du nombre de fonctions alcool et du nombre de fonctions isocyanate. Les chaînes linéaires seront engendrées par des polyols et isocyanates dont la fonctionnalité est égale à 2, alors que les chaines ramifiées et réticulées seront obtenues à partir de monomères dont la fonctionnalité moyenne sera supérieure à 2 [18] [23].

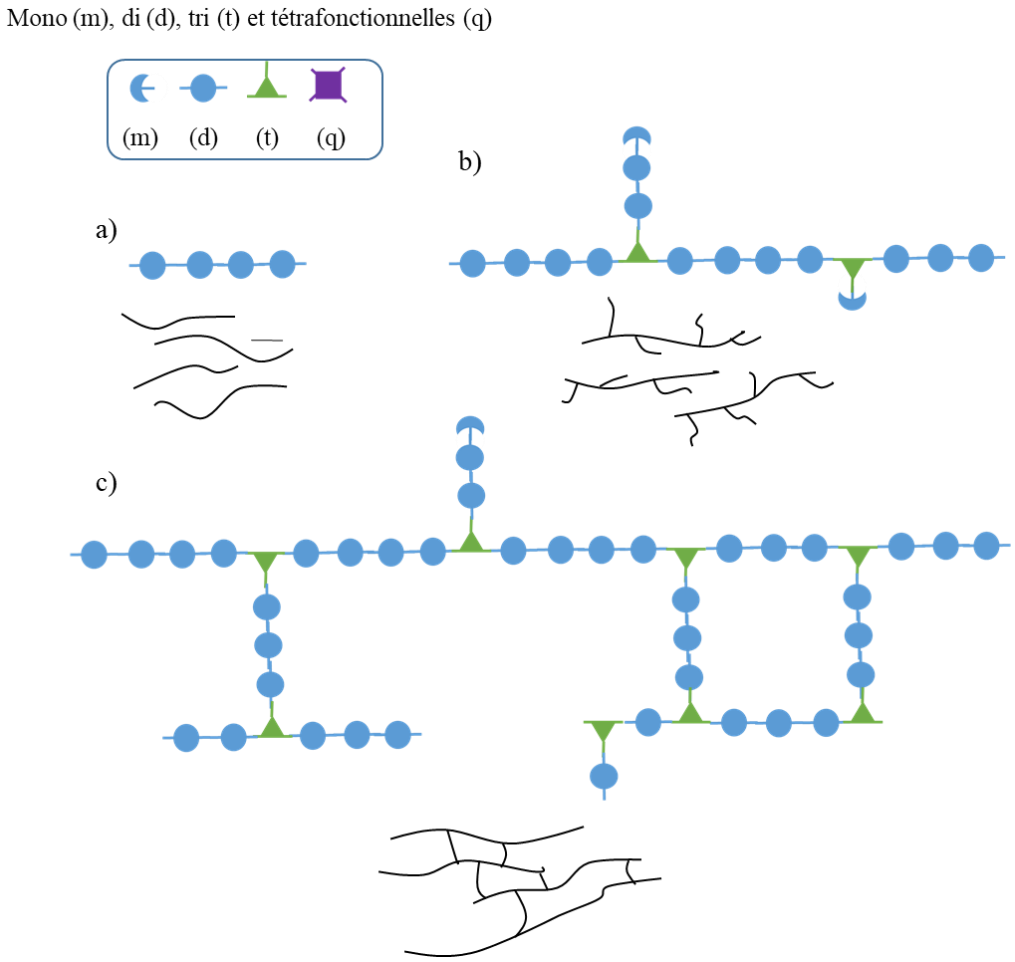



*Figure 32 : Représentation schématique des structures possibles pour les PU : (a) linéaire (b) ramifiée (c) réticulée*

Dans les structures linéaires et ramifiées, les macromolécules sont indépendantes et interagissent entre elles par des liaisons faibles de type Van der Waals et hydrogène par exemple. En revanche, dans une structure réticulée, les chaînes sont liées entre elles par des liaisons covalentes et forment une entité macromoléculaire en trois dimensions : un réseau polymère. Le terme réticulation désigne la réaction de polymérisation conduisant à la formation de ce réseau tridimensionnel [90] [91].

L'échelle supramoléculaire correspond à l'organisation spatiale que peuvent adopter les macromolécules sous l'action notamment du procédé de mise en œuvre, comme l'alignement de chaînes sous l'effet d'un procédé de laminage par exemple [92].

Les PU peuvent être classés en cinq grandes catégories selon leur comportement thermomécanique, ce dernier étant directement lié à leur structure : les thermoplastiques, les

thermodurcissables, les élastomères, les élastomères thermoplastiques et les vitrimères [18] [93].

Les PU thermoplastiques sont constitués de chaînes linéaires ou ramifiées. Ces polymères sont susceptibles d'être ramollis en augmentant la température et durcis par refroidissement, de manière réversible.

Les thermodurcissables et les élastomères sont quant à eux des réseaux.

Les PU thermodurcissables sont constitués de structures fortement réticulées. Ces polymères ne peuvent être mis en œuvre qu'une seule fois et deviennent infusibles et insolubles une fois la réaction de polymérisation complète. Le processus est irréversible [94].

Les PU élastomères [95] sont constitués de structure faiblement réticulés ou de réseau formé à partir de liaisons faibles à l'origine de leur caractère élastique. Leur température de transition vitreuse est plus basse que la température ambiante, ce qui leur confère un aspect caoutchouteux [94]. Ils sont au même titre que les thermodurcissables, infusibles et insolubles après leur mise en forme.

Il existe par ailleurs des PU élastomères thermoplastiques. Ces derniers sont généralement des copolymères (souvent à blocs) ou des mélanges mécaniques de polymères (mélanges « polymère-polymère », généralement un polymère thermoplastique et un élastomère) combinant ainsi les propriétés élastiques des élastomères et le caractère thermoplastique (ils fondent et durcissent, de manière réversible, sous l'action de la chaleur).

Les PU vitrimères [96], sont des PU réticulés qui présentent à froid les caractéristiques d'un thermodurcissable et à chaud celles des thermoplastiques, leur comportement est alors analogue à celui du verre. Ces matériaux présentent une forme particulière de réticulation, dite « dynamique » ou « réversible », où les liaisons entre macromolécules sont plutôt physiques que chimiques, et peuvent être défaites et refaites, avec possibilité d'interchanger certaines molécules ; le réseau chimique interne est permanent mais sa topologie peut être réorganisée grâce à des réactions d'échange maintenant le nombre de liaisons constant.

### I.2.2 Modifications structurales lors de la réticulation de polyuréthane

Lors de la synthèse des réseaux PU, au moins l'un des réactifs possède une fonctionnalité supérieure à 2 (*Figure 33*) [26].

Dans le cas des polyuréthanes, le mécanisme de formation du réseau tridimensionnel, se fait par étapes [18]. Au cours d'une polymérisation par étape, les monomères ou prépolymères vont réagir entre eux en formant des liaisons covalentes et les chaines vont croitre de manière homogène.

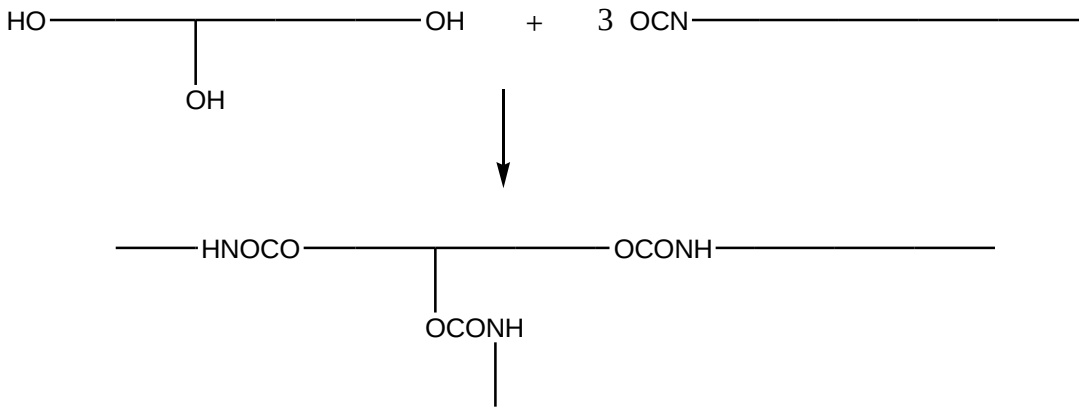



*Figure 33 : Schéma de réticulation d'un polyuréthane*

Les étapes critiques de la réaction de réticulation du PU sont la gélification et la vitrification [18] [97].

La gélification est la transformation irréversible d'un liquide visqueux en un gel viscoélastique insoluble et infusible. Elle résulte de la formation d'un réseau macromoléculaire de masse molaire moyenne infinie. Cet état est associé à un avancement critique de la réaction de réticulation ($\alpha = \alpha_{gel}$), le point de gel. Après le point de gel, le réseau ponté chimiquement coexiste avec des molécules solubles de monomères/prépolymères et de polymères. Le mélange réactionnel peut alors être séparé en deux phases : la phase gel infusible et insoluble dans tout solvant neutre et la phase sol qui reste soluble et peut être extraite et séparée du gel à l'aide d'un solvant approprié. La solubilité d'un polymère dans un solvant dépend, entre autres, de la longueur de ses chaînes. Un solvant dissout un polymère quand il est capable de maintenir les segments de chaînes macromoléculaires éloignés les uns des autres. Les interactions polymère/solvant peuvent casser les liaisons faibles, type Van der Waals, mais pas les liaisons covalentes. Par conséquent, lorsqu'un réseau s'établit, le solvant ne peut assurer la dispersion de ses chaînes et ne peut que gonfler le réseau PU formé [18] [98].

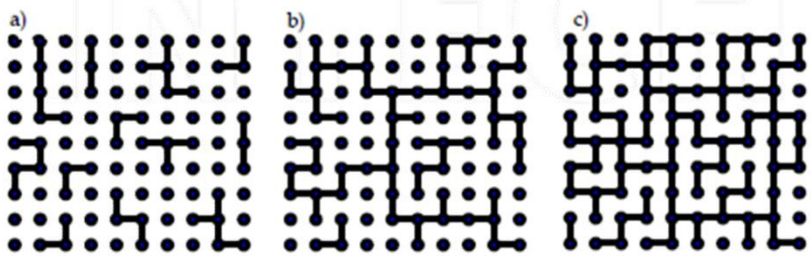



*Figure 34 : Schéma du modèle de percolation :*
*(a) avant le gel, (b) au point critique : percolation, (c) réseau final avec défauts*

La transition sol-gel peut être décrite par le modèle de percolation [98] [99] [100]. Ainsi le point de gel apparait au moment critique où une des macromolécules est suffisamment grande pour traverser de part en part le matériau (*Figure 34*).

A la gélification, la masse molaire moyenne en poids du PU et sa viscosité divergent brusquement vers l'infini (*Figure 35*).

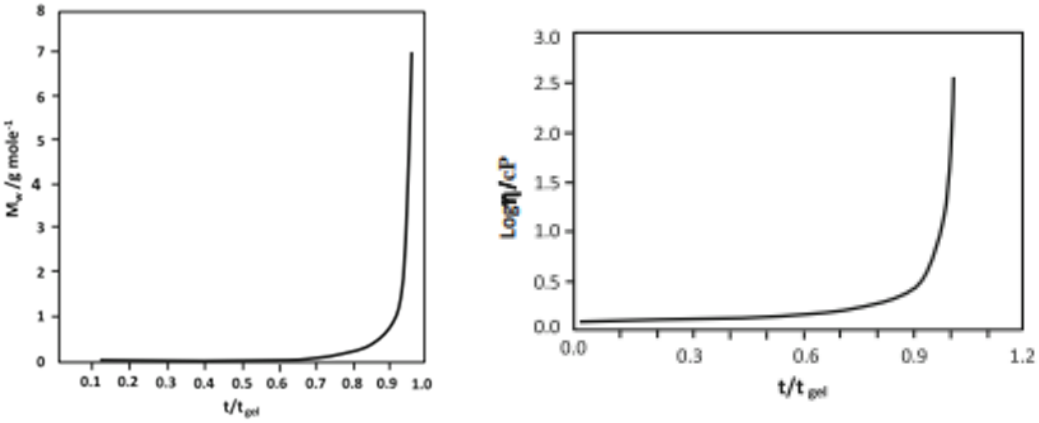



*Figure 35 : Divergence de la masse molaire et de la viscosité avec la gélification*

Le taux de conversion correspondant à la gélification d'un PU donné dépend du rapport stœchiométrique NCO/OH et de la fonctionnalité des monomères mais pas de la température de réaction si le mécanisme est unique.

En supposant l'équiréactivité des fonctions OH et NCO et l'homogénéité des systèmes, Macosko et Miller [101] [102] [103] ont montré que, dans le cas d'une polymérisation par étape, le taux de conversion nécessaire pour atteindre le gel est calculé à partir des fonctionnalités moyennes des réactifs (**Equation 1**). Cette méthode de calcul suppose que les réactions sont aléatoires et qu'il n'y a pas de réactions intramoléculaires.

$$rP_{gel}{}^{2}(OH) = [(\overline{f_{w(OH)}} - 1) \times (\overline{f_{w(NCO)}} - 1)]^{-1}$$ **Equation 1**

$$P_{gel}(NCO) = rP_{gel}(OH)$$ **Equation 2**

$$r = \frac{n_{OH}}{n_{NCO}} = \frac{[OH]}{[NCO]}$$ **Equation 3**

Dans ces équations, $P_{gel}(NCO)$ et $P_{gel}(OH)$ représentent les conversions au point de gel en fonctions isocyanate et hydroxyle, $\overline{f_{w(OH)}}$ et $\overline{f_{w(NCO)}}$ les fonctionnalités moyennes en fonction des monomères hydroxyle et isocyanate, $n_{OH}$ la quantité de matière d'alcool initiale, $n_{NCO}$ la quantité de matière d'isocyanate initiale et [OH] et [NCO] les concentrations initiales respectives en alcool et en isocyanate.

Le rapport stœchiométrique, r, des fonctions réactives impliquées dans la réaction de réticulation [101] impactera directement le degré de réticulation. En théorie, pour un rapport stœchiométrique r = 1, le degré de réticulation sera maximal.

Ainsi, plus les fonctionnalités sont faibles et l'écart à la stœchiométrie important, plus le taux de conversion pour atteindre le point de gel sera élevé.

La vitrification est le second phénomène important lors d'une réaction de réticulation. Il s'agit de la transformation réversible d'un liquide visqueux ou d'un gel viscoélastique en un solide viscoélastique vitreux. Pendant la réticulation, ce phénomène intervient lorsque la température de transition vitreuse du gel ($T_{g\,gel}$) en croissance devient égale à la température de réticulation du système. En effet, la $T_g$ est fonction croissante du degré d'avancement de la réaction de réticulation en raison de l'augmentation de la masse molaire moyenne en nombre avant le gel et celle de la densité de réticulation (nombre de liaisons covalentes entre les chaînes) après le point de gel. Plus un polymère est réticulé, plus sa température de transition vitreuse est élevée [97] [98] [104] [105] [106] [107]. La vitrification engendre une réduction des degrés de liberté du système réactif et entraine le ralentissement de la réaction qui devient contrôlée par la diffusion des espèces [108]. Afin de poursuivre la réticulation, il est possible de dévitrifier le matériau en augmentant la température de réaction au-dessus de la température de transition vitreuse du réseau afin de compenser la perte de mobilité des macromolécules.

Il est à noter qu'à l'échelle macroscopique, les réseaux polymères formés peuvent être hétérogènes. C'est-à-dire qu'ils peuvent posséder des domaines dans lesquels la composition chimique ou la densité de réticulation varie sur quelques nm. Cependant ce phénomène n'est pas directement lié à la formation du réseau mais aux réactifs utilisés. Dans le cas de la synthèse des polyuréthanes industriels, il est courant d'inclure des diols de haute masse molaire dans le prépolymère isocyanate et des allongeurs de chaîne de petite masse molaire dans la partie polyol. Les formulations ont pour conséquence de favoriser l'hétérogénéité des réseaux par la formation de domaines rigides et de domaines souples [31] [23] [24] [95] [109].

Cooper et Tobolsky [110] ont été les premiers à mettre en évidence la microséparation de phases des PU. Pour cela, ils ont étudié les propriétés mécaniques de différents PU commerciaux, l'Estane 5740-070 et le 5740-100, en fonction de la température par comparaison avec le polystyrène et le polyéthylène représentant des systèmes amorphes et semi-cristallins mais également après l'incorporation de divers plastifiants.

Notons, par ailleurs, que lors de la synthèse de PU, la présence de réactions secondaires peut également engendrer la formation de réseaux tridimensionnels et ce même si les fonctionnalités du polyol ou de l'isocyanate sont égales à 2 [67] [111].

## I.3 Cinétique de la réaction alcool-isocyanate

### I.3.1 Les modèles cinétiques

De nombreux travaux traitent de la cinétique de formation des uréthanes, cependant la complexité de leur réactivité se traduit par l'absence d'un modèle cinétique général pour ces systèmes. Dans cette partie, les principaux modèles cinétiques issus de la littérature seront dépeints et associés aux techniques d'analyses employées par les différents auteurs.

La conversion chimique (α) permet de quantifier l'évolution d'une réaction. Ce paramètre peut être défini par rapport à un réactif suivant l'**Equation 4**.

$$\alpha = (1 - \frac{[R]_t}{[R]_0}) \qquad \textbf{Equation 4}$$

$[R]_0$ et $[R]_t$ correspondent aux concentrations respectives en fonction réactive au temps initial et à un temps t.

La dérivée par rapport au temps de ce paramètre α correspond à la vitesse de réaction. La concentration des réactifs influence directement la vitesse de réaction, plus la concentration sera élevée plus la probabilité que les fonctions réactives se rencontrent sera importante et donc la réaction rapide.

De manière générale, la loi de vitesse décrivant la réaction alcool - isocyanate selon l'**Equation 5** [70] :

$$v = \frac{-d[OH]}{dt} = \frac{-d[NCO]}{dt} = k[NCO]^a[OH]^b \qquad \textbf{Equation 5}$$

[NCO] et [OH] sont les concentrations respectives en fonctions isocyanate et alcool, k correspond à la constante de vitesse de la réaction, a et b aux ordres partiels par rapport aux réactifs. Les ordres partiels n'ont pas de lien avec les coefficients stœchiométriques des réactifs, il s'agit de nombres quelconques entiers ou non, généralement déterminés par ajustement des résultats expérimentaux. La somme des ordres partiels d'une loi de vitesse est appelé ordre global de la réaction.

Les conditions de mise en œuvre, en particulier la température, influencent la vitesse de réaction. La constante de vitesse k tient compte de l'effet de la température. Dans la plupart des

cas, les études cinétiques sont réalisées pour des réactions conduites à température constante (en isotherme). Le facteur k est alors constant, mais en réalité ce dernier suit une loi de type Arrhenius : comme l'exprime l'**Equation 6**.

$$k = A \exp(\frac{Ea}{RT}) \qquad \textbf{Equation 6}$$

Dans cette équation, A est un facteur préexponentiel, $E_a$ correspond à l'énergie d'activation de la réaction, R est la constante des gaz parfait et T la température. Les paramètres A et $E_a$ sont déterminés expérimentalement en conduisant la réaction à différentes températures [112] [113] [114].

### I.3.1.1 Modèle cinétique d'ordre 2

Baker et al. [36] [37] [38] [39] [40] sont parmi les premiers à étudier la cinétique de condensation des fonctions alcool-isocyanate (1949). Leurs différentes études les conduisent à proposer un modèle cinétique d'ordre 2 pour décrire les réactions alcool-isocyanate (**Equation 7**). Les ordres partiels de la loi de vitesse sont alors égaux à 1 pour chacun des réactifs mis en jeu (a = b = 1).

$$v = \frac{-d[OH]}{dt} = \frac{-d[NCO]}{dt} = k[NCO][OH] \qquad \textbf{Equation 7}$$

Ce modèle cinétique s'appuie sur les hypothèses suivantes:

- les réactions secondaires sont négligeables
- il n'y a pas d'effet d'autocatalyse
- la réaction alcool-isocyanate est irréversible
- la réactivité des groupements OH et NCO est indépendante de la masse molaire du polymère qui les porte
- la réaction est aléatoire : la probabilité qu'une fonction réagisse est proportionnelle à sa concentration globale en chaque endroit de la solution

Si un catalyseur extérieur est ajouté, Baker et Holdsworth [36] ont proposé le modèle décrit par l'**Equation 8** :

$$v = \frac{-d[OH]}{dt} = \frac{-d[NCO]}{dt} = K_0[NCO][OH] + K_c[cat.][NCO][OH]$$ **Equation 8**

La concentration en catalyseur [cat.] étant constante au cours de la réaction :

$$v = \frac{-d[OH]}{dt} = \frac{-d[NCO]}{dt} = K[NCO][OH]$$ **Equation 9**

Où $K = K_0 + K_c[cat.]$

L'**Equation 9** est équivalente à l'**Equation 7** et la constante de vitesse obtenue inclue dans ce cas l'efficacité du catalyseur.

Dans les mêmes années, Dyer et al. [41] ont confirmé que le modèle cinétique d'ordre 2 présente une bonne corrélation avec les résultats obtenus dans le cadre de leur étude sur la réaction non catalysée entre le n-butanol ou le s-BuOH et l'isocyanate de phényle dans du xylène à 0, 15, 25 et 35 °C par titrage en retour des NCO.

Depuis de nombreuses études ont été publiées et le modèle cinétique d'ordre 2 semble largement utilisé :

Une étude de l'influence de différents solvants sur les réactions entre l'isocyanate de phényle et divers alcools : méthanol, butanol, propan-2-ol, 2-méthoxyéthanol et éthylène glycol à 20 °C a été réalisée à partir du suivi de l'évolution des fonctions NCO par titrage par Ephraim et al. [45]. Ces derniers déterminent les constantes de vitesse de ces réactions selon le modèle cinétique du second ordre.

Quelques années plus tard, la publication de Yamashiro et al. [49] a présenté les suivis cinétiques par titrage chimique des groupements NCO pour les réactions entre l'isocyanate de phényle, l'éthylène glycol, le tétraméthylène glycol et l'hexaméthylène glycol catalysées par la triéthylamine dans le dioxane à 25 et 35 °C. Le calcul des constantes de vitesse se base encore une fois sur le modèle cinétique d'ordre 2. Les résultats obtenus seront par ailleurs détaillés plus loin dans ce manuscrit.

Au cours de leurs travaux de recherche, Wissman et al. [51] ont déterminé les constantes de vitesse de différentes réactions non-catalysées et catalysées par le DBTDL en masse entre

des polyéther polyols et un excès de TDI (avec un mélange 80/20 pour les isomères 2,4 et 2,6) pour des températures variables, en s'appuyant eux aussi sur le modèle cinétique d'ordre 2. Les auteurs mesurent ici la disparition de l'isocyanate par spectroscopie infrarouge et titrage chimique.

L'interprétation des résultats concernant les réactions entre le HDMI et le n-BuOH à 100 °C sous l'effet de différents catalyseurs suivies par titrage en retour des NCO par McGrath et al. [81] s'appuie également sur le modèle cinétique du second ordre.

Wong et Frisch [66] ont étudié la cinétique de la réaction modèle entre l'isocyanate de phényle et le n-butanol, sous l'influence de divers catalyseurs (DBTDL et amines tertiaires) dans l'acétonitrile à 50 °C et sous flux d'azote. Les réactions ont été suivies en déterminant la disparition de NCO en utilisant le procédé de titrage en retour standard à la di-n-butylamine et en mesurant la formation de divers produits de réaction en utilisant le procédé HPLC, les auteurs utilisent ici encore le modèle cinétique d'ordre 2 pour traiter leur résultats.

Michel et al. [115] ont étudié une polymérisation en masse d'uréthane à base de MDI et de polyéther diol à partir d'analyse SEC et rhéologique. Les résultats obtenus montrent que la masse molaire moyenne en nombre ($M_n$) évolue de manière linéaire avec le temps selon l'**Equation 10** :

$$\frac{Mn}{Mn_0} = [A_0]kt + 1 \qquad \textbf{Equation 10}$$

$A_0$ correspond à la concentration initiale en diol ou diisocyanate. Les auteurs montrent au travers de leurs travaux que la réaction suit une cinétique d'ordre 2. Le couplage de la caractérisation viscoélastique et de la loi cinétique a montré que le comportement viscoélastique du système uréthane dépend uniquement du degré de polymérisation. L'étude rhéologique a montré que de faibles interactions physiques peuvent être observées entre les chaînes de polyuréthanes.

Selon les résultats obtenus par Grepinet et al. [112], dans le cadre de la réaction en masse entre un mélange de 2,6-TDI et 2,4-TDI avec un excès d'acrylate d'hydroxy-2-éthyle (HEA) à différentes températures, le taux de réaction global ainsi que ceux de chaque groupe isocyanate

individuel sont bien décrits par une équation du second ordre. Dans ce projet, le suivi de la réaction est effectué par titrage en retour du groupement NCO combiné à la RMN et l'HPLC.

Dans les années 2000, Catherine et al. [113] et Li et al. [103] ont montré encore une fois que les réactions alcool-isocyanate suivent une loi cinétique du second ordre. Ces résultats sont respectivement obtenus dans le cadre :

-de l'étude de la réaction entre l'IPDI et un polybutadiène à terminaisons hydroxyle (HTPB) avec ou sans catalyseur (acetylacétonate de fer : FeAA) par DSC.

-du processus de durcissement entre l'hexaméthylène diisocyanate et le polyol tétrafonctionnel (polyéther/polyester contenant 0,117 %m de DBTDL) initialement en quantité stœchiométrique contrôlée par IR et analyse calorimétrique différentielle DSC.

Li et al. [103] remarquent cependant que la corrélation du modèle cinétique d'ordre 2 n'est valide que pour une partie des résultats. Cette déviation du modèle cinétique d'ordre 2 sera observée par de nombreux auteurs et traitée un peu plus loin dans ce manuscrit.

Plus récemment, l'analyse DSC est utilisée par Rodrigues et al. [116] (2004) et Busnel et Sultan [117] (2006) dans le cadre de leur travaux sur les réactions alcool-isocyanate.

Rodrigues et al. [116] suivent la réaction entre L'IPDI et une huile de ricin de fonctionnalité moyenne de 2,75 dans des proportions stoechiométriques en présence du DBTDL sous azote. L'ordre de réaction qu'ils déterminent expérimentalement est alors proche de 2.

Busnel et Sultan [117] présentent dans leur article les constantes de vitesse et énergie d'activation calculées à partir du modèle cinétique d'ordre 2 pour la réaction en masse entre plusieurs isocyanates comme l'HMDI, le MDI et le TDI avec plusieurs polyols de PPG en présence de DBTDL.

Comme nous l'avons déjà abordé, une déviation de l'ordre 2 pour des taux de conversion relativement élevés a cependant été rapportée par de nombreux auteurs. Plusieurs hypothèses ont été émises quant à l'attribution de cette déviation :

-l'effet autocatalytique des fonctions uréthane produites

-la présence de réactions secondaires

-la différence de réactivité des fonctions isocyanate ou alcool sur des composés dissymétriques ou suite à un effet de substitution

- la mobilité réduite au sein du système réactif

L’effet autocatalytique des fonctions uréthane produites : déjà au cours de ses travaux, Baker [36] [37] [38] [39] [40] évoquait cette déviation par rapport au modèle cinétique d'ordre 2 à partir d'un taux de conversion relativement élevé (50 à 70 %). Ils expliquaient cette déviation par l'effet catalytique du doublet libre porté par l'azote de l'uréthane formé au cours de la réaction alcool - isocyanate ou celui de l’alcool initialement présent notamment pour des concentrations élevées de ce dernier. La constante de vitesse définie pour le modèle d'ordre 2 tendait alors à augmenter.

La présence de réactions secondaires : Sato [118] a abordé l’effet des réactions secondaires qui consomment des groupements isocyanate et provoquent ainsi une déviation positive de l'ordre 2 au cours de ses travaux sur la réaction entre divers 1-alkenyl isocyanates et le méthanol dans le dibutylether à 25 °C.

Gambiroza-Jukic et al. [52] et Anzuino et al. [73] ont attribué cette déviation à la formation d’allophanates dans leurs travaux respectifs sur l’effet de différents catalyseurs sur la réaction entre un mélange de poly(oxypropylène) glycol et poly(oxypropylène) triol avec du TDI en masse et les réactions entre un excès de MDI et le poly(oxytétramethylène) glycol (PTHF) ou le n-BuOH dans le diméthylacétamide (DMAA).

Selon Frisch et Reegen [119] hors stœchiométrie (c'est-à-dire en excès de NCO), l'écart des résultats expérimentaux vis-à-vis du modèle cinétique d'ordre 2 semble essentiellement dû à la présence de réactions secondaires comme la formation de trimères et d’allophanates, mais également aux interactions avec le solvant et non pas à l'autocatalyse des liaisons uréthane.

La différence de réactivité des fonctions isocyanate ou alcool sur des composés dissymétriques ou suite à un effet de substitution : en effet, une fonction réactive portée par une molécule peut ne pas avoir la même réactivité selon son environnement électronique, son encombrement stérique, ou l'histoire de la molécule qui la porte. Après réaction de la première fonction NCO ou OH portée par la molécule, la distribution électronique au sein de celle-ci est modifiée et la réactivité de la seconde fonction NCO ou OH peut être affectée. Ceci est appelé "effet de substitution". L'amplitude de ce phénomène dépend de la nature de l'alcool, de la température, du solvant lorsque la réaction a lieu en solution.

Lima et al. [53] ont étudié l’effet de différents catalyseurs sur les réactions entre le diisocyanate d’isophorone (IPDI) et le PPG/diéthylène glycol ou poly(1,6-hexanediol adipate) à 30 °C dans l’acétone sous azote. La teneur en NCO est suivie par IR. A partir des données de

conversion les auteurs déterminent alors l'ordre du modèle cinétique. Avec une teneur équivalente en NCO et OH initiale, deux comportements distincts sont observés, jusqu'à 30 min la cinétique suit un modèle du second ordre puis une déviation est observée. La différence de réactivité entre les groupes NCO asymétriques est une possibilité pour les déviations observées d'après les auteurs. En effet, l'IPDI possède un groupe NCO lié directement au cycle aliphatique et un autre lié à un groupe méthylène de ce cycle. Après 30 minutes de réaction, les auteurs n'ont pas pu déterminer l'ordre du modèle cinétique.

La mobilité réduite au sein du système réactif : Levi et al. [117] ont suivi dans un premier temps la réaction entre un perfluoropolyéther diol (PFPE diol) et un excès d'IPDI dans l'acétate de butyle à 100 °C en suivant la disparition des fonctions NCO par titrage. Puis ils ont étudié par analyse IR la formation de PU réticulé à partir de ces mêmes réactifs en proportions stœchiométriques pour différentes températures en présence de catalyseurs : le DBTDL, le dilaurylmercaptide de dibutylétain (DBTDM), et le 2-éthylhexanoate stanneux (TO). Leurs résultats montrent alors que pour le DBTDL et le DBTDM, le modèle du second ordre est acceptable, alors que les réactions catalysées par le TO montrent une déviation négative marquée même au début de la réaction. Les auteurs notent que, quel que soit le catalyseur, le modèle est affecté par le taux de réticulation. Les constantes de vitesse tendent à diminuer avec la conversion de la réaction. Ce comportement est inhabituel vis-à-vis de la majorité des études précédentes. En effet, dans la plupart des cas précédemment présentés les auteurs remarquent des écarts positifs dans la cinétique de réaction alcool-isocyanate qu'ils attribuent à l'autocatalyse par la liaison uréthane formée.

Afin de prendre en considération ces différentes hypothèses, d'autres modèles cinétiques ont été proposés dans la littérature et certains auteurs proposent quant à eux de décrire la réaction en plusieurs étapes et attribuent un modèle cinétique à chacune d'elle comme nous le verrons plus loin.

#### I.3.1.2 Modèle cinétique d'ordre 3

Afin de tenir compte de l'effet d'autocatalyse des groupements alcool et uréthane formés, un terme supplémentaire a été ajouté au modèle cinétique de Baker par Sato [118]

[120]. L'auteur propose alors l'équation cinétique du troisième ordre (**Equation 11**) pour décrire les réactions alcool-isocyanate.

$$v = \frac{-d[OH]}{dt} = \frac{-d[NCO]}{dt} = k[NCO][OH]^2 + k'[U][NCO][OH] \qquad \textbf{Equation 11}$$

Dans l'équation 10, [U] est la concentration en fonctions uréthane, k et k' représentent les constantes de vitesse.

Dans le cas de réaction avec catalyseur en tenant compte de l'autocatalyse, Sato [118] [120] a utilisé l'**Equation 12** pour décrire la vitesse de réaction.

$$v = k[NCO][OH]^2 + k'[U][NCO][OH] + K_c[cat.][NCO][OH] \qquad \textbf{Equation 12}$$

Ces études se basent notamment sur les réactions entre un 1-alkènyl isocyanate et divers alcools dont le méthanol catalysée ou non dans le dibutyléther à 25 °C par titrage des fonctions NCO et analyse IR.

L'effet d'autocatalyse par les fonctions uréthane a pu être démontré par El Ghafari et Pham, [121] dans le cadre du suivi cinétique de la polycondensation en solution dans le toluène et en masse du polybutadiène hydroxytéléchélique (PBHT) avec le MDI par RMN. Avec un rapport stoechiométrique entre les OH et NCO pour une température inférieure à 60 °C les auteurs constatent que les conversions ne sont pas complètes. Ce qu'ils attribuent à la présence d'un gel, au sein duquel les fonctions réactives se trouvent en partie piégées. D'après l'étude de système modèle entre l'isocyanate de phényle et un monoalcool avec lequel les auteurs comparent leurs résultats, la cinétique s'accorde mieux avec l'équation du 3$^{ème}$ ordre qu'avec l'équation du 2$^{ème}$ ordre. Néanmoins, à des températures plus élevées, le 2$^{ème}$ ordre peut être utilisé. Le phénomène d'auto-catalyse trouvé efficace pour les réactions modèles est négligeable en polymérisation.

Partant de l'incompatibilité théorique observée précédemment entre le traitement cinétique de second ordre, l'effet autocatalytique observé de l'un des réactifs (à savoir l'alcool) et de l'effet catalytique avec l'uréthane formé, Cognet et al. [122] ont repris la relation de Sato (**Equation 11**). Dans le cas de la réaction entre 1,4; 3,6-dianhydrosorbitol et du MDI avec du

DBTDL suivi par chromatographie d'exclusion stérique (SEC), les résultats théoriques obtenus sont en bon accord avec les données expérimentales.

Rodrigues et al. [116] ont poursuivi leur étude de la réaction entre l'IPDI et une huile de ricin de fonctionnalité moyenne de 2,75 dans des proportions stœchiométriques en présence du DBTDL sous azote pour laquelle un ordre 2 était déterminé avec l'étude de cette même réaction sans catalyseur. L'ordre de réaction est alors de 3. Ils concluent donc que l'autocatalyse est plus importante pour le système non catalysé.

Les données cinétiques obtenues par FTIR des réactions catalysées entre l'IPDI et un PPG et les réactions entre un prépolymère à terminaison isocyanate [IPDI – PPG – IPDI] et de l'eau à 30, 40 et 60 °C obtenues par Han et al. [123] indiquent que les réactions catalysées isocyanate-alcool et isocyanate-eau suivent toutes les deux une cinétique du second ordre au cours de leurs étapes initiales puis une cinétique du troisième ordre. Cette déviation de l'ordre 2 est attribuée aux effets autocatalytiques de la liaison hydrogène entre les groupes hydroxyle et l'uréthane ou l'urée nouvellement formés. Les auteurs construisent un modèle cinétique prenant en compte ce phénomène par modification de la constante cinétique globale de la réaction d'ordre 2. Ce nouveau modèle correspond alors à un modèle cinétique d'ordre 3. Les auteurs montrent que ce modèle cinétique permet un meilleur ajustement des résultats expérimentaux. Il est à noter que dans le cadre de ces travaux, le dilaurate de dibutylétain (DBTDL) a été utilisé comme catalyseur pour la réaction de formation de l'uréthane et diverses amines tertiaires ont été utilisées comme catalyseurs pour les réactions [IPDI – PPG – IPDI] et eau.

En plus d'avoir mis en évidence l'influence de la réactivité des différents groupements NCO du TDI sur la cinétique de réaction avec un excès d'acrylate d'hydroxy-2 éthyle (HEA), Grepinet et al. [112] ont expliqué quant à eux que dans les conditions de leur étude l'effet autocatalytique est négligeable. En effet, en partant de l'**Equation 11**, les auteurs calculent les différentes constantes de vitesse et constatent que la constante de vitesse correspondant à la partie non catalysée reste inchangée par rapport à leurs précédents résultats. La constante de vitesse de la partie catalysée ne suit pas quant à elle une loi linéaire avec la température et l'énergie d'activation correspondante est très élevée 240 $kJ.mol^{-1}$ ce qui est inhabituel pour ce type de réaction.

Un terme supplémentaire peut également être ajouté à l'équation d'ordre 2 proposé par Baker afin de tenir compte de la présence des réactions secondaires.

Anzuino et al. [73] ont étudié les réactions entre le MDI et le poly(oxytétraméthylène) glycol (PTHF) ou le n-BuOH sous azote dans le diméthylacétamide (DMAA) pour différents rapports initiaux OH/NCO et différentes températures. Les suivis cinétiques sont effectués par titrage chimique du groupement NCO. A 30 °C pour le n-butanol les temps avant lesquels une déviation de l'ordre 2 a été observée ont été déterminés pour plusieurs rapports initiaux OH/NCO. Il s'avère que le temps de déviation diminue avec l'augmentation du rapport OH/NCO. Les auteurs simplifient alors le système en supposant que les réactions principales sont celles entre l'isocyanate et l'alcool (1) et l'uréthane avec l'isocyanate (2). k, la constante de vitesse pour la réaction (1) a été déterminée à partir des données de la première région des courbes cinétiques obtenues pour les rapports OH/NCO élevés, afin de réduire l'influence de la réaction secondaire et k', la constante de vitesse pour la réaction secondaire (2), en s'appuyant sur l'**Equation 13**.

$$v = k[NCO][OH] + k'[U][NCO]$$ **Equation 13**

Les constantes de vitesses ont été déterminées pour plusieurs températures et pour le système utilisant le PTHF. Les auteurs prouvent que les résultats théoriques obtenus à partir du modèle cinétique qu'ils proposent sont alors en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Par ailleurs, le mécanisme réactionnel de la formation de liaison uréthane impliquant la formation d'un complexe intermédiaire nécessitant 2 fonctions alcool pour une fonction isocyanate, certains auteurs comme Gao, Gu et Bai [47] ont estimé que le modèle cinétique le plus approprié correspondait à l'**Equation 14**.

$$v = k[NCO][OH]^2$$ **Equation 14**

Gao, Gu et Bai [47] proposent cette équation suite à leur étude sur l'effet de la concentration des réactifs sur la cinétique de réaction iso-propanol ou n-propanol/TDI en solution dans l'acétone.

### I.3.1.3 Modèle cinétique d'ordre 1

Dans certains cas, il est également possible de décrire la réaction alcool-isocyanate à partir du modèle cinétique de pseudo ordre 1, notamment si l'un des réactifs est en large excès par rapport à l'autre. Ainsi, un seul des réactifs gouverne la réaction : le réactif limitant. L'équation cinétique prend alors l'une des formes présentées **Equation 15**.

a) $v = \frac{-d[NCO]}{dt} = k[NCO]$ b) $v = \frac{-d[OH]}{dt} = k[OH]$ **Equation 15**

Avec l'ordre partiel a=0 et b=1, selon que l'alcool soit en excès (a) ou l'isocyanate (b).

Han et al. [121] ont suivi une série de 12 réactions entre un large excès d'alcool (n-BuOH, i-BuOH ou s-BuOH) et de l'isocyanate (isocyanate de phényle et trois toluène diisocyanates) pour différentes températures comprises entre 0 et 35 °C par titration du groupement NCO et DSC. Les constantes de vitesses sont alors calculées par les auteurs à partir du pseudo premier ordre. Les auteurs constatent que la plupart des réactions présentent de petites déviations de la cinétique de pseudo-premier ordre vers la fin de la réaction. Ces écarts sont attribués au phénomène d'autocatalyse.

Wong et Frish [66] ont montré quant à eux, dans le cadre de l'étude de l'influence de la structure de catalyseurs de type amine tertiaire sur la réaction entre l'isocyanate de phényle et le n-butanol, qu'avec l'utilisation de certains catalyseurs la réaction suivait une cinétique d'ordre 1 (PMPT, TDHT, and TMEE).

L'étude cinétique de Lima et al. [53] publiée plus récemment a confirmé ces résultats. Elle montre que les réactions réalisées entre le diisocyanate d'isophorone (IPDI) et le PPG/diéthylène glycol ou poly(1,6-hexanediol adipate) à 30 °C dans l'acétone sous azote en présence de différents catalyseurs avec un excès de polyol ont une cinétique de pseudo-premier ordre.

### I.3.1.4 Modèle cinétique complexe

En plus des modèles cinétiques classiques présentés pour décrire la polyaddition menant à la formation d'uréthanes ou polyuréthanes, certains auteurs ont présenté des modèles plus complexes à l'image de Grepinet et al. [112] ou encore Krol [95]. Ce dernier représente la polyaddition comme un système de 32 réactions successives en considérant que la réactivité

des fonctions isocyanate dépend de la longueur de la chaîne en croissance. Les auteurs tentent ainsi de proposer des modèles cinétiques se rapprochant d'avantage de la réalité de la réaction et éviter les écarts rencontrés entre les résultats expérimentaux et les modèles cinétiques classiques.

### I.3.1.5 Modèle cinétique spécifique aux systèmes réticulés

Dans le cas de polyuréthanes réticulés, l'étude cinétique de la réaction par le suivi de l'évolution des espèces réactives est encore plus complexe. En effet avec l'avancement de la réaction, la mobilité des chaînes diminue ce qui réduit fortement la probabilité de rencontre des fonctions réactives dans le temps. Il n'est pas rare dans ce cas que la conversion des fonctions réactives demeure incomplète.

C'est pourquoi Macosko et Miller [101] ont présenté une approche différente basée sur l'évolution de la masse molaire. Les auteurs ont étudié l'évolution de la masse molaire au cours du temps pour la réaction entre le MDI et un polyol de masse molaire respective $M_1 = 250$ g.mol$^{-1}$ et $M_f = 500$ g.mol$^{-1}$ (*Figure 36*)

.

Ainsi, la masse molaire moyenne en poids ($M_w$) du mélange peut s'exprimer en fonction de l'avancement de la réaction, dans l'hypothèse où les groupes fonctionnels possèdent la même réactivité selon l'**Equation 16**.

$$Mw = \frac{r_{NCO}(1+(f-1)r_{NCO}\alpha^2 M_1^2 + 2(1+r_{NCO}\alpha^2)\frac{M_f^2}{f} + 4\alpha M_1 M_f}{(r_{NCO}M_1 + 2\frac{M_f}{f})(1-(f-1)r_{NCO}\alpha^2} \qquad \textbf{Equation 16}$$

Avec $r_{NCO} = \frac{[NCO]_0}{[OH]_0}$, $\alpha = [NCO]_0 - \frac{[NCO]}{[NCO]_0}$ et f la fonctionnalité du polyol.

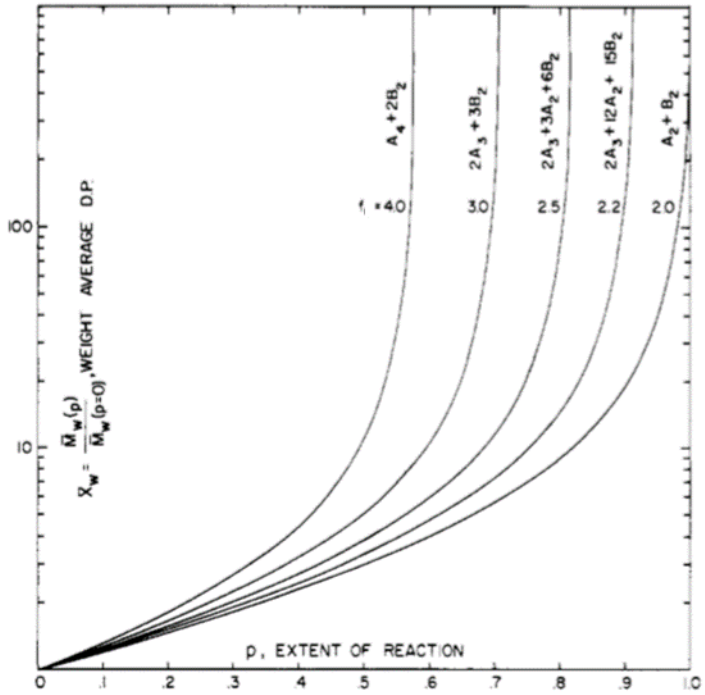



*Figure 36 : Évolution de la masse molaire du PU obtenu à partir du mélange polyols(A)/diisocyanate(B) en fonction de l'avancement de la réaction (noté ici ρ) pour des rapports OH/NCO = 1 où f correspond à la fonctionnalité moyenne des polyols* **[101]**.

La réaction de systèmes réticulés n'est pas complète, et plus f est élevé plus l'avancement maximal de la réaction apparait réduit.

Valles et Macosko [124] ont validé ce modèle cinétique au cours de leur étude sur la formation de gel de polyméthylsiloxane en confrontant les résultats théoriques à leurs résultats expérimentaux. L'évolution de la masse molaire au cours de la formation du gel est ici suivie par diffusion de la lumière et le point de gel est déterminé par rhéométrie.

Au vu de cette première approche bibliographique sur la cinétique de réaction des PU, des désaccords entre chercheurs ont été mis en évidence. Cependant, les conditions expérimentales dans lesquelles ces études ont été menées diffèrent et pourraient expliquer certaines contradictions.

### I.3.2 Influence de la nature des réactifs et des conditions expérimentales

Plusieurs recherches ont été effectuées afin de déterminer les facteurs pouvant avoir une influence considérable sur la vitesse de réaction. Ainsi, il a été constaté que l'encombrement stérique de la molécule d'alcool diminue considérablement la vitesse de réaction. D'autre part, en augmentant le caractère électrophile de l'isocyanate, une augmentation significative de la vitesse de réaction est observée. Le solvant joue également un rôle important dans la réaction des isocyanates avec les alcools. Il a de plus été reconnu que l'association des molécules d'alcool avec elles-mêmes affecte les vitesses de réaction. Enfin dans le cas de réactions catalysées, le choix du catalyseur influencera également la cinétique de réaction. Ces différents paramètres sont explicités ci-dessous.

Comme nous l'avons vu, les liaisons uréthane sont issues généralement de la réaction entre une base (alcool) et un acide (isocyanate).

La réactivité de l'alcool vis-à-vis d'un isocyanate est liée à sa nucléophilie, celle-ci étant généralement évaluée par sa basicité et son encombrement stérique plus facile à déterminer expérimentalement. Cependant, comme l'explique la revue de A.A. Caraculacu et S. Coseri [33], la nucléophilie est une notion déduite de considérations cinétiques et reflète l'affinité du réactif vis-à-vis de l'atome de carbone : alors que la basicité, par exemple, représente l'affinité du réactif vis-à-vis de l'hydrogène, est une notion dérivée de considérations thermodynamiques. Les deux notions de nucléophilie et de basicité ne se confondent donc pas totalement et même si une comparaison entre ces comportements peut parfois être utile, il existe des situations dans lesquelles des contradictions peuvent apparaître. Pour le même composé, la nucléophilie, reflétée par la réactivité vis-à-vis du groupe isocyanate, n'est pas une propriété bien définie ; elle dépend fortement de l'état d'association possible des réactifs. Cet état d'association est déterminé à son tour par la concentration et par la nature du solvant. En toute rigueur, la capacité de réaction d'un composé du type XH, ne peut être établie sans ambiguïté qu'après des mesures cinétiques et n'est valable que pour une paire de réactif nucléophile-électrophile.

L'ordre de réactivité observé est généralement la suivante [16] :

Phénol ≤ Alcool (III) < Alcool (II) ⇔ Eau < Alcool (I).

La réactivité d'un alcool primaire est supérieure à celle de l'eau et le phénol est quant à lui assez peu réactif compte tenu de son encombrement stérique (noyau aromatique) et de son caractère

acide. De façon générale, la basicité de la fonction alcool est influencée par la présence de groupements inductifs [125].

Wissman et al. [51] au travers de leur étude cinétique sur les réactions entre les polyéther-polyol et le TDI, catalysées (DBTDL) ou non, ont montré par exemple l'indépendance de la longueur de la chaîne et de la fonctionnalité des polymères glycols vis-à-vis des constantes de vitesse. Ils constatent également que les alcools primaires réagissent plus rapidement que les alcools secondaires.

Les isocyanates sont eux aussi sensibles aux effets électroniques ainsi qu'à l'encombrement stérique. Un groupement donneur par effet inductif ou mésomère diminuera la réactivité de l'isocyanate. Ainsi, les isocyanates aromatiques sont plus réactifs que les isocyanates aliphatiques, comme l'a montré Sato [120] dans son étude comparative des réactions entre le méthanol et trois isocyanates : isocyanate d'éthyle, isocyanate de phényle et isocyanate de propènyle dans les mêmes conditions. Celui-ci explique qu'il est également probable que la réaction entre isocyanate et alcool passe par les complexes intermédiaires formés d'isocyanate et d'alcool, d'isocyanate et d'uréthane, d'isocyanate et de catalyseur.

Laidler et Lovering [126] ont étudié quant à eux à la fois l'influence de la structure chimique de l'alcool et de l'isocyanate sur la cinétique de réaction en suivant cette dernière par titrage chimique et analyse calorimétrique différentielle. Pour réaliser leur étude, ils combinent un large excès d'alcool parmi le n-butanol, l'isobutanol et le 2-butanol avec un isocyanate sélectionné parmi l'isocyanate de phényle, le 2,4-TDI et l'ortho, méta ou para isocyanate de toluène. Les réactions sont réalisées pour différentes températures. Les constantes de vitesses trouvées selon une loi cinétique d'ordre 2 (*Tableau 3*) augmentent avec la température, dans l'ordre suivant pour les isocyanates : *o*-TDI < *p*-TDI< *m*-TDI < isocyanate de phényle et pour les alcools : *s*-BuOH < *i*-BuOH < *n*-BuOH.

Certains auteurs, comme L. H. Peebles [127] [128] qui a travaillé sur la réactivité de plusieurs isocyanates avec différents alcools, rapportent que dans le cas de diisocyanates symétriques, après réaction de la première fonction NCO, la réactivité de la seconde fonction isocyanate peut être modifiée suite à la nouvelle distribution électronique engendrée au sein de la molécule. Ce phénomène est appelé « effet de substitution » [16]. Peebles distingue deux cas : le modèle symétrique et le non-symétrique selon le type de molécule diisocyanate. Dans le cas simple d'une molécule symétrique de diisocyanate les fonctions NCO sont initialement

équivalentes. Mais lorsqu'une des fonctions NCO a réagi, il peut y avoir un effet de substitution qui modifie alors la réactivité de la seconde fonction NCO. Deux constantes de vitesse différentes sont alors à prendre en compte. Ce qui se complexifie encore si la molécule de diisocyanate est initialement non symétrique avec deux constantes de vitesses initiales ; dans le cas où l'effet de substitution s'applique après réaction de la première fonction NCO quatre constantes de vitesses différentes devraient alors être prises en compte. Ce phénomène de substitution n'est généralement pas pris en compte pour simplifier l'étude de la réaction alcool-isocyanate.

| Température (°C) : | 35 | 25 | 15 | 7 | 5 | 0 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Mélange : Isocyanate de phényle | Constante de vitesse ($10^{-4}$ L.mol$^{-1}$.s$^{-1}$) | | | | | |
| n-BuOH | | 4,57 | 2,35 | | 1,15 | |
| i-BuOH | | 2,99 | 1,54 | | 0,735 | |
| s-BuOH | | 1,44 | 0,697 | | 0,314 | |
| o-TDI | | | | | | |
| n-BuOH | 0,901 | 0,449 | 0,208 | | | |
| i-BuOH | 0,622 | 0,307 | 0,143 | | | |
| s-BuOH | 0,305 | 0,151 | 0,0682 | | | |
| m-TDI | | | | | | |
| n-BuOH | | 2,5 | 1,29 | 0,772 | | 0,404 |
| i-BuOH | | 1,73 | 0,862 | 0,548 | | 0,282 |
| s-BuOH | | 0,794 | 0,406 | 0,218 | | 0,125 |
| p-TDI | | | | | | |
| n-BuOH | | 2,46 | 1,21 | | | 0,386 |
| i-BuOH | | 1,65 | 0,821 | | | 0,257 |
| s-BuOH | | 0,764 | 0,366 | | | 0,113 |

*Tableau 3 : Constante de vitesse pour différentes températures et différents mélanges OH-NCO*

La réactivité relative de quelques composés comportant un hydrogène mobile en se basant sur ces observations est [33] :

$R\text{-}NH_2 > R\text{-}OH > H_2O > C_6H_5\text{-}OH > RSH > RCOOH$

La vitesse de réaction des isocyanates avec les amines qui présentent une basicité élevée est supérieure d'un ordre de grandeur à celle des alcools.

La réactivité des amines peut être classée comme suit [16] :

$R_2$-NH > R-$NH_2$ > $NH_3$ > $C_6H_5$-$NH_2$

Pour les carbamides la vitesse de réaction suit l'ordre suivant :

R-NH-R' > R-NH-CO-NH-R' > R-NH-CO-R' > R-NH-COO-R'

Les résultats de l'étude cinétique de Baker dans le dibutyléther (accepteur de proton) [37] pour tenter de corréler la réactivité de l'alcool à l'effet inductif donneur du radical lié à cet alcool et cet effet inductif à la nucléophilie du groupement alcool diffèrent de ceux obtenus dans le benzène (polarité réduite) [40] pour la série d'alcools aliphatiques.

Ephraim et al. [45] ont déterminé des constantes de vitesse différentes selon le solvant utilisé dans le cas d'une même réaction de l'isocyanate de phényle avec divers alcools : méthanol, butanol, propan-2-ol, 2-méthoxyéthanol et éthylène glycol à 20 °C. Par exemple, pour le méthanol avec un rapport OH/NCO = 1 dans le benzène $k = 71.10^4$ $L.mol^{-1}.min^{-1}$, dans le toluène $k = 70.10^4$ $L.mol^{-1}.min^{-1}$, et dans le nitrobenzène $k = 27.10^4$ $L.mol^{-1}.min^{-1}$. Les auteurs observent des écarts tant positifs que négatifs par rapport à une courbe de vitesse de second ordre en fonction du solvant. À partir de ces résultats, ils proposent un nouveau mécanisme pour la réaction des isocyanates avec des alcools. Celui-ci semble peu probable, car la quantité de complexe $(ROH)_2$ ou (solvant-ROH) augmente avec la concentration croissante de l'alcool ou la capacité du solvant à former des liaisons hydrogène. Par conséquent, la valeur de la constante de vitesse devrait augmenter avec l'augmentation de la concentration en alcool. Par ailleurs, les auteurs constatent qu'en travaillant avec le toluène dans les mêmes conditions, avec du butanol, la réaction de second ordre avec l'isocyanate de phényle présente une vitesse un peu plus rapide que celle avec du méthanol. Les auteurs attribuent cette différence au caractère légèrement plus basique de l'oxygène dans le butanol résultant d'un effet inductif. La vitesse plus lente avec l'alcool isopropylique dans les mêmes conditions est elle attribuée aux facteurs stériques par les auteurs. La présence de la liaison éther dans le 2-méthoxyéthanol facilitant la liaison hydrogène intermoléculaire et, par conséquent, réduisant la disponibilité du groupe hydroxyle libre peut expliquer la vitesse de réaction encore plus lente de cet alcool dans les mêmes conditions.

Les résultats obtenus dans le cas de la réaction entre l'isocyanate de phényle et différents alcools (isobutanol, n-butanol, méthanol et le 2-Butoxyéthanol) à 32 °C dans différents solvants par Bacaloglu et Cotarca [70] sont interprétés à partir du modèle cinétique d'ordre 2. Ils montrent que la constante de vitesse augmente avec la polarité du solvant pour

$CCl_4$, $CHC1_3$ et $CH_2Cl_2$. Le benzène ne semble pas suivre totalement cette loi, son activité de solvatation spécifique est attribuée par les auteurs à sa capacité à former des liaisons hydrogène avec les alcools. La vitesse de réaction augmente avec cette association, dans le cas d'alcools acides. Pour les alcools plus acides, l'association augmente le caractère nucléophile de l'oxygène, le rendant par conséquent plus réactif. Une différence de réactivité entre les différents alcools est également observée pour les autres solvants avec les constantes de vitesse *n*-BuOH > *i*-BuOH > *n*-$BuOCH_2CH_2OH$.

Les mêmes auteurs [56] ont étudié les constantes de vitesses de ces mêmes réactions dans des conditions identiques, c'est-à-dire à 32°C dans du $CCl_4$ pour différentes proportions de catalyseur (pyridine). Ils montrent alors que les substituants électroattracteurs facilitent la réaction dans le cas des réactions catalysées contrairement aux réactions non catalysées.

Les travaux de recherches de Gao et al. [47] ont appuyé ces résultats. Ceux-ci portent sur l'effet de la concentration des réactifs sur la cinétique de réaction iso-propanol ou n-propanol/TDI en solution dans l'acétone. Les réactions sont alors suivies par spectroscopie IR. Les résultats montrent que la constante de vitesse est indépendante de la concentration en isocyanate, alors qu'elle dépend de celle des groupes hydroxyle ainsi que de leur nature. Les auteurs attribuent ces résultats à l'autoassociation des groupements alcool qui, au-delà d'un certain seuil de concentration, se trouvent uniquement sous forme de trimère, voire tétramère. Cette hypothèse s'appuie sur le déplacement de la bande correspondant à la fonction alcool en FTIR. Celle-ci est détectée entre 3650 et 3610 $cm^{-1}$ pour l'alcool libre, 3600 et 3500 $cm^{-1}$ pour le dimère et 3400 et 3200 $cm^{-1}$ pour l'association de plus de molécules.

Dans l'article de Bauer et al. [129], plusieurs expériences ont été réalisées pour expliquer les faits mentionnés ci-dessus ; les spectres infrarouges des solutions contenant du méthanol, du méthyl *N*-éthylcarbamate, du méthanol-méthyl-*N*-éthylcarbamate et du phénylisocyanate-méthyl-*N*-éthylcarbamate dans de l'éther di-butylique ont également été réalisés. Les résultats cinétiques et spectroscopiques ont permis de conclure que les modifications des valeurs de constantes de vitesse sont dues aux liaisons hydrogène de l'alcool avec un autre alcool ou le solvant et à l'association intermoléculaire avec l'uréthane.

Raspoet et al. [44] ont confirmé quant à eux l'importance de la capacité d'autoassociation de l'alcool en lui attribuant la différence de réactivité qu'ils observent dans

les mêmes conditions entre du 2-propanol et du cyclohexanol avec l'isocyanate de phényle suite à une étude cinétique combinée à une étude théorique. En effet, les auteurs ont montré que la réactivité du cyclohexanol était moins importante que celle du 2-propanol et attribuent cette baisse de réactivité à l'encombrement stérique lié au cycle plus volumineux que la chaîne carbonée du 2-propanol, ce qui réduit alors la capacité d'autoassociation du cyclohexanol.

Les résultats des travaux de Navarchian et al. [130] pour la réaction du TDI avec le PPG en masse en présence de DBTDL et acetylacétonate de fer (FeAA) pour trois températures (32, 50 et 72 °C) montrent que la réactivité des groupes NCO diffère selon leur position ortho ou para. Ainsi la réactivité du p-NCO apparait 5 à 8 fois supérieure à celle du o-NCO. Par ailleurs, la température a une influence plus marquée sur la réactivité de l'o-NCO.

Le but de Grepinet et al. [112] était d'étudier la réaction en ce qui concerne les équations cinétiques décrivant la réaction en masse entre un mélange de 2,6-TDI et 2,4-TDI avec un excès d'acrylate d'hydroxy-2 éthyle (HEA) pour chaque groupe isocyanate et leurs réactivités relatives en fonction de la température, sans faire varier la concentration des réactifs. En effet, le 2,6-TDI étant symétrique, les deux groupes isocyanate ne peuvent être distingués initialement, mais l'isomère 2,4 est lui asymétrique et présente des réactivités différentes du groupe NCO aux positions para et ortho par rapport au groupe $CH_3$. La réactivité sensiblement différente des groupes NCO influence la cinétique de formation du polyuréthane et, par conséquent, la structure des produits de la réaction. Pour prédire la structure du polyuréthane et pour mieux contrôler le processus de polymérisation, il était donc nécessaire pour les auteurs de comprendre la cinétique du processus. Ils confirment alors les résultats de Navarchian et al. [130] en montrant que la réactivité de *p*-NCO est plus élevée que celle de l'*o*-NCO. Les auteurs mettent également en évidence l'effet de substitution lié à la réaction de la première fonction NCO du TDI, ce qui les conduit à calculer 6 constantes de vitesse différentes pour cette réaction qui peut etre décrit par six modèles cinétiques d'ordre 2.

Cette différence de réactivité a également été évoquée pour les polyols notamment par Sojecki [131]. Celui-ci traite des réactions entre le 2,4-TDI et le poly(éthylène maléate), du poly(éthylène adipate), du poly(éthylène glycol), du poly(oxypropylène glycol) et du 1,3-butanediol catalysées par l'isocyanate de tri(tributylétain) et admet que la réactivité des deux groupes du polyol symétrique pourrait être inégale.

Yamashiro et al. [49] ont étudié les réactions entre l'isocyanate de phényle, l'éthylène glycol, le tétraméthylène glycol et l'hexaméthylène glycol dans le dioxane à 25 et 35 °C. Leurs résultats montrent que la constante de vitesse augmente avec la concentration croissante du groupe hydroxyle en suivant une relation presque linéaire. Ces derniers montrent également une différence de réactivité entre les différents glycols. Par exemple pour un rapport OH/NCO = 5 à 35 °C pour l'éthylène glycol $k = 0{,}90.10^{-3}$ $L.mol^{-1}.equiv^{-1}.min^{-1}$, pour le tétraméthylène glycol $k = 3{,}25.10^{-3}$ $L.mol^{-1}.equiv^{-1}.min^{-1}$ et pour l'hexaméthylène glycol $k = 1{,}84.10^{-3}$ $L.mol^{-1}.equiv^{-1}.min^{-1}$. Les auteurs expliquent cette différence de réactivité par la basicité de l'atome d'oxygène, l'acidité de l'atome d'hydrogène dans le groupe hydroxyle et le facteur stérique dans le mécanisme réactionnel. Les résultats obtenus pour les mêmes réactions en présence de triéthylamine comme catalyseur sont différents. En effet, dans ce cas, les auteurs montrent qu'à concentration constante en triéthylamine, les constantes de vitesse ont une valeur presque constante quel que soit le nombre de moles de groupes hydroxyle. Les constantes de vitesse du second ordre sont alors proportionnelles à la concentration en triéthylamine.

# CONCLUSION

Cet état de l'art montre la complexité des mécanismes réactionnels mis en jeu au cours de la formation de réseaux polyuréthanes. De par la forte réactivité du groupement isocyanate, de nombreuses réactions secondaires sont susceptibles de se produire selon les conditions de mise en œuvre : rapport stœchiométrique entre alcool et isocyanate, température, présence de catalyseur... Ces réactions secondaires entraînent la formation d'allophanates et d'isocyanurates dans des conditions de température relativement élevée (>100°C), ainsi que des urées et des biurets en cas de traces d'eau pendant la réaction. Les réactions secondaires influenceront alors les propriétés finales du matériau, la détermination de la présence de ces produits secondaires revêt donc un grand intérêt.

Les mécanismes et modifications structurales intervenant lors de la formation du réseau PU ont également été explicités. Deux étapes critiques sont associées à la réticulation des PU : la gélification qui correspond à la transformation d'un liquide visqueux en un gel insoluble et infusible et la vitrification qui est associée à la transformation d'un liquide visqueux ou gel en un solide viscoélastique vitreux. Les propriétés du matériau dépendent donc de l'avancement de la réticulation. L'étude cinétique des réactions de nos systèmes s'avère donc indispensable afin de pouvoir maîtriser et fiabiliser le procédé.

Depuis 1949, avec les travaux fondamentaux approfondis de Baker, de nombreuses études cinétiques ont été publiées sur l'addition d'isocyanates, de diisocyanates avec les alcools ou polyols. Afin de modéliser leurs résultats, la plupart des auteurs ont recours au traitement de la cinétique de second ordre malgré le manque de concordance entre les exigences du mécanisme de second ordre et la dépendance de la constante de vitesse de réaction observée avec la concentration initiale en réactifs. Nous devons donc accepter qu'il ne s'agit que d'une approximation mathématique simplifiée du processus. En ce qui concerne le traitement cinétique des résultats expérimentaux obtenus, des désaccords existent entre les différents chercheurs. Ceux-ci pourraient provenir des conditions dans lesquelles sont réalisées ces études cinétiques. L'importance de la réactivité des différentes fonctions mises en jeu, des concentrations, de la formation de liaisons hydrogène et éventuellement d'autres types d'associations entre les espèces présentes dans le mélange réactionnel, ont été démontrées. Il est à noter que la majorité de ces études ont été réalisées sur des réactions modèles. C'est-à-dire, quand au moins un des composants était de type monofonctionnel. En travaillant dans ces

conditions, les produits obtenus sont en général des substances de faible masse molaire bien définies, pouvant être isolées et analysées.

Dans les processus réels de polyaddition, les espèces réactives croissent continuellement à la suite de réactions consécutives. Ainsi, le problème devient de plus en plus compliqué. Le nombre de constantes de vitesse se multiplie à partir des premiers stades de la réaction. L'augmentation de la masse molaire au cours de la réaction conduit à l'augmentation de la viscosité et à la diminution progressive de la mobilité des espèces moléculaires. La cinétique de la formation de réseau polyuréthane est donc fortement dépendante de la méthode de synthèse employée.

Au travers de ces nombreuses études, différentes techniques de suivi cinétique sont utilisées comme : le titrage chimique permettant de suivre la disparition d'un des réactifs, le plus souvent celle de l'isocyanate ou des méthodes plus complexes faisant appel aux analyses FTIR, RMN ou HPLC qui ont l'avantage de mettre également en évidence la présence de réactions secondaires.

# *Chapitre II*

# Stratégie et matériaux

Avant de détailler la partie expérimentale de notre travail, il nous semble judicieux d'expliciter ici la stratégie que nous avons adoptée pour le mener à bien.

Comme indiqué dans l'introduction du chapitre précédent, nos travaux de recherche se focalisent sur la compréhension de la réactivité des liants des couches protectrice et magnétique afin d'identifier les causes potentielles de l'arrachement partiel des assemblages multicouches. Ce choix découle d'une étude préliminaire, qui consistait à identifier l'interface de rupture au sein de l'assemblage multicouche.

La première partie de ce chapitre présente cette étude préliminaire. La méthode d'analyse exploitée est brièvement exposée avant d'introduire les résultats obtenus. Ces derniers seront également discutés.

La seconde partie de ce chapitre est axée sur de la présentation des différents systèmes modèles sélectionnés pour mener à bien cette thèse. Les produits nécessaires à la réalisation de ces systèmes modèles seront listés et leurs caractéristiques seront décrites.

## II.1 Etude préliminaire et stratégie de recherche

Le développement d'une adhésion excessive entre l'assemblage multicouche et un support en PVC se manifeste après encollage des bandes magnétiques sur les cartes bancaires en PVC, lors du stockage, au cours duquel les plaques de cartes bancaires (ou cartes bancaires) sont empilées les unes sur les autres. En effet, la face supérieure de la bande magnétique, c'est-à-dire la couche de protection, est en contact direct avec la surface en PVC de la plaque supérieure et adhère alors à cette dernière. La force d'adhésion entre ces deux éléments, bande magnétique et surface PVC, est telle qu'elle peut conduire à un arrachement partiel de l'assemblage multicouche lorsque les différentes plaques ou cartes bancaires sont séparées du reste de la pile (*voir paragraphe 1.3.2 Adhésion excessive avec une surface PVC*). La bande magnétique se retrouve en partie sur la plaque PVC sur laquelle elle a été encollée au cours de l'étape de tape laying (*voir paragraphe 1.3.1 Procédé d'application de la bande magnétique sur le support PVC*) et en partie sur la plaque PVC supérieure avec laquelle elle a développé une adhésion durant l'empilement.

Pour la suite de ce manuscrit, le côté de la plaque PVC sur laquelle l'assemblage multicouche magnétique a initialement été encollé par le client sera nommé **face 1** (*Figure 37*).

La **face 2** correspondra quant à elle à la face de la plaque PVC sur laquelle aucun assemblage magnétique ne devrait être encollé. Cependant, suite au stockage des plaques par empilement, cette **face 2** présentera une partie arrachée de la bande magnétique encollée sur la plaque PVC inférieure (*Figure 37*).

*Figure 37 : Photographie de différentes faces de plaques PVC après séparation*

L'assemblage magnétique de la **face 1** présente alors des « trous » correspondant à la partie de l'assemblage multicouche resté collé sur la plaque PVC supérieure (**face 2**).

### II.1.1 Méthodes expérimentales : MEB et EDX

Les différentes faces des plaques de cartes bancaires en PVC présentant chacune une partie de la bande magnétique arrachée ont été observées à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la microanalyse par énergie dispersive de rayons X (EDX).

Le principe de l'analyse MEB est basé sur l'exploitation des signaux émis par un échantillon soumis à un bombardement électronique. Un faisceau d'électrons produit par une cathode (filament à effet de champ), balaie la surface de l'échantillon entrainant alors des phénomènes d'émission de rayonnements (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger et RX). Ces émissions sont caractéristiques du matériau analysé. Des monochromateurs dirigent alors ces différents types d'émissions vers les détecteurs afin de reconstruire une image. Pour obtenir des images de matériaux isolants il est nécessaire de réaliser un traitement de surface afin de rendre ce dernier conducteur. Dans notre cas les échantillons analysés ont préalablement été recouvert par une fine couche de carbone.

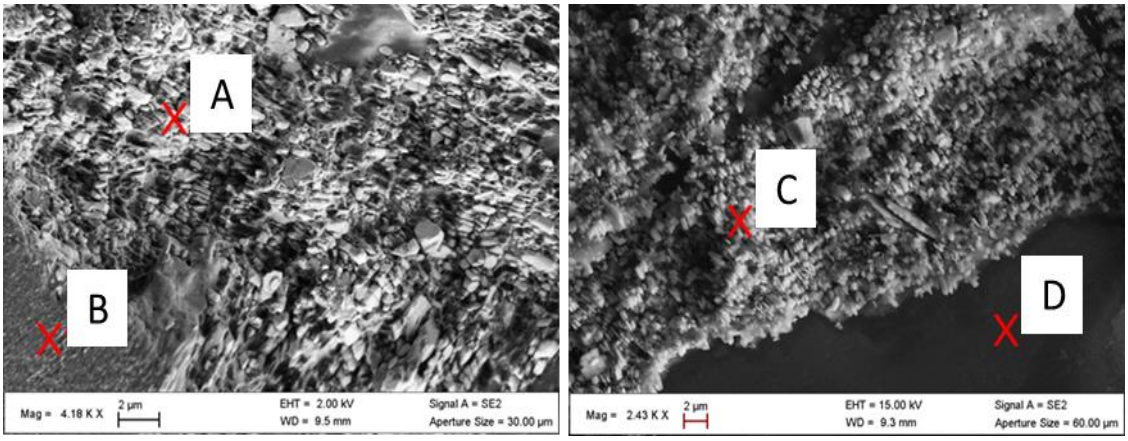
L'analyse EDX repose quant à elle sur l'émission des photons X libérés par l'échantillon sous l'action du faisceau d'électrons. L'énergie émise par les photons est caractéristique de chaque atome. La composition chimique de l'échantillon peut ainsi être estimée. Il est à noter que l'analyse quantitative est obtenue pour les atomes possédant plus de deux couches électroniques ($Z > 10$).

La microanalyse X est qualitative et semi-quantitative. Les études microstructurales ont été effectuées avec un MEB Zeiss Supra 55 (Annexe I).

### II.1.2 Résultats et discussion

La *Figure 38* présente les clichés MEB des parties de bandes magnétiques visibles à la fois sur les **faces 1** et **2** de plaque PVC. Nous avons défini différentes zones : les zones A et B pour la **face 1** et les zones C et D pour la **face 2**. La zone C correspond à une partie arrachée de la bande magnétique reportée sur la plaque PVC supérieure et la zone D à la surface PVC de cette plaque. La zone A correspond à un des « trous » présents sur la bande magnétique de la **face 1** et la zone B a une partie non arrachée de cette bande magnétique. La zone D, surface en PVC, apparait comme une surface lisse. La zone B correspond à une partie non arrachée de la bande magnétique et donc à la couche de protection sur laquelle des résidus de cire peuvent

encore être présents après retrait du substrat PET. Elle apparait comme texturée avec des motifs orientés parallèlement à la bande magnétique. Ces images montrent des structures de matrice similaires pour les zones A et C. Elles présentent chacune un grand nombre de particules de morphologie identique, hexagonales. Ces particules ont une taille uniforme avec des dimensions de l'ordre du nanomètre et présentent une orientation qui semble non aléatoire. Les plaques hexagonales se trouvent en majorité dans des plans perpendiculaires à la surface du matériau. Cette morphologie pourrait correspondre aux particules magnétiques orientées au cours du procédé industriel [132] [133].




***Face 1*** ***Face 2***

*Figure 38 : Clichés MEB des parties de l'assemblage multicouche présent sur les* ***faces 1*** *et* ***2*** *de plaque PVC après arrachement.*

Afin de confirmer ou infirmer cette hypothèse, et le lien entre les zones A et C, la composition d'extrême surface des matériaux a été analysée par EDX.

Les analyses de chacune des différentes zones identifiées ont été conduites. L'ensemble des résultats obtenus sont résumés dans le *Tableau 4* et à titre d'exemple la *Figure 39* représente l'exemple du spectre EDX de la **face 2** de la plaque PVC et plus précisément de la zone C. C'est-à-dire la zone sur laquelle la bande magnétique s'est reportée. Les pics respectifs du carbone, de l'oxygène, du fer, du chlore et du baryum sont clairement identifiés.

| | Zone A %At | Zone B %At | Zone C %At | Zone D %At |
|---|---|---|---|---|
| C | 63 | 94 | 54 | 90 |
| O | 23 | 6 | 28 | 6 |
| Cl | 2 | 0 | 2 | 4 |
| Ba | 1 | 0 | 1 | 0 |
| Fe | 11 | 0 | 15 | 0 |

*Tableau 4 : % atomiques estimés en microanalyse X pour chacune des zones observées*

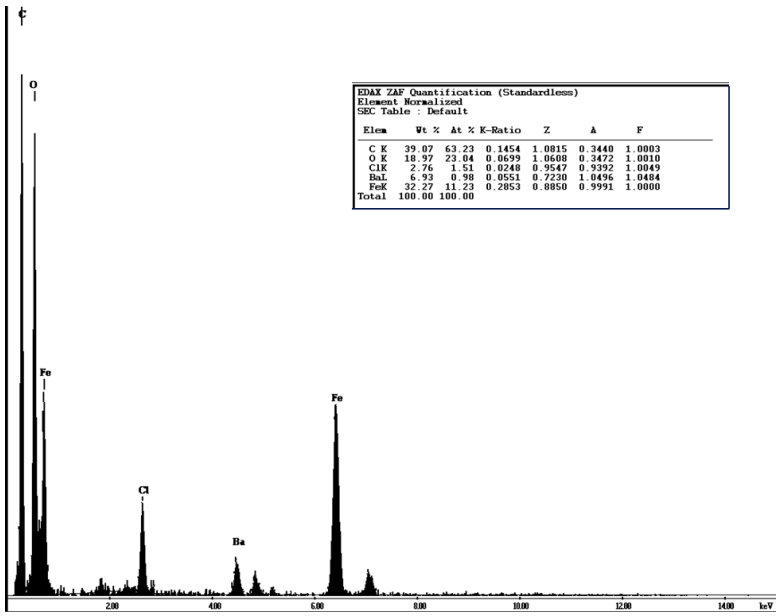



*Figure 39 : Attribution des pics relevés sur le spectre EDX de la face 2 zone 1*

Il est difficile de tirer des conclusions quant à la présence des atomes de carbone et d'oxygène, caractéristiques de nombreuses structures chimiques, notamment des réseaux constituants les couches protectrice et magnétique. Par ailleurs, la quantité de carbone n'est pas représentative de l'échantillon puisque ce dernier a préalablement été recouvert par un dépôt de carbone afin d'améliorer sa conductivité. La présence d'atomes de chlore peut quant à elle être attribuée à la plaque PVC ou au réseau polyuréthane constituant le liant de la couche magnétique (*voir paragraphe suivant II.2 Présentation des systèmes modèles*). En effet, l'un des réactifs utilisés pour former cette couche est un copolymère polychlorure de vinyle, acétate de polyvinyle et alcool polyvinylique (PVC-PVAc-PVOH). La détection des atomes de baryum et de fer est intéressante car ils proviennent des particules magnétiques utilisées, l'hexaferrite de baryum.

Le Ba et le Fe sont détectés dans des proportions proches de celles constituant le pigment magnétique pour les zones A et C (rapport Ba/Fe d'environ 1/12). Le % en atome d'oxygène est légèrement plus important que celui associé à la formule de l'hexaferrite de baryum. Ceci s'explique aisément par la présence de ce dernier dans d'autres éléments de l'assemblage multicouche, comme au sein de la structure chimique des réseaux polyuréthanes à l'origine des liants des couches de protection et magnétique.

La présence de particules magnétiques sur les deux **faces 1** et **2** des plaques PVC prouve que la rupture de l'assemblage se localise au moins en partie au sein de la couche magnétique. La rupture est donc cohésive. C'est-à-dire que la rupture se produit au sein de la couche magnétique et non à l'interface entre les différentes couches de l'assemblage multicouche. Cette dernière présente donc une faiblesse vis-à-vis du reste de l'assemblage multicouche et l'adhésion qui se développe entre la plaque PVC supérieure et l'assemblage multicouche est suffisamment importante pour que la couche magnétique cède.

L'ensemble de ces résultats met en évidence une cohésion moins importante au sein de la couche magnétique par rapport à la couche protectrice et aux interfaces entre les différentes couches PVC-couche protectrice, couche protectrice-couche magnétique et couche magnétique-PVC.

Il parait donc essentiel d'étudier la couche magnétique. Par ailleurs, nous avons également choisi de nous intéresser à la couche de protection qui est en contact direct avec la plaque PVC supérieure lors de l'empilement. Les éléments constitutifs de la couche de protection sont également susceptibles d'interférer lors des réactions à l'origine de la formation de la couche magnétique. En effet, ces deux couches sont issues de la transformation entre polyols et polyisocyanates/isocyanates en réseau polyuréthane. Les fonctions alcool et isocyanate résiduelles de la couche protectrice peuvent donc réagir avec les réactifs de la couche magnétique au cours de l'application de cette dernière. Ces réactions sont alors susceptibles d'influencer les propriétés de la couche magnétique et plus généralement de l'assemblage multicouche.

## II.2 Présentation des systèmes modèles

Dans ce projet de recherche nous avons donc étudié en priorité les couches protectrice et magnétique de l'assemblage multicouche (*voir introduction Figure 1*).

Les vernis et enduits appliqués pour préparer respectivement la couche protectrice et la couche magnétique sont constitués d'un liant (base de prépolymères et un durcisseur) en solution ou suspension dans un mélange de solvant tétrahydrofurane (THF)/toluène (80:20) et de nombreux additifs (pigments, modificateurs de rhéologie, charges, agents anti-mousse…).

Afin de simplifier l'étude, nous nous sommes focalisés sur le liant présent dans les deux couches. Ainsi, nous avons choisi d'étudier des systèmes modèles ne contenant aucun additif, de telle sorte que ces derniers ne soient composés que des réactifs essentiels à la formation des réseaux polyuréthanes assurant la cohésion de la couche. Pour chacune des couches étudiées, le liant se compose d'un polyol et d'un mélange d'isocyanates. Ces modèles ont été préparés avec un seul solvant, le THF afin de permettre d'une part de dissoudre les réactifs et d'autre part d'assurer l'homogénéité du mélange.

Les systèmes modèles représentant les liants des couches magnétiques et de protection sont finalement composés à partir de trois réactifs commerciaux et un solvant :

-Deux polyols, à savoir une résine phénoxy pour la couche protectrice et un copolymère dérivé du polychlorure de vinyle pour la couche magnétique

-Un durcisseur, un mélange d'isocyanates dérivé du MDI, le même étant utilisé pour chacune des couches protectrice et magnétique.

-Un solvant, le tétrahydrofurane (THF)

### II.2.1 Polyol 1 : La résine phénoxy

Les résines phénylées sont des polymères thermoplastiques de masse molaire moyenne à élevée issus de la condensation d'épichlorhydrine et de bisphénol A. Ces polymères portent des groupes époxyde terminaux, ainsi que des groupements hydroxyle secondaires le long du squelette carboné (*Figure 40*).

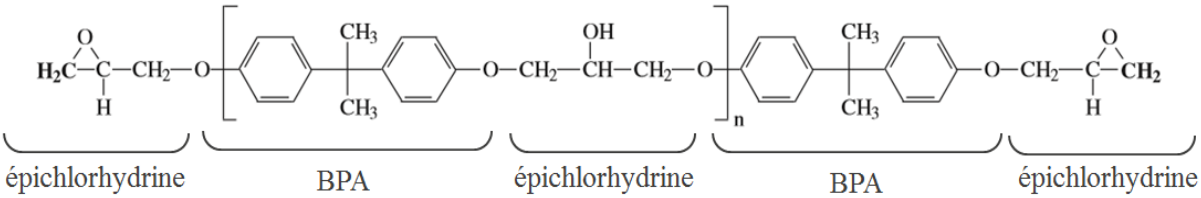



*Figure 40 : Structure chimique de la résine phénoxy*

La résine phénoxy (polyhydroxyéthers) sera noté **P1** pour la suite de l'étude. Ses caractéristiques principales sont répertoriées dans le *Tableau 5*.

| $M_w$ (g.mol$^{-1}$) | $M_n$ (g.mol$^{-1}$) | n | $T_g$ (°C) | Đ | $f_{OH}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 52000 | 13000 | 40 | 92 | <4 | 40 |

*Tableau 5 : Caractéristiques de **P1** communiquées par le fournisseur*

Le polymère est fourni sous forme de granulés et s'avère stable dans des conditions de stockage usuelles. Cependant il peut absorber environ 1 %m d'eau s'il reste exposé pendant de longues périodes à l'atmosphère. Il peut être solubilisé dans de nombreux solvants polaires, aprotiques comme le THF, pour faciliter la formulation des mélanges au sein desquels il sera incorporé. Par ailleurs, ce polyol a été sélectionné par l'entreprise pour ses capacités de mouillage et d'établissement de liaisons faibles avec les couches polaires et les charges pour l'obtention de revêtements performants. Ce polymère est vitreux à température ambiante ($T_g$ = 92 °C). La masse molaire moyenne en masse ($M_w$) est de l'ordre de 52000 g.mol$^{-1}$ et la masse molaire moyenne en nombre ($M_n$) avoisine les 13000 g.mol$^{-1}$. Une molécule moyenne contient donc environ quarante groupes hydroxyle régulièrement espacés pour la formation d'un réseau PU.

La structure du composé ainsi que certaines des caractéristiques annoncées nécessaires pour la suite du projet ont été vérifiées par spectroscopie infrarouge (FTIR), analyse calorimétrique différentielle (DSC) et chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

Un échantillon a donc été analysé par spectroscopie infrarouge (FTIR) (Annexe II).

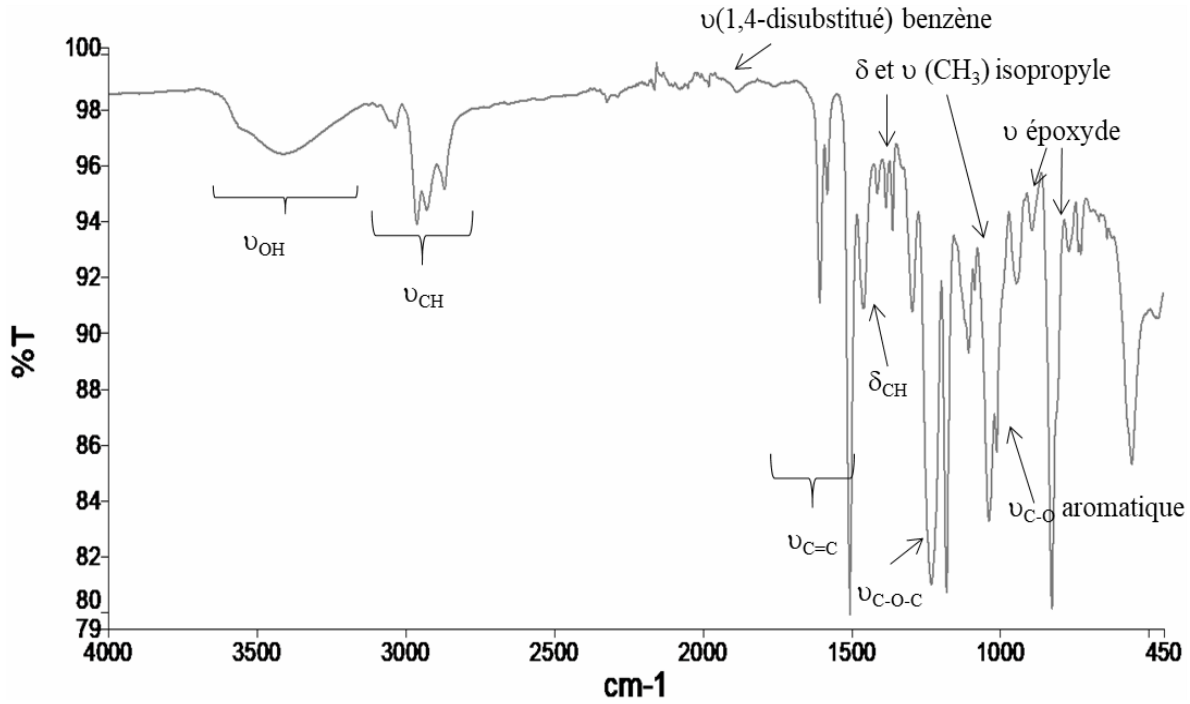



*Figure 41 : Spectre FTIR de **P1***

Le spectre obtenu (*Figure 41*) présente une large bande d'absorption à 3417 $cm^{-1}$ correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons O-H ainsi que des bandes entre 1296 et 1011 $cm^{-1}$ attribuées à l'élongation C-O caractéristique des groupements hydroxyle. Il est à noter que les bandes d'absorption entre 1296 et 1011 $cm^{-1}$ peuvent également être associées aux vibrations d'élongation de la liaison C-O mais des fonctions éther cette fois-ci. Les bandes entre 3100 et 3000 $cm^{-1}$ correspondent à l'élongation des CH aromatiques et celles entre 1760 et 1506 $cm^{-1}$ à l'élongation C=C du squelette aromatique. Les bandes entre 2964 et 2872 $cm^{-1}$ sont attribuées aux vibrations d'élongation des CH, $CH_2$, $CH_3$ aliphatiques et les bandes à 1506 et entre 1462 et 1362 $cm^{-1}$ sont associées aux déformations C-H des $CH_2$ et $CH_3$ aliphatiques. Les fonctions époxyde, sont quant à elles caractérisées par la présence de bandes à 1296 et 1231 $cm^{-1}$ qui correspondent aux vibrations d'élongation C-O-C et les bandes à 892 et 768 $cm^{-1}$ attribuées aux vibrations d'élongation des cycles époxydes. Il reste cependant difficile d'attribuer avec précision l'ensemble des bandes car certaines fonctions chimiques peuvent posséder des bandes d'absorbance similaires. Cependant, l'ensemble des bandes caractéristiques des fonctions éther, alcool, époxyde, et aromatique obtenues confirment la structure annoncé par le fournisseur.

La $T_g$ du polymère peut être identifiée par calorimétrie différentielle à balayage (en anglais, Differential Scanning Calorimetry ou DSC). La valeur expérimentale obtenue après une seconde montée en température est 92 °C à 10 °C.$min^{-1}$, valeur alors en parfait accord avec la donnée

fournisseur (Annexe III). La $T_g$ obtenue lors de la première montée en température est inférieure (68 °C). Il est possible que le polyol **P1** est subi une plastification par $H_2O$.

La masse molaire a quant à elle été mesurée par analyse chromatographique par exclusion stérique (SEC). Le détail de l'appareillage et notamment du type de colonnes utilisées est précisé dans l'Annexe IV. D'après les chromatogrammes obtenus, la masse molaire moyenne en nombre $M_n$ = 18100 g.mol$^{-1}$, la masse molaire moyenne en masse $M_w$ = 38100 g.mol$^{-1}$ et la dispersité Đ= 2,1. Ces valeurs sont relatives à un étalonnage polystyrène. Les valeurs $M_n$ et $M_w$ sont supérieures aux masses molaires attendues et par conséquent le nombre de motifs de répétition calculé à partir de ces données également avec n = 63. Cependant nous ne savons pas si les données fournisseurs sont des masses absolues ou relatives à un étalon. La teneur en OH a été estimée à environ 6 %m.

Afin de confirmer la teneur en fonction hydroxyle, donnée importante pour la suite de notre étude, un dosage chimique de ces dernières a été réalisé par un monoisocyanate. Les détails de ce dosage sont décrits dans l'Annexe V. La moyenne obtenue sur trois dosages est de l'ordre de 6 %m ce qui semble en parfait accord avec les résultats SEC. La fonctionnalité en nombre du polyol **P1** est donc de 63.

## II.2.2 Polyol 2 : Copolymère dérivé du polychlorure de vinyl

Le polychlorure de vinyle modifié est un terpolymère (PVC-PVA-PVAc) de chlorure de vinyle, acétate vinylique et alcool vinylique (*Figure 42*). Ce produit est fourni sous forme de poudre et sera noté **P2**.

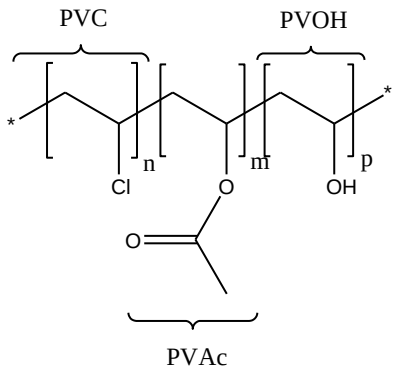



*Figure 42 : Structure chimique du polychlorure de vinyl modifié*

Les informations livrées par le fournisseur sont présentées dans le *Tableau 6*.

La structure de **P2** est composée à 90 %m de chlorure de vinyle, 4 %m d'acétate de vinyle et 6 %m d'alcool vinylique. La teneur en fonction hydroxyle de la résine est d'approximativement 2,3 %m. La masse molaire moyenne en nombre ($M_n$) avoisine les 27000 g.mol$^{-1}$. La fonctionnalité moyenne $f_{OH}$ du polymère serait donc de 36,8. Sa transition vitreuse relativement élevée lui confère une bonne stabilité thermique ($T_g$ = 79 °C). **P2** possède un paramètre de solubilité proche de celui du THF et peut donc être dissous à l'aide de ce dernier.

| $M_n$ (g.mol$^{-1}$) | %OH | Tg (°C) | $f_{OH}$ |
|---|---|---|---|
| 27000 | 2.3 | 79 | 36.8 |

*Tableau 6 : Caractéristiques de **P2** communiquées par le fournisseur*

De la même manière que pour **P1** nous avons contrôlé expérimentalement les informations fournies. Le spectre FTIR obtenu pour **P2** est présenté sur la *Figure 43*.

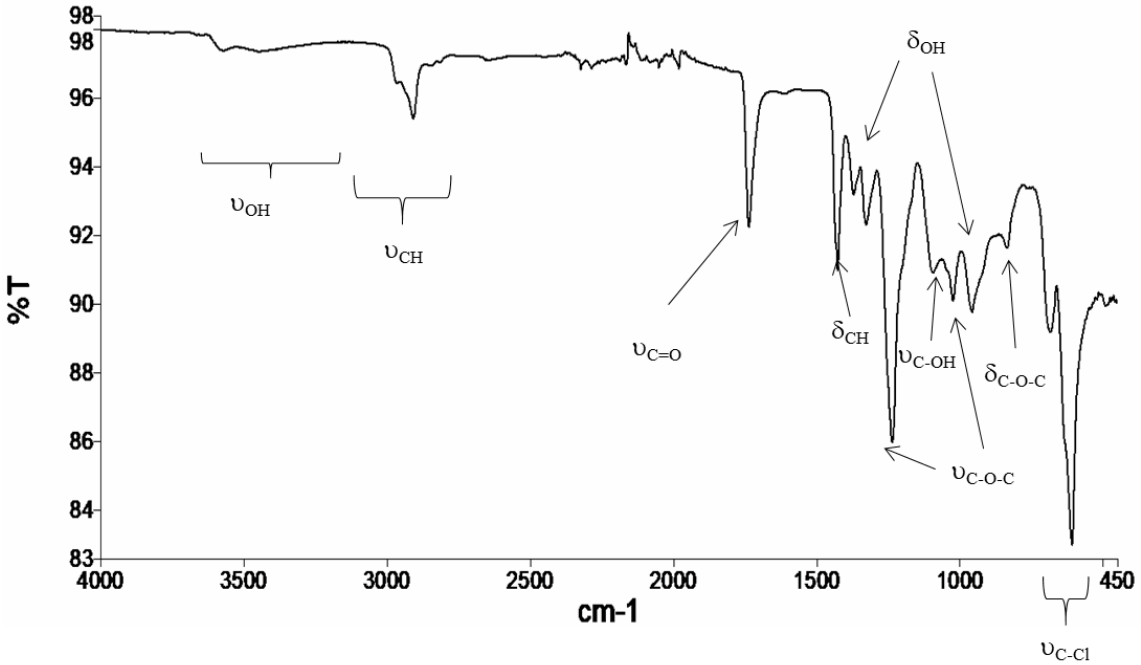



*Figure 43 : Spectre FTIR de **P2***

Les bandes identifiées à 1737, 1235 et 1023, et 833 cm$^{-1}$ correspondant respectivement aux vibrations d'élongation C=O, d'élongation C-O et de déformation C-O-C, peuvent être attribuées aux fonctions ester présentes dans le motif PVAc de la structure polymère annoncée. Les bandes d'absorption à 3578 et 3442 cm$^{-1}$ se rapportent aux vibrations d'élongation de fonctions alcool pouvant être assimilées au motif PVA, ainsi que les bandes présentes à 1326 et 956 cm$^{-1}$ attribuées à la déformation O-H. Quant à la bande d'absorption à 1094 cm$^{-1}$ il

pourrait également s'agir de l'élongation C-O d'un groupement alcool secondaire. La présence du motif PVC est quant à elle mise en évidence par les bandes correspondant aux élongations de liaison C-Cl 682 et 607 $cm^{-1}$. Le spectre FTIR obtenu pour l'échantillon de **P2** semble donc en bon accord avec la structure chimique indiquée.

La $T_g$ du polymère **P2** a été déterminée par DSC. La valeur obtenue est de l'ordre de 79 °C par DSC que ce soit au cours de la première montée en température ou de la seconde. Cette dernière est donc en accord avec celle fournie (Annexe III).

Par chromatographie d'exclusion stérique en phase organique (THF), les masses molaires relatives à un étalonnage polystyrène obtenues pour l'échantillon de **P2** sont : $M_n$ = 21400 $g.mol^{-1}$ $M_w$ = 38500 $g.mol^{-1}$ Đ =1,8 (Annexe IV). La masse molaire moyenne en nombre ($M_n$) est donc inférieure à celle annoncée ($M_n$ = 27000 $g.mol^{-1}$). La fonctionnalité moyenne en nombre $f_{OH}$ est estimée à 29.

Le pourcentage d'hydroxyle dans **P2** est obtenu par dosage en retour d'un monoisocyanate (Annexe V). Ainsi, pour ce composé la valeur expérimentale moyenne est de 2,5 %m. Cette valeur est en bon accord avec celle données par le fabricant (2,3 %m).

### II.2.3 Durcisseur : mélange d'isocyanates

Afin de réticuler les polyols **P1** et **P2**, un durcisseur isocyanate a été choisi. Ce dernier sera noté **I3** pour la suite du manuscrit. Ce composé est un dérivé du diphénylméthane diisocyanate (MDI). Les différents isomères du MDI ainsi que l'un des dérivés possibles sont représentés *Figure 44*. Le MDI possède trois isomères structuraux qui diffèrent selon la position relative des groupements fonctionnels NCO sur le noyau aromatique (position ortho ou para par rapport au pont méthylène entre les deux noyaux). L'oligoisocyanate représenté est également appelé poly(MDI).

**I3** se présente sous forme de liquide brun de faible viscosité. Les quelques caractéristiques mentionnées par le fournisseur sont les suivantes (*Tableau 7*) : le produit possède une fonctionnalité moyenne de 2,1 en NCO correspondant à un pourcentage massique de l'ordre de 32,5 %m. Sa densité est estimée à 1,22 $g.cm^{-3}$ pour une température de mesure de 20 °C. Comme tout isocyanate, le produit nécessite un stockage hermétique à des températures comprises entre 10 et 30 °C car il craint l'humidité.

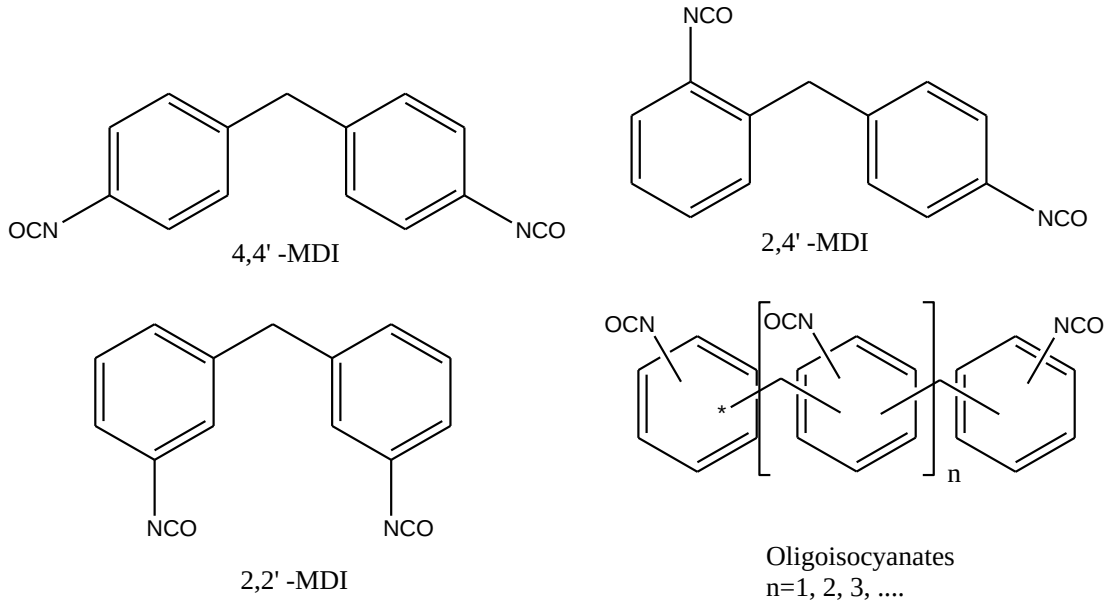



*Figure 44 : Structure chimique du MDI et du Polyméthylène polyphényl isocyanate*

| $f_{NCO}$ | %NCO |
|---|---|
| 2.1 | 32.5 |

*Tableau 7: Caractéristiques de **I3** communiquées par le fournisseur*

Ne disposant que de peu d'informations concernant ce produit nous avons cherché à compléter et vérifier la véracité des données fournies.

Pour cela, comme pour les autres réactifs de nos systèmes, nous avons caractérisé un échantillon de **I3** par FTIR. Le spectre IR obtenu pour le MDI est présenté sur la *Figure 45*.

Sur le spectre FTIR de **I3**, apparaissent clairement toutes les bandes caractéristiques des groupements propres à ce produit, cycle aromatique et fonction isocyanate. Les bandes caractéristiques étant identifiées à 3026, 1578,1523 $cm^{-1}$ respectivement pour les élongations CH, C=C et C-C des cycles aromatiques et 802 $cm^{-1}$ pour la déformation CH. A 2253 $cm^{-1}$ se trouve la bande caractéristique de l'élongation N=C=O. Les bandes à 1435 et 1416 $cm^{-1}$ peuvent quant à elles être attribuées à la déformation du $CH_2$ reliant deux cycles aromatiques. Il faut également noter la présence de bandes de faible intensité par rapport au reste du spectre à 3696 et 3300 $cm^{-1}$ pouvant être attribuées aux vibrations d'élongation N-H, mais également à 1178 et 1639 $cm^{-1}$ pouvant être respectivement associées aux vibrations d'élongation C=O de groupements uretidione ou urée. Ces derniers sont issus de la formation de produits de cyclisation [16] [23] [33] [34] ou de réaction avec l'eau [16] [23] [11] [22] [19] [67] [68].

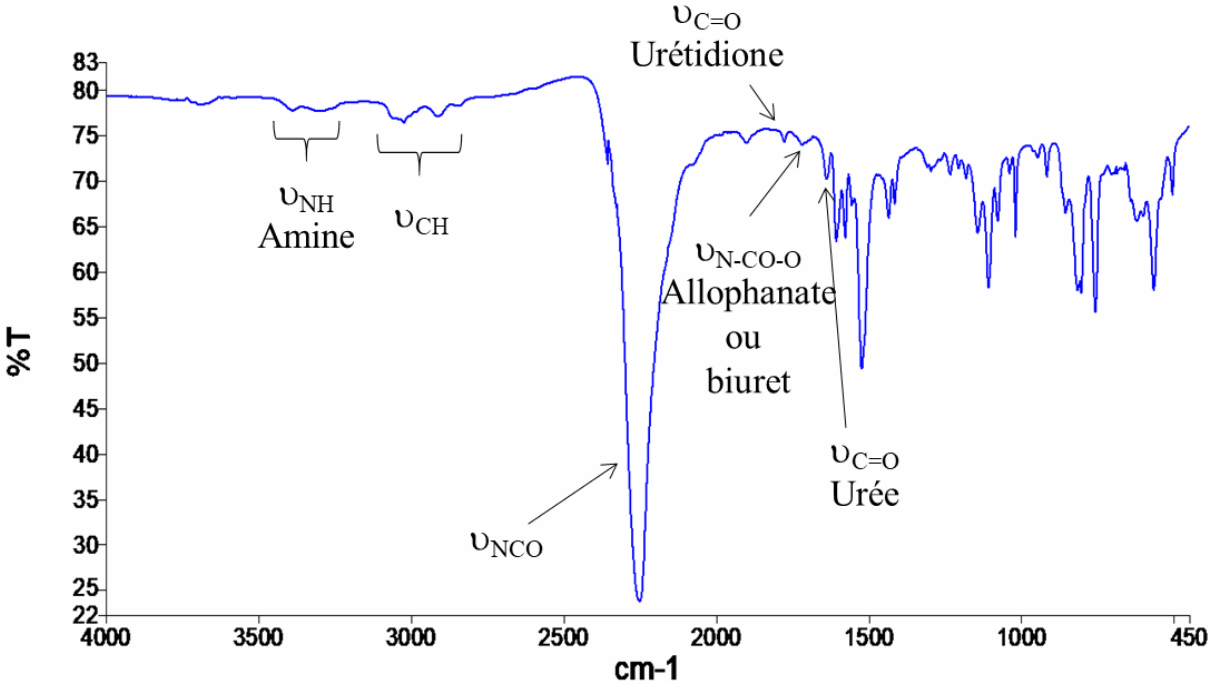



*Figure 45 : Spectre FTIR de l'isocyanate **I3***

Le dosage chimique des fonctions isocyanate est effectué par dosage en retour d'un excès de dibutylamine par une solution d'acide chloridrique (HCl) normée à 0,5 N. Ce dosage a permis de confirmer la valeur du taux d'isocyanate à 32,5 %m. Les détails de ce dosage sont décrits dans l'Annexe V.

Une analyse DSC a permis d'estimer la $T_g$ du produit à -68 °C (1ère et 2ème chauffe) (Annexe III).

## II.2.4 Réactivité au sein des systèmes modèles

Les principaux constituants étudiés ayant été caractérisés, nous les avons utilisés pour préparer les systèmes modèles représentant chacune des couches protectrice et magnétique. Pour la suite de ce projet de recherche le **modèle A** correspondra à la couche de protection et le **modèle B** à la couche magnétique. La composition de ces systèmes modèles est répertoriée dans le *Tableau 8*.

Afin de représenter les réactions à l'origine de la formation du liant de la couche de protection, le **modèle A** reprend la combinaison du polyol **P1** et de l'isocyanate **I3** dans le THF.

De la même manière, pour la couche magnétique, le **modèle B** est constitué de la combinaison du polyol **P2** et de l'isocyanate **I3** dans le THF.

| | **Modèle A : Couche de protection** | **Modèle B : Couche magnétique** |
|---|---|---|
| **Solvant** | THF | THF |
| **Durcisseur** | I3 | I3 |
| **Prépolymère** | P1 | P2 |

*Tableau 8 : Systèmes modèles représentant les liants des couches magnétique et de protection*

Ainsi, les sites réactifs impliqués dans la formation du liant pour ces systèmes modèles sont les fonctions isocyanate portées par le durcisseur (**I3**) et les fonctions hydroxyle des polyols (**P1** et **P2**). Ces réactions conduisent à la formation d'un réseau tridimensionnel PU puisque la fonctionnalité moyenne des réactifs mis en jeu est supérieure à 2.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la synthèse d'un PU peut s'accompagner d'un certain nombre de réactions secondaires. Ces dernières dépendent des conditions expérimentales comme, la température, les structures chimiques et proportions des réactifs, les traces d'eau.... La *Figure 46* reprend de manière schématique l'ensemble de ces réactions [134].

Pour résumer ce schéma, quatre espèces chimiques sont susceptibles de réagir entre elles : les fonctions isocyanate, hydroxyle, époxyde ainsi que l'eau qui peut se trouver à l'état de traces.

La réaction attendue est celle impliquant les fonctions isocyanate et alcool pour conduire à l'uréthane (0).

Les groupements isocyanate peuvent réagir entre eux pour donner des dimères(1), trimères(2) ou polymères(3) ou des carbodiimides(4).

Ces carbodiimides peuvent réagir à nouveau avec un isocyanate pour former l'urétonimine(5).

La réaction d'un groupement uréthane, déjà présent, avec un autre isocyanate conduit à la formation de groupements allophanate(6).

La présence de traces d'eau peut conduire à la formation de l'acide carbamique par réaction avec l'isocyanate. Ce dernier se décompose pour donner du $CO_2$ et une amine(7). L'amine peut réagir par la suite avec un autre isocyanate pour former une urée substituée(8). Cette urée peut à son tour réagir avec un autre isocyanate et former un biuret substitué(9).

Il est à noter que la présence des fonctions époxyde peut conduire à la formation de groupements oxazolidone(10) par réaction avec un isocyanate, un uréthane ou l'urée. De plus, la réaction entre un époxyde et une amine peut engendrer la formation d'une amine tertiaire(11).

Ce schéma montre la complexité de ces systèmes, qui selon les conditions expérimentales peuvent conduire à la formation de nombreux produits en plus des polyuréthanes attendus.

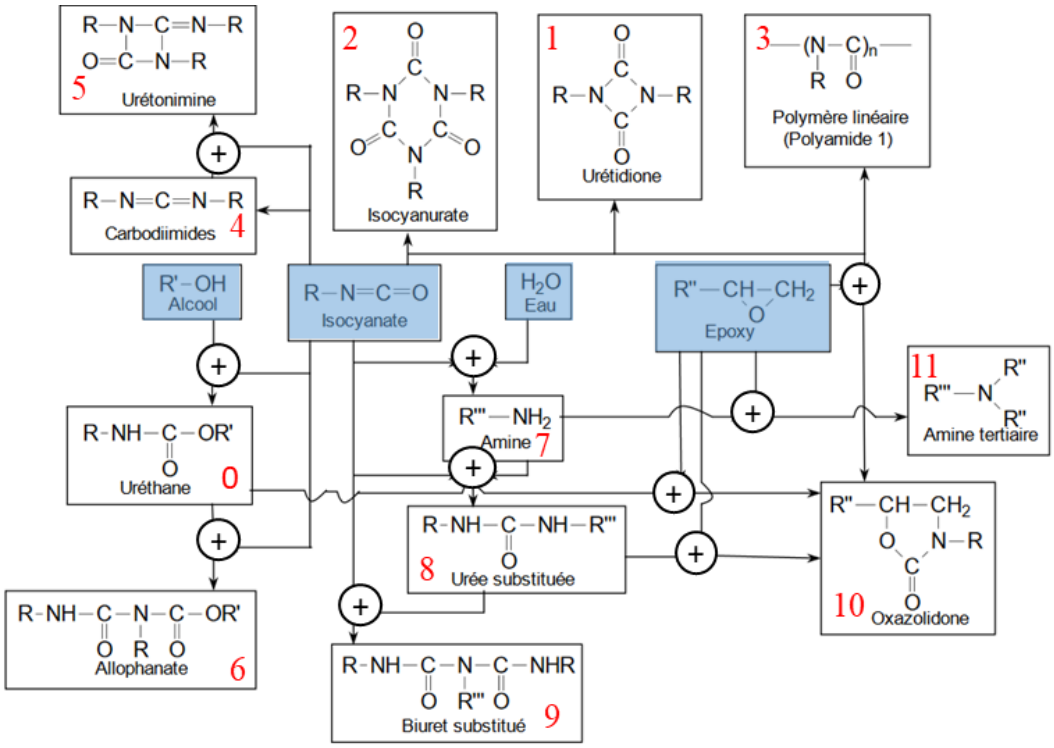



*Figure 46 : Schéma des différentes réactions susceptibles de se produire au sein de nos systèmes modèles* [134]

# CONCLUSION

L'analyse des assemblages multicouches arrachés après le développement d'une adhésion excessive entre ces derniers et une surface PVC a permis de mettre en évidence la présence d'atomes de baryum et de fer sur les deux faces observées, à savoir la face d'une plaque PVC sur laquelle une bande multicouche a été initialement encollée avant l'arrachement et l'autre sur laquelle le report d'une partie de la bande a été observé après arrachement. Ces résultats prouvent que les forces d'adhésion développées entre la bande magnétique et le PVC sont suffisamment intenses pour causer une rupture cohésive au sein de la couche magnétique.

Il est possible que le développement de l'adhésion entre l'assemblage multicouche et la couche PVC puisse être lié à la diffusion sous pression de réactifs n'ayant pas réagi ou partiellement lors des réactions se produisant au sein des différentes couches magnétique et de protection. C'est pourquoi, l'étude des cinétiques de polymérisation et des mécanismes réactionnels mis en jeu au sein de ces deux dernières est capitale pour la compréhension des relations procédés/structure/propriétés de ces systèmes complexes. Pour ce faire le suivi cinétique de systèmes modèles représentant les couches de protection (**modèle A**) et magnétique (**modèle B**) sera effectué. Ces systèmes modèles n'impliquent pas les additifs employés pour l'obtention des différentes couches protectrice et magnétique. Ainsi ils comprennent uniquement les réactifs principaux à l'origine de la formation du liant de chacune d'entre elles, c'est-à-dire un prépolymère hydroxylé et un durcisseur isocyanate dans du THF. Les valeurs des pourcentages en masse en fonctions réactives OH et NCO retenues pour la suite de l'étude sont celles déterminées expérimentalement soit **P1** : 6 %m, **P2** : 2.5 %m et **I3** : 32.5 %m.

# *Chapitre III*

# Etude des systèmes PU

La connaissance du processus réactionnel de réticulation du prépolymère par le durcisseur est indispensable pour contrôler les propriétés finales du matériau (rigidité, résistance aux solvants, tenue en température, propriétés de surface etc.).

Ce chapitre porte sur l'impact des conditions expérimentales (formulation, température et humidité) sur la cinétique de réaction de deux systèmes polyuréthanes, le **modèle A** et le **modèle B** qui représentent respectivement la couche de protection et la couche magnétique de l'assemblage multicouche magnétique.

La synthèse de PU a largement été étudiée, cependant les résultats qui ressortent de ces nombreuses études n'ont pas permis à ce jour d'établir de loi générale concernant la cinétique de réaction ou les mécanismes mis en jeu. D'après la littérature, les conditions de réaction (température, humidité, catalyseur, synthèse en masse ou en solvant...) ainsi que les réactifs utilisés (structure chimique et proportion) influent fortement la synthèse des PU et leurs caractéristiques physico-chimiques. Au cours de la production des bandes magnétiques, les conditions atmosphériques ne sont pas contrôlées et les réseaux PU sont réalisés hors stœchiométrie. C'est pourquoi, afin de mieux appréhender la cinétique de réaction de nos systèmes modèles plusieurs expériences ont été réalisées dans le but d'étudier l'effet du non contrôle de l'atmosphère sur les réactions OH/NCO mais aussi l'effet de l'écart à la stœchiométrie sur ces dernières. Pour chacun des **modèles A et B**, l'influence des rapports NCO/OH initiaux sur la cinétique de réaction et sur les propriétés du PU qui en découle, a été étudiée. Ainsi plusieurs séries d'expériences ont été menées sous deux atmosphères différentes, à savoir : sous argon en condition sèche et sous air. Une partie de ces expériences a été complétée d'une étude cinétique sous argon avec un ajout contrôlé d'eau. Trois proportions molaires des réactifs qui correspondent à la stœchiométrie, un excès de prépolymère (polyol) et un excès de durcisseur (isocyanate) ont été étudiés. L'influence de la température pour les conditions stœchiométriques, sous argon en condition sèche, a également été étudiée sur la cinétique de réaction du **modèle A**.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la détermination des rapports stœchiométriques qui seront étudiés pour chacun des systèmes modèles. La présentation des

techniques d'analyses et des protocoles expérimentaux est également abordée dans cette partie. Dans un premier temps, le choix de la technique de suivi cinétique sera justifié. Le mode opératoire sera ensuite détaillé pour chaque condition expérimentale utilisée.

La seconde partie de ce chapitre détaille les résultats obtenus pour l'étude cinétique correspondant aux différents systèmes **modèles A et B** en fonction des proportions et conditions expérimentales choisies. Les résultats seront également discutés.

Pour finir la troisième partie de ce chapitre sera consacrée à une étude comparative de la structure des matériaux obtenus en respectant les proportions industrielles pour les **modèles A et B** selon l'atmosphère employée. La méthode ayant permis la caractérisation des matériaux sera décrite dans un premier temps puis les résultats obtenus seront présentés et discutés.

# III.1 Partie expérimentale : Suivi cinétique

## III.1.1 Choix des rapports molaires OH/NCO

Afin d'étudier l'influence de la formulation sur la cinétique et les propriétés du matériau obtenu pour chacun des systémes **modèles A et B**, nous avons étudié trois cas :

-l'utilisation de proportions stœchiométriques avec un rapport molaire $r = \frac{n_{OH}}{n_{NCO}} = 1$, où $n_{OH}$ correspond à la quantité de matière en fonctions hydroxyle et $n_{NCO}$ à la quantité de matière en fonctions isocyanate.

-l'utilisation d'un excès de prépolymère et donc de fonctions OH avec r >1

-l'utilisation d'un excès de durcisseur, c'est-à-dire de fonctions NCO avec r <1

Les proportions à étudier ont été déterminées de manière à pouvoir rendre compte du comportement des formulations industrielles. Il était donc nécessaire que l'un des rapports molaires OH/NCO choisi soit identique à celui utilisé en production. Dans un premier temps, les rapports stœchiométriques des formulations employées en production ont été déterminés.

Pour la couche de protection (**modèle A**), 21,92 kg d'**I3** sont ajoutés à 73,39 kg de **P1** en production et pour la couche magnétique (**modèle B**), 32,75 kg d'**I3** sont ajouté à 69,05 kg de **P2**. Pour rappel, le % en masse des fonctions OH de la **P1** a été estimé à 6 %m et celui de **P2** à 2,5 %m. La teneur en NCO de **I3** est de 32,5 %m.

Ainsi, en production, pour la couche de protection, 1 mole d'isocyanate est introduite pour 1,5 moles d'hydroxyle. Quant à la couche magnétique, 2,5 moles d'isocyanate sont introduites pour 1 mole d'hydroxyle.

Pour la couche de protection, l'utilisation d'un excès de fonctions hydroxyle par rapport au nombre de fonctions isocyanate est donc mis en évidence, alors qu'à l'inverse l'utilisation d'un excès de durcisseur isocyanate est révélé pour la couche magnétique. Par conséquent, en l'absence de réactions secondaires, même après réaction complète entre les fonctions hydroxyle des polyols et isocyanate du durcisseur pour la couche de protection, une partie des fonctions hydroxyle reste disponible. Tandis que, pour la couche magnétique après réaction complète, dans l'hypothèse où il ne se produit pas de réaction secondaire, c'est une partie des fonctions isocyanate qui persiste.

Afin de disposer de formulations **modèle A et B** représentatives des conditions industrielles, les rapports stœchiométriques que nous avons choisis pour étudier l'influence des proportions en réactifs incluent les valeurs utilisées en production. L'ensemble des valeurs choisies est présenté dans le *Tableau 9*.

| | **r modèle A**<br>P1/I3 | **r modèle B**<br>P2/I3 |
|---|---|---|
| Stœchiométrie | 1 | 1 |
| Excès de polyols | 1,5 | 2.5 |
| Excès de durcisseur | 0.67 | 0.4 |

*Tableau 9 : Rapports stœchiométriques étudiés pour chaque système modèle*

## III.1.2 Technique de suivi cinétique

L'un des objectifs de cette étude vise à établir le suivi cinétique pour chaque formulation **modèle, A et B**, pour différents rapports stœchiométriques initiaux et sous diverses conditions atmosphériques (sec ou humide).

La réaction de polyaddition d'un PU peut être suivie par :

- la formation et la disparition de groupements chimiques
- des changements de propriétés physiques
- un dégagement de chaleur

Il existe donc différentes méthodes expérimentales pour suivre cette réaction : l'analyse chimique, la mesure de l'évolution des propriétés du polymère en formation (Tg, η, E, ε...) et l'analyse thermique. Les techniques de suivi cinétique de systèmes PU les plus utilisées dans la littérature sont la spectroscopie infrarouge (FTIR), l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC), l'analyse chromatographique par exclusion stérique (SEC), l'analyse chromatographique en phase liquide à haute performance (HPLC), la rhéologie et le titrage chimique. Les systèmes modèles que nous voulons étudier conduisent à la formation de réseau PU.

Après gélification une partie croissante du mélange devient insoluble et ne peut donc être analysée par des techniques nécessitant une dissolution préalable comme la SEC. Par ailleurs, la réalisation des polymérisations en solution complexifie l'utilisation de certaines techniques d'analyse comme la rhéologie (en raison de l'évaporation du solvant au cours du temps) ou la DSC qui

nécessiterait de travailler sous haute pression pour pallier à l'utilisation du solvant. Un travail sous haute pression nous éloignerait des conditions réelles de polymérisation de ces systèmes. C'est pourquoi le suivi cinétique par titration chimique a finalement été choisi. Par ailleurs, cette méthode de suivi cinétique ne nous limite pas à l'analyse d'un prélèvement mais permet l'analyse de l'ensemble du mélange réactionnel. Ainsi les incertitudes liées à l'hétérogénéité en concentration au sein du mélange peuvent être évitées. Cette technique permet également une analyse cinétique complète, à savoir jusqu'à conversion maximale, y compris après formation du gel.

Plusieurs expériences préliminaires ont été réalisées pour mettre au point le procédé de synthèse des systèmes modèles PU et leur suivi cinétique.

### III.1.2.1 Dispositif de synthèse

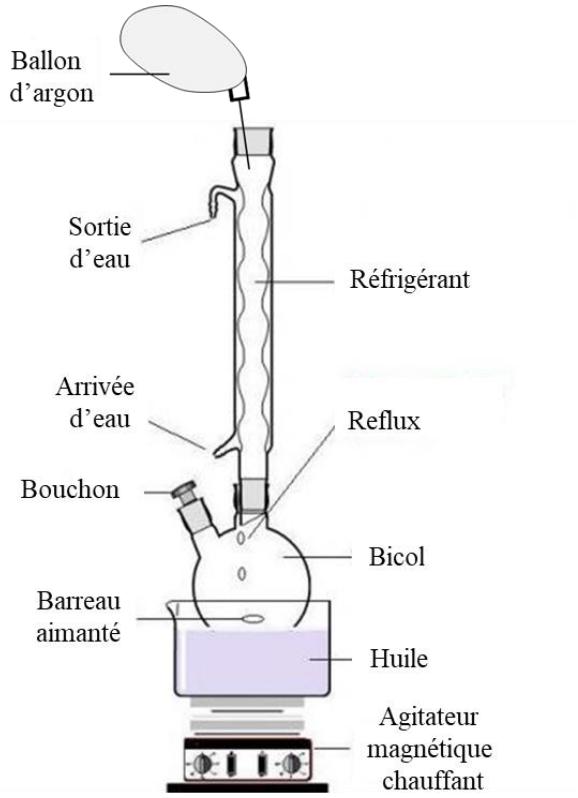



*Figure 47 : Schéma du montage expérimental pour la synthèse des PU*

La synthèse des réseaux polyuréthanes modèles est effectuée dans un bicol de 100mL en pyrex. Un montage à reflux est utilisé. Le système comporte un agitateur chauffant sur lequel repose un bain

d'huile de silicone thermostaté. L'agitation de l'huile et du mélange est assurée par un barreau aimanté. Ainsi, la température du mélange au cours de la réaction est contrôlée et maintenue homogène. La vitesse de rotation est fixée à 1200 tr.min$^{-1}$ quel que soit le mélange réactionnel étudié. Cette agitation doit être suffisamment importante pour être maintenue un maximum de temps au cours de la formation du gel issu de la réticulation du polyol (**P1** ou **P2**) avec le mélange d'isocyantes (**I3**). La température du réfrigérant est maintenue à 10 °C par circulation d'éthylène glycol. Le réfrigérant est fermé hermétiquement avec un septum surpiqué avec un ballon de baudruche afin d'éviter les risques de surpression susceptible de se produire au cours de la synthèse. La *Figure 47* schématise l'installation expérimentale.

### III.1.2.2 Préparation des mélanges pour les suivis cinétiques

Pour les suivis cinétiques réalisés sous argon en conditions anhydres, le polyol initialement sous forme solide (**P1** : granulé et **P2** : poudre) est d'abord introduit dans le bicol. Il est ensuite séché sous vide en température et conditionné sous argon afin d'éliminer les résidus d'eau susceptibles d'engendrer des réactions secondaires avec l'isocyanate. Le bicol est ensuite fixé au montage et le système est maintenu sous atmosphère inerte (argon). Le THF anhydre et distillé est ajouté et le mélange est agité 15 min avec une température consigne de 80 °C afin d'assurer la solubilisation complète du polyol. La température d'ébulition du THF étant de 66 °C, celle-ci correspond à la température du mélange. L'isocyanate est ensuite ajouté à l'aide d'une seringue. La quantité injectée est ajustée afin de correspondre aux différentes proportions que nous souhaitons étudier. La seringue est pesée avant et après injection pour connaitre la quantité précisément injectée. Le chronomètre est déclenché à l'instant où l'injection du durcisseur débute. Malgré toutes les précautions utilisées pour maintenir le système sous argon, il reste difficile de mener à terme les réactions qui se déroulent parfois sur plusieurs jours. Il est à noter par ailleurs que la masse de polyol introduite reste fixe, seule celle de l'isocyanate est ajustée afin de respecter les proportions étudiées. La concentration en réactifs est donc différente d'un système à un autre, cependant cela ne doit pas impacter les réactions en raison de la dilution élevée.

Concernant les suivis cinétiques réalisés sous argon avec ajout contrôlé d'eau, les mélanges sont préparés de manière similaire. Les quantités d'eau ajoutées ont été déterminées en fonction de la teneur en eau des solvants et des différents pigments utilisés dans les formulations industrielles. Ces dernières ayant été déterminées à l'aide de la méthode de Karl Fischer pour le solvant et des teneurs en

eau indiquées sur les fiches techniques des différents pigments. Dans ces conditions, avant d'introduire l'isocyanate, la quantité d'eau est ajoutée au polyol en solution à l'aide d'une seringue. La seringue est pesée avant et après injection pour connaitre la quantité d'eau précisément injectée. La quantité injectée est ajustée en fonction du système modèle.

Pour les suivis cinétiques effectués sous air la méthode de préparation des mélanges est identique, mais le polyol n'est ni séché ni conditionné initialement. Par ailleurs aucun flux d'argon n'est utilisé durant ces expériences.

Le récapitulatif des différentes formulations est présenté dans le *Tableau 10*.

| | | **Modèle A** : P1/I3 | | | **Modèle B** : P2/I3 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| r | | 0,67 | 1 | 1,5 | 0,4 | 1 | 2,5 |
| réaction sous argon (%m) | THF | 86,2 | 87,7 | 88,9 | 87,6 | 89,7 | 90,6 |
| | Polyol | 8,3 | 8,4 | 8,5 | 8,4 | 8,6 | 8,7 |
| | Isocyanate | 5,5 | 3,9 | 2,6 | 3,9 | 1,7 | 0,7 |
| | Eau | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| réaction sous air (%en masse) | THF | 86,2 | 87,7 | 88,9 | 87,6 | 89,7 | 90,6 |
| | Polyol | 8,3 | 8,4 | 8,5 | 8,4 | 8,6 | 8,7 |
| | Isocyanate | 5,5 | 3,9 | 2,6 | 3,9 | 1,7 | 0,7 |
| | Eau | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| réaction sous argon + eau (%m) | THF | 86,1 | 87,6 | 88,8 | 87,2 | 89,3 | 90,1 |
| | Polyol | 8,3 | 8,4 | 8,5 | 8,4 | 8,6 | 8,7 |
| | Isocyanate | 5,5 | 3,9 | 2,6 | 3,9 | 1,6 | 0,7 |
| | Eau | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |

*Tableau 10 : % massique des différents constituants pour chaque système modèle étudié ratio molaire*

Il est à noter que pour l'ensemble des réactions la température de consigne est de 80 °C soit 66 °C pour le milieu réactionnel. Cette température a été choisie afin de permettre l'étude des cinétiques de réaction des systèmes modèles sur des temps raisonnables suite à plusieurs essais à plus faible. De plus, la température moyenne lors de la production des assemblages multicouches magnétiques avoisine cette valeur de 80 °C.

### III.1.2.3 Le titrage chimique

La réaction de synthèse du PU est suivie par dosage chimique des fonctions NCO portées par le durcisseur (**I3**). Cette technique permet de suivre la disparition des groupements NCO (Annexe V) et donc d'accéder au degré de conversion (noté $\alpha_{NCO}$).

Le protocole expérimental s'inspire de celui du dosage des fonctions NCO décrit par la norme NF T52-132. Ainsi, lorsque le temps de synthèse souhaité est écoulé, un excès de dibutylamine (DBA) est ajouté à partir d'un mélange de DBA-THF préalablement préparé. Un excès connu de cette solution est ajouté au mélange réactionnel. La DBA réagit alors avec la quantité résiduelle de fonctions isocyanate. Le mélange est ensuite maintenu 5 min sous agitation à une température consigne de 80 °C avant d'être dosé.

Le dosage des fonctions NCO résiduelles est effectué par dosage acide-base en retour avec indicateur coloré à température ambiante. Avant dosage, quelques gouttes de vert de bromocrésol utilisé comme indicateur coloré sont ajoutées au mélange réactionnel. Le mélange réactionnel prend alors la couleur bleue. Au cours du dosage, le mélange est agité à l'aide d'un système d'agitation magnétique. Une solution d'acide chlorhydrique normée à 0,5 N est utilisée, et additionnée à l'aide d'une burette graduée. A l'équivalence le mélange réactionnel vire au jaune. Il est cependant nécessaire d'attendre environ 24 h afin de s'assurer que le dosage est bien terminé. En effet, le gel issu de la réticulation polyol-isocyanate limite l'accessibilité des fonctions isocyanate présentes et la pénétration de l'HCl au sein du réseau peut prendre un certain temps. Dans le cadre de notre étude, après chaque changement de couleur une durée de 48 h a été respectée avant de valider le volume équivalent d'HCl à introduire.

Le taux de conversion en fonctions isocyanate ayant réagi peut être calculé à partir du taux initial de fonctions isocyanate du **I3** (32,5 %m) en suivant l'**Equation 17.**

$$\alpha = \frac{\%NCO_0 - \%NCO}{\%NCO_0} = \frac{\%NCO_0 - \frac{M_{NCO} \times n_{NCO} \times 100}{m_{I3}}}{\%NCO_0} = \frac{\%NCO_0 - \frac{M_{NCO} \times (n_{DBA} - n_{HCL}) \times 100}{m_{I3}}}{\%NCO_0} \qquad \textbf{Equation 17}$$

Où le %NCO correspond au taux de fonctions NCO dosé à l'instant t et déterminé à partir de $M_{NCO}$ la masse molaire correspondant à la fonction NCO, $n_{NCO}$ la quantité de matière en NCO à l'instant et $m_{I3}$ la masse de **I3** introduite initialement. $n_{HCL}$ correspond à la quantité de matière de HCl déterminée à l'équivalence.

Dans l'hypothèse où il ne se produit pas de réaction secondaire, $n_{OH\ consommé} = n_{NCO\ consommé}$ pour chaque instant t, la conversion $\alpha_{OH}$ peut alors être déterminée.

La concentration des réactifs n'est pas homogène au sein du mélange, c'est pourquoi, de façon à éviter les incertitudes, l'ensemble du mélange réactionnel a été dosé.

Différentes réactions ont été conduites avec les mêmes conditions pour une même durée afin d'estimer l'incertitude sur $\alpha_{NCO}$. Cette dernière est estimée à ± 5 %. Les écarts les plus importants correspondent aux temps de réaction les plus faibles, à savoir inférieurs à 30 min.

Par ailleurs, afin de limiter la dégradation de la DBA en solution et du durcisseur (**I3**), ces derniers ont été conditionnés sous argon en présence de tamis moléculaire et sont stockés à température ambiante à l'abri de la lumière. Chaque semaine la solution de DBA employée ainsi que le durcisseur ont été dosés chimiquement pour s'assurer qu'ils ne se dégradaient pas dans le temps. Leur teneur en eau a également été contrôlée chaque semaine à l'aide d'une analyse Karl Fischer. Ainsi, pour la solution de DBA elle a été limitée à 40 ppm et pour le durcisseur à 60 ppm.

### III.1.3 Nomenclature utilisée

Chaque système, polyol-durcisseur-solvant ou PU final correspondant est identifié par l'abréviation du modèle correspondant, les proportions de fonctions réactives et les conditions atmosphériques employées. Ainsi le modèle correspondant à la couche de protection dans les conditions stœchiométriques sous air sera simplifié par l'appellation **$A1_{air}$**. La lettre en majuscule A indique qu'il s'agit du **modèle A**, le chiffre correspond au rapport molaire initial et l'indice correspond aux conditions atmosphériques de la synthèse avec :

-A pour le **modèle A** correspondant à la couche de protection (**P1/I3**)

-B pour le **modèle B** correspondant à la couche magnétique (**P2/I3**)

-1 pour la stoechiométrie

-1.5 pour l'excès de polyol **P1** dans le cas du **modèle A**

-2.5 pour l'excès de polyol **P2** dans le cas du **modèle B**

-0.67 pour l'excès de durcisseur (**I3**) dans le cas du **modèle A**

-0.4 pour l'excès de durcisseur (**I3**) dans le cas du **modèle B**

- $_{arg}$ pour argon

- $_{air}$ pour air

- $_{arg+eau}$ pour argon avec ajout d'eau contrôlé.

Une astérisque (*) sera également ajouté lorsqu'il s'agira des proportions réellement utilisées en production.

Le *Tableau 11* reprend l'ensemble de ces données.

| | **modèle A** P1/I3 | | | **modèle B** P2/I3 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Argon | Air | Argon+eau | Argon | Air | Argon+eau |
| Stœchiométrie | $A1_{arg}$ | $A1_{air}$ | $A1_{arg+eau}$ | $B1_{arg}$ | $B1_{air}$ | $B1_{arg+eau}$ |
| Excès de polyols | $*A1.5_{arg}$ | $*A1.5_{air}$ | $*A1.5_{arg+eau}$ | $B2.5_{arg}$ | $B2.5_{air}$ | $B2.5_{arg+eau}$ |
| Excès de durcisseur | $A0.67_{arg}$ | $A0.67_{air}$ | $A0.67_{arg+eau}$ | $*B0.4_{arg}$ | $*B0.4_{air}$ | $*B0.4_{arg+eau}$ |

*Tableau 11 : Nomenclature utilisée pour chaque système modèle*

# III.2 Résultats et discussion : Suivi cinétique

## III.2.1 Etude cinétique des systèmes PU sous argon

La première partie de ce travail présente les suivis cinétiques des systèmes PU en conditions anhydres sous argon pour différents rapports molaires initiaux $r_{OH/NCO}$. Ces derniers correspondent à la stœchiométrie (**A1$_{arg}$** et **B1$_{arg}$**), l'excès de prépolymère (***A1.5$_{arg}$** et **B2.5$_{arg}$**) et l'excès de durcisseur (**A0.67$_{arg}$** et ***B0.4$_{arg}$**). L'utilisation d'argon doit permettre de s'affranchir des réactions secondaires notamment avec l'eau et ainsi se focaliser sur la réaction alcool-isocyanate pour chacun des systèmes **modèles A et B**. L'objectif concernant cette partie consiste à étudier l'impact de la formulation sur la cinétique et à déterminer les conditions de fin de réaction (quantité de réactifs non réagis et temps nécessaire).

### III.2.1.1 Suivi cinétique du modèle A

#### *III.2.1.1.1 Stoechiométrie : système **A1$_{arg}$***

L'introduction des fonctions isocyanate portées par le durcisseur (**I3**) au sein du mélange **P1**-THF doit conduire à la formation de liaisons uréthane par réaction de ces dernières avec les groupements hydroxyle secondaires du prépolymère (**P1**).

La *Figure 48* présente l'évolution de la conversion $\alpha_{NCO}$ du système **A1$_{arg}$** en fonction du temps exprimé en heures. Nous constatons ici que $\alpha_{NCO}$ n'évolue plus lorsque $\alpha_{NCO}$ est de l'ordre de 80 %. Cette conversion est atteinte après 20 h de réaction. En fin de réaction dans ces conditions, il reste 20 % de fonction NCO résiduelle et dans l'hypothèse où il ne se produit pas de réaction secondaire le pourcentage résiduel de fonctions OH serait également de 20 %.

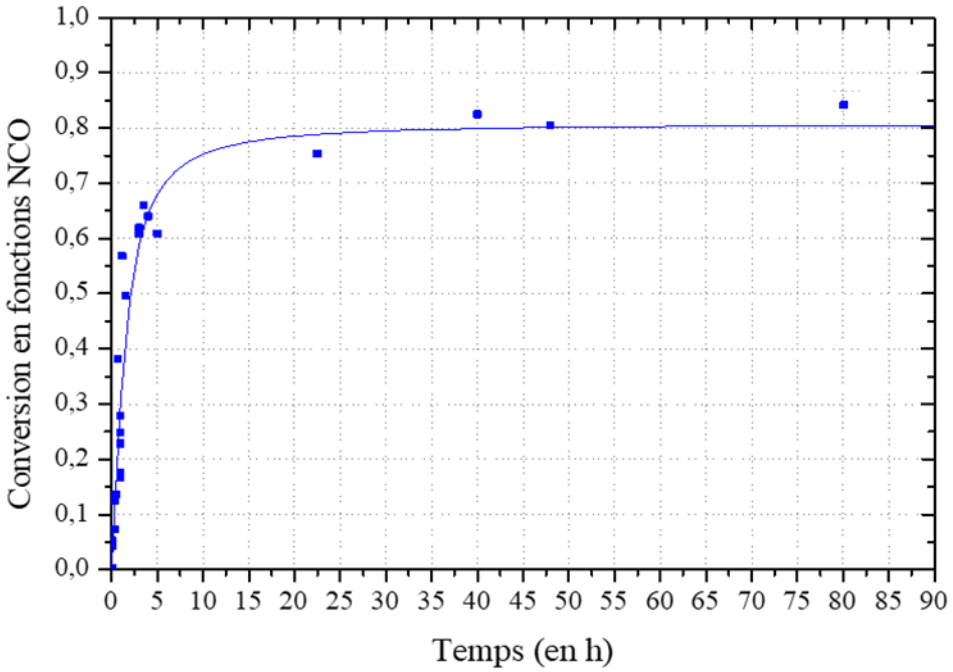



*Figure 48 : Evolution de la conversion $\alpha_{NCO}$ en fonction du temps pour le modèle* ***A1$_{arg}$***

Afin de vérifier cette valeur la réaction de synthèse a été conduite à nouveau jusqu'à ce que la conversion maximale $\alpha_{NCO}$ = 80 % soit atteinte. Ainsi, après 50 h de réaction un excès de durcisseur est ajouté. Pour connaitre avec précision la quantité injectée la seringue est pesée avant et après l'injection. 70 h après cet ajout, une quantité connu de DBA est additionnée au mélange réactionnel, afin d'arrêter la réaction en réagissant avec les fonctions NCO résiduelles. Le %OH résiduel après 50 h de réaction a ainsi pu être obtenu à partir du dosage en retour de la DBA. La valeur moyenne obtenue sur trois essais est de 24 %. Au vu de l'erreur expérimentale (±5 %), ces résultats sont en accord avec la valeur supposée de 20 %. Ces résultats mettent en évidence l'absence de réaction secondaire pour ces conditions expérimentales.

Cependant, les conditions stœchiométriques ayant été respectées, nous aurions pu nous attendre à une conversion totale en fonction NCO et OH. Or, après 60 % de conversion en fonction NCO, la réaction est ralentie de manière considérable jusqu'à atteindre la conversion maximale $\alpha_{NCO}$ = 80 %. Cette situation provient probablement de la raréfaction des groupements réactifs hydroxyle et isocyanate dans le mélange réactionnel et de l'augmentation drastique de la viscosité du milieu une fois le gel formé. Ainsi, au-delà d'un certain taux de conversion, les fonctions réactives accrochées de part et d'autres sur le gel formé ne peuvent

plus se rencontrer, si bien que la réaction n'évolue plus. Cette hypothèse s'appuie sur les résultats des travaux de recherche comme ceux de Levi et al. [117] qui montrent que le taux de réticulation affecte les constantes de vitesse qui tendent à diminuer avec la conversion de la réaction.

#### *III.2.1.1.2 Influence de la température sur la cinétique du système PU : **modèle A1arg***

Dans cette partie, notre objectif est de suivre l'avancement de la réaction correspondant au modèle $\mathbf{A1_{arg}}$ pour différentes températures afin de déterminer la loi cinétique de ce dernier et l'énergie d'activation correspondante. Mais également d'étudier l'impact de la température de réaction sur le temps de synthèse. La réaction a été conduite avec des températures de consigne égales à 25 et 50 °C et comparée à la réaction de référence effectuée à 66 °C. Les résultats expérimentaux ont ensuite été confrontés au modèle cinétique d'ordre 2 correspondant.

Comme exposé dans le chapitre bibliographique, de nombreux travaux ont été réalisés afin de mieux appréhender les cinétiques de réaction alcool-isocyanate. Il ressort de ceux-ci que la cinétique est liée à la méthode de synthèse. Afin d'établir un modèle cinétique pour les réactions étudiées, nous nous sommes appuyés sur le modèle cinétique du second ordre qui apparait comme le modèle simplifié permettant généralement la meilleure approximation dans le cadre de réaction alcool- isocyanate.

Le taux de conversion en fonctions NCO est défini ici par l'**Equation 18**.

$$\alpha = \frac{[NCO]_0 - [NCO]}{[NCO]_0} \qquad \textbf{Equation 18}$$

Avec $[NCO]_0$ la concentration initiale d'isocyanate et [NCO] la concentration d'isocyanate à l'instant t.

Pour un modèle cinétique d'ordre 2, la cinétique de disparition des fonctions NCO est donné par l'**Equation 19** ou [NCO] est la concentration en fonction NCO, [OH] celle en fonction OH, [U] celle en fonction uréthane formée et k représente la constante cinétique de réaction.

$$v = \frac{-d[OH]}{dt} = \frac{-d[NCO]}{dt} = k[NCO][OH]$$ **Equation 19**

Dans le cas d'un mélange stœchiométrique [NCO]=[OH] et l'équation prend la forme :

$$v = \frac{-d[OH]}{dt} = \frac{-d[NCO]}{dt} = \frac{d[U]}{dt} = k[NCO]^2$$ **Equation 20**

Cette expression peut alors s'écrire :

$$\frac{d[NCO]}{[NCO]^2} = -kdt$$ **Equation 21**

Et s'intègre en :

$$\frac{-1}{[NCO]} = -kt + Cte$$ **Equation 22**

La constante peut être déterminée en utilisant les conditions limites ainsi à t=0 [NCO]=$[NCO]_0$ et la constante vaut $\frac{-1}{[NCO]_0}$.

L'ordre de la réaction peut donc être vérifié en traçant $\frac{-1}{[NCO]}$ en fonction du temps. Si la courbe obtenue est une droite, l'ordre de la réaction est vérifié et l'ordonnée à l'origine correspond à la constante $\frac{-1}{[NCO]_0}$ et la constante k peut être déterminée à partir de la pente de cette droite.

L'équation cinétique peut également être présentée en utilisant directement le taux de conversion NCO :

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(1-\alpha)^2 \qquad \text{Où } K = k[NCO]_0$$ **Equation 23**

La forme intégrée permet alors d'exprimer le taux de conversion en fonction NCO en fonction du temps :

$$\alpha = \frac{Kt}{1+Kt}$$ **Equation 24**

Dans ce cas, la variation de $\frac{1}{\alpha}$ en fonction de $\frac{1}{t}$ devrait permettre d'obtenir une droite, dont la pente sera égale à $\frac{1}{K}$ avec l'ordonnée à l'origine égale à 1. Dans le cas étudié, étant donné que nous déterminons directement le taux de conversion en fonctions NCO à partir des dosages, nous utiliserons l'**Equation 24** pour modéliser la cinétique de réaction. La *Figure 49* montre la variation de $\frac{1}{\alpha}$ en fonction de $\frac{1}{t}$ pour le système **A1$_{arg}$**.

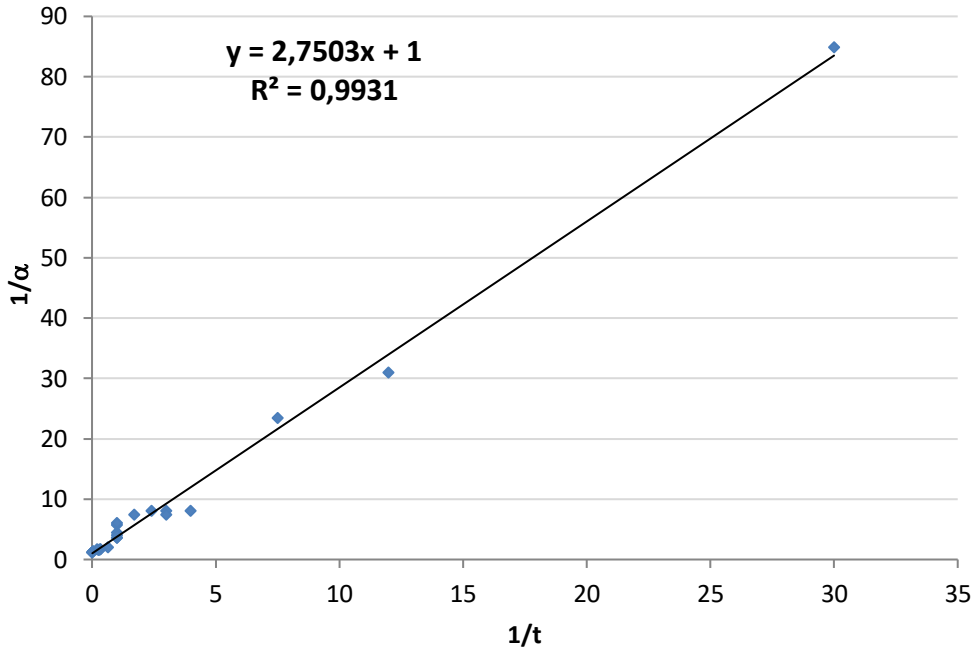



*Figure 49 : Représentation graphique de la variation de $\frac{1}{\alpha}$ en fonction de $\frac{1}{t}$*

La courbe obtenue est bien assimilable à une droite et le coefficient de régression linéaire de cette dernière est de 0,99 ce qui laisse penser qu'une modélisation d'ordre 2, bien que simplifiée, reste adaptée au système **A1$_{arg}$**. La constante K est alors de 0,36 $h^{-1}$.

La *Figure 50* présente la confrontation de la conversion cinétique en fonction NCO du système **A1$_{arg}$** pour une température de 66 °C avec la courbe obtenue à partir de la modélisation d'ordre 2 affinée par une méthode d'approximation par moindre carrés. En effet, la valeur de la constante K a été ajustée afin de réduire l'écart entre les points expérimentaux et théoriques. La constante cinétique ajustée obtenue est alors K= 0,32 $h^{-1}$. Cette modélisation semble en bon accord pour des conversions en fonction NCO inférieures à 70 %. Au-delà de cette valeur un écart entre les conversions en fonction NCO expérimentales et théoriques est observable. La conversion déterminée expérimentalement est alors inférieure à celle prédite par le modèle

cinétique d'ordre 2. Cette déviation peut être attribuée à la formation du gel qui est responsable de la diminution de la mobilité des chaines polymères et donc du ralentissement considérable de la réaction comme l'explique Levi et al. [117].

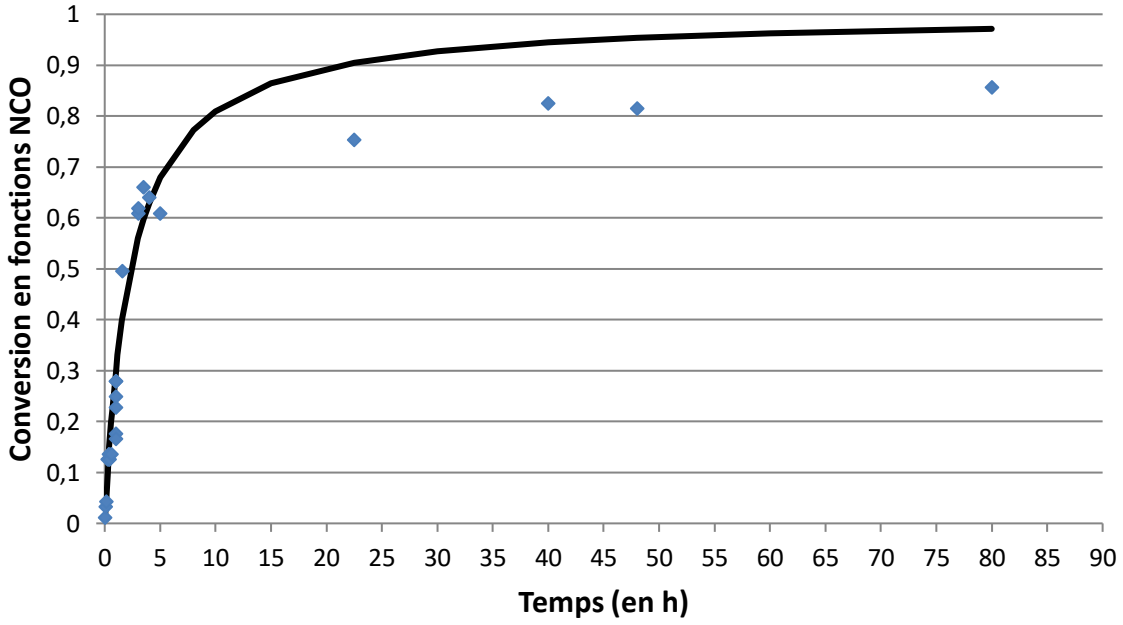



*Figure 50 : Conversion $\alpha_{NCO}$ en fonction du temps pour le modèle **A1$_{arg}$** et modélisation de cette dernière à partir de l'équation cinétique d'ordre 2*

L'évolution de $\alpha_{NCO}$ pour l'ensemble des synthèses réalisées à 25, 50 et 66 °C ainsi que leur modélisation d'ordre 2 sont présentés sur la *Figure 51*.

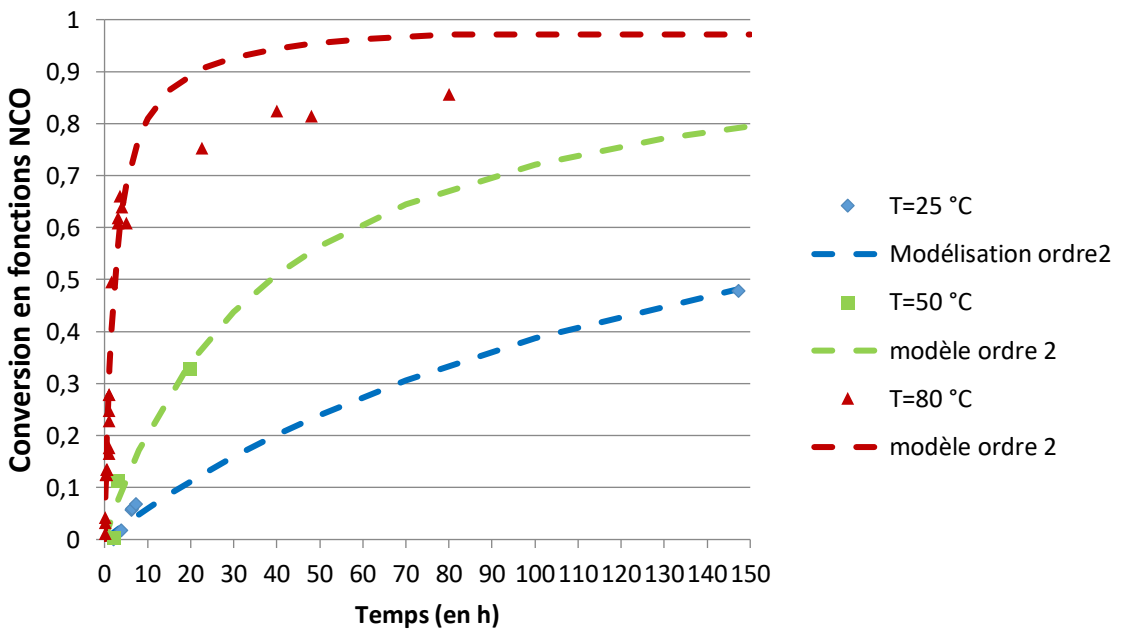



*Figure 51 : Conversion $\alpha_{NCO}$ en fonction du temps pour le modèle $A1_{arg}$ et modélisation de cette dernière à partir de l'équation cinétique d'ordre 2 correspondant pour T = 25 °C, 50 °C et 66 °C*

La vitesse de réaction initiale peut être déterminée à partir de la tangente à la courbe de la conversion NCO en fonction du temps, à l'instant initial (α). Les vitesses initiales de réticulation ($\frac{d\alpha i}{dt}$) que nous avons obtenues sont répertoriées dans le *Tableau 12*.

| T(°C) | 25 | 50 | 66 |
|---|---|---|---|
| vitesse initiale ($h^{-1}$) | 0,0059 | 0,024 | 0,20 |

*Tableau 12 : Vitesse initiale déterminée à partir des modélisations d'ordre 2 pour le système* ***$A1_{arg}$*** *pour chaque température étudiée*

Les valeurs obtenues pour ces dernières confirment que la température de réaction affecte la vitesse de réaction initiale. Ainsi, plus la température est élevée, plus le plateau de conversion en fonction NCO sera atteint rapidement.

L'effet de la température est pris en compte dans la constante de vitesse K. Cette dernière suit une loi d'Arrhénus :

$$K = A \exp(\frac{Ea}{RT})$$ **Equation 25**

Les constantes de vitesse obtenues pour les différentes températures étudiées ont été déterminées de la même manière que pour notre système de référence à 66 °C. Ces dernières sont listées dans le *Tableau 13* :

| T(°C) | 25 | 50 | 66 |
|---|---|---|---|
| K ($h^{-1}$) | 0,0064 | 0,025 | 0,42 |

*Tableau 13 : Constante de vitesse K déterminée pour chacune des températures étudiées*

Il est ainsi possible à partir des valeurs expérimentales d'évaluer l'énergie d'activation associée à la réaction en appliquant la loi d'Arrhénius à cette dernière en traçant la droite représentant ln(K) en fonction de 1/T.

$$ln(K) = \frac{a}{T} - b$$ **Equation 26**

$$E_a = a \times R$$ **Equation 27**

Dans ces équations a correspond au coefficient directeur de la droite et b = ln(A) à l'ordonnée à l'origine.

L'évolution de ln (K) en fonction de 1/T est représentée *Figure 52*.

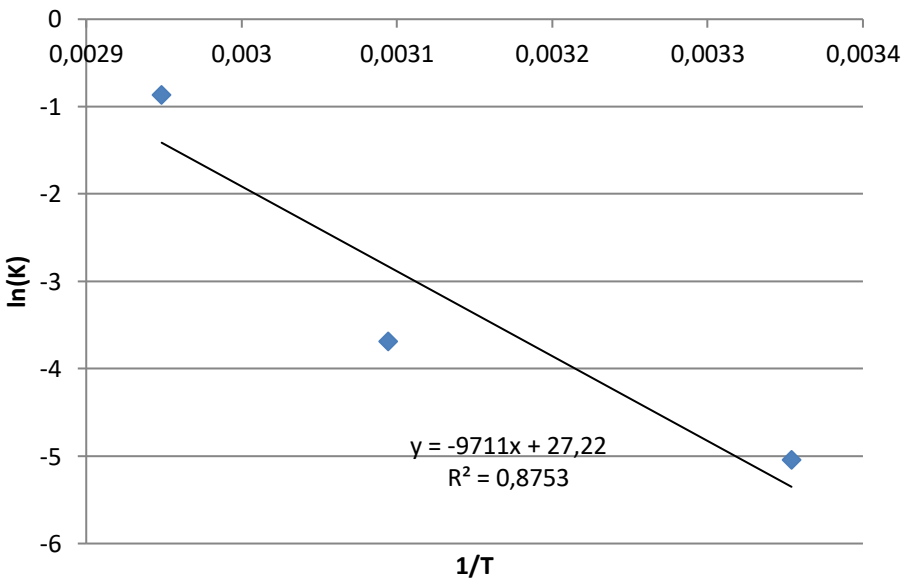



*Figure 52 : Représentation graphique de la variation de ln(K) en fonction de* $\frac{1}{T}$

Les valeurs suivantes sont alors obtenues pour l'énergie d'activation $E_a$ et la constante A à partir de la régression linéaire : $E_a$ = 80,6 kJ.mol$^{-1}$ et A= 6,6.10$^{11}$ h$^{-1}$

Ce qui permet d'obtenir le modèle de prédiction suivant pour les constantes de vitesse K :

$$K = 6{,}6.10^{11}\,.\,exp\left(\frac{80600}{RT}\right)$$ **Equation 28**

Cette étude cinétique nous a permis d'établir que le système **A1$_{arg}$** suit une loi cinétique d'ordre 2 et l'énergie d'activation déterminée pour cette réaction a pu être comparée à la littérature. Ainsi, nous constatons que la valeur expérimentale (80,6 kJ.mol$^{-1}$) coïncide en terme d'ordre de grandeur avec celles fournies pour des réactions similaires dans la littérature (de l'ordre de 60 kJ.mol$^{-1}$). A titre d'exemple, Harling et al. [77] étudient un mélange TDI partiellement dimérisé et un excès de PCL et montrent que l'$E_a$ est alors d'environ 85 kJ.mol$^{-1}$. Grepinet et al. [110] estiment cette dernière à 56,3 kJ.mol$^{-1}$ pour la réaction entre un mélange de 2,6-TDI et 2,4-TDI avec un excès d'HEA. Han et al. [123] déterminent $E_a$ = 64,9 kJ.mol$^{-1}$ pour la réaction catalysée par le DBTDL entre l'IPDI et un excès de PPG. Dans le cas de réactions entre des isocyanates aliphatiques, l'énergie d'activation est de 70,5 kJ.mol$^{-1}$ avec les polyols oxypropylés et de 50,3 kJ.mol$^{-1}$ avec l'huile de ricin d'après Busnel et Sultan [117]. Et pour les isocyanates aromatiques et les polyols oxypropylés, l'énergie d'activation est aux alentours de 77 kJ.mol$^{-1}$. Pour le durcissement entre l'hexaméthylène diisocyanate et un polyol tétrafonctionnel (polyéther/polyester) initialement en quantité stoechiométrique, Li et al. [103] trouvent quant à eux une valeur de $E_a$ comprise entre 36,3 et 41,8 kJ.mol$^{-1}$.

#### *III.2.1.1.3 Excès de polyol : système ***A1.5$_{arg}$***

Le rapport molaire correspondant à ce système est r = 1,5. L'évolution de la conversion en fonctions NCO en fonction du temps pour la réaction ***A1.5$_{arg}$** est représentée sur la *Figure 53*.

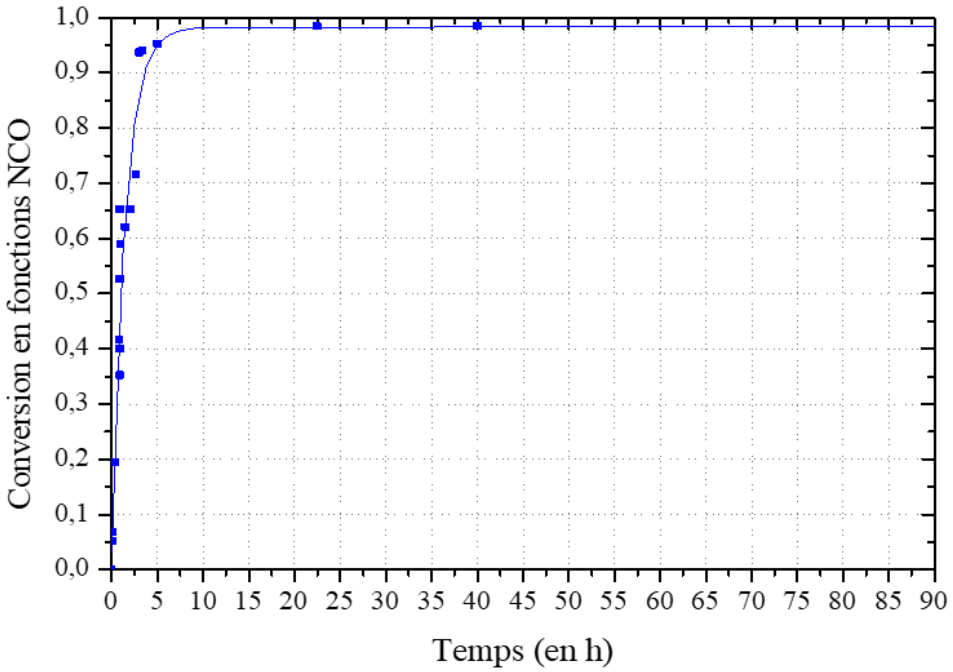



*Figure 53 : Graphique représentant l'évolution de $\alpha_{NCO}$ au cours du temps pour le modèle* ***A1.5**$_{arg}$*

La conversion maximale en fonction NCO pour ce système est $\alpha_{NCO}$ = 98 %. Dans ces conditions, la conversion en fonction NCO est maximale après 10 h de réaction.

En considérant qu'aucune réaction secondaire n'impliquant les fonctions NCO ou OH ne se produit, le %OH résiduel peut être calculé. Ce dernier est de 33 % et correspond à l'excès introduit.

Le %OH résiduel a ensuite été dosé à partir de l'ajout d'un excès de durcisseur, de la même manière que pour le système **A1**$_{arg}$. La valeur moyenne est 36 %. Cette valeur correspond à l'excès introduit (33 %), ce qui permet de confirmer l'hypothèse de l'absence de réaction secondaire sous argon.

### *III.2.1.1.4 Excès d'isocyanate : système* ***A0.67$_{arg}$***

La *Figure 54* montre l'évolution de la conversion en fonctions NCO du système **A0.67$_{arg}$** en fonction du temps de réaction.

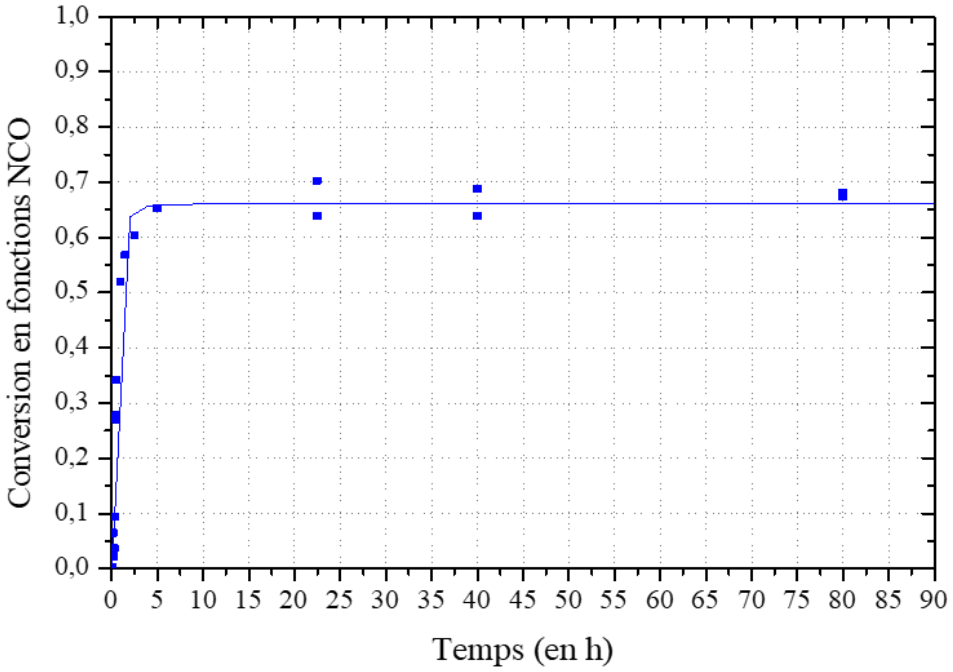



*Figure 54 : Evolution de $\alpha_{NCO}$ par rapport au temps pour le modèle* ***A0.67$_{arg}$***

La conversion $\alpha_{NCO}$, n'évolue plus après une durée de réaction approximative de 5 h. Le maximum de conversion est d'environ 67 %. Cette valeur peut être associée à une conversion complète des fonctions hydroxyle en l'absence de réactions secondaires.

Comme pour les systèmes précédents, la valeur du %OH résiduel en fin de réaction a été déterminée de manière expérimentale. La valeur moyenne obtenue est de 5 %, ce qui reste en bon accord avec la valeur théorique au vu des incertitudes expérimentales estimées à ±5 % de conversion. Dans le cas d'un excès de NCO, la totalité des fonctions OH étant consommé, cela signifie que les molécules au sein du produit I3 sont suffisamment petites pour pénétrer au sein du gel. Il semble donc que ce soit la seconde fonction NCO présente sur ces molécules qui ai ensuite du mal à réagir, notamment à stœchiométrie.

### III.2.1.2 Suivi cinétique du modèle B

#### *III.2.1.2.1 Stoechiométrie : système **B1$_{arg}$***

Comme décrit précédemment, le système **B1$_{arg}$** correspond à un mélange pour lequel r = 1. L'introduction de fonctions isocyanate du **I3** au sein du mélange **P2**-THF conduit à la formation de liaisons uréthane par réaction de celles-ci avec les groupements hydroxyle secondaires de **P2**. L'évolution de la conversion en fonctions NCO de la réaction du système déterminée par dosage chimique en fonction du temps est représentée sur la courbe *Figure 55*.

La conversion maximale est atteinte pour $\alpha_{NCO}$ = 60 % après 10 h de réaction indiquant qu'il reste 40 % de fonction NCO.

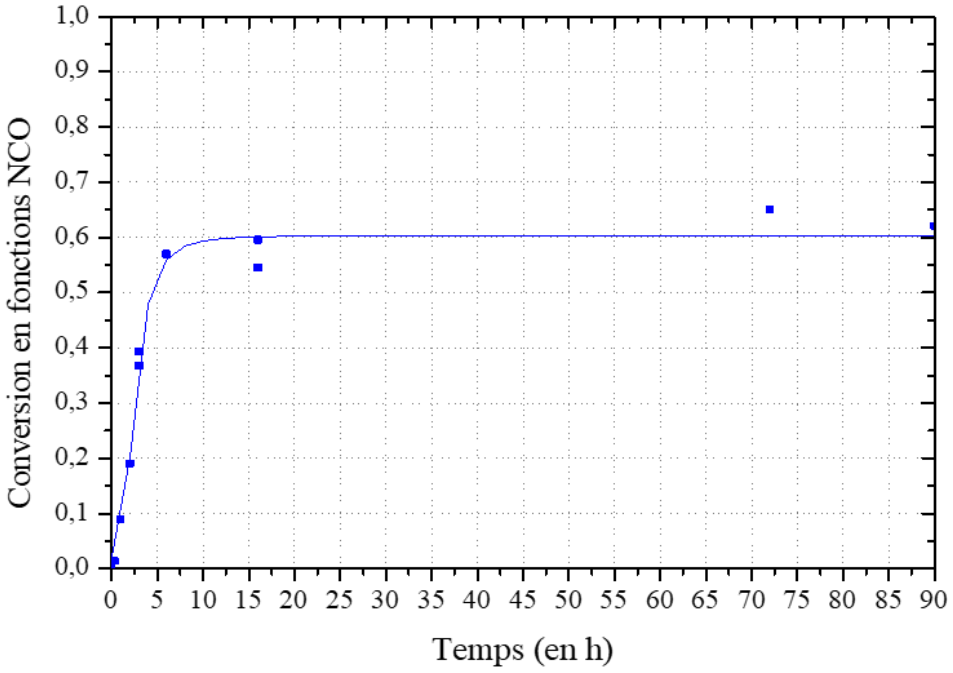



*Figure 55 : Conversion en fonctions NCO par rapport au temps pour le modèle **B1$_{arg}$***

Les proportions initiales correspondant à la stoechiométrie r = 1, une conversion totale en fonction NCO et OH était attendue. La réaction est donc interrompue prématurément. Ceci pourrait être attribué, comme pour le **modèle A,** à l'augmentation drastique de la viscosité du milieu suite à la formation du gel. Cependant, la conversion $\alpha_{NCO}$ du **modèle A** atteint tout de même 80 %, alors qu'elle n'atteint ici que 60 %. Ces résultats pourraient être associés aux fonctionnalités des réactifs initiaux ($f_{P1}$ = 63 et $f_{P2}$ = 29) qui engendrent une concentration plus faible en OH avec le système B mais également aux différences d'affinité avec le THF des

polyols. En effet, les groupements PVC à hauteur de 90%m au sein du polyol **P2** amoindrissent probablement la solubilité de ce dernier par rapport au polyol **P1**.

### *III.2.1.2.2 Excès de polyol : système **B2.5$_{arg}$***

L'évolution de $\alpha_{NCO}$ de la réaction du système **B2.5$_{arg}$** en fonction du temps est représentée sur la *Figure 56*.

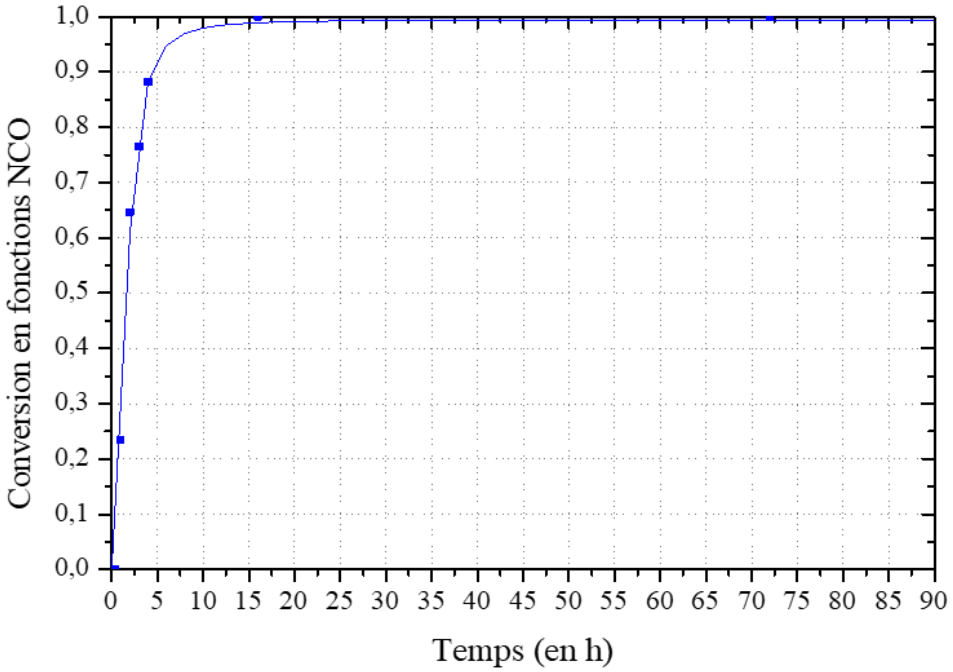



*Figure 56 : Graphique représentant l'évolution de la conversion en fonctions NCO au cours du temps pour le modèle **B2.5$_{arg}$***

La réaction est totale au bout de 15 h puisque toutes les fonctions NCO ont réagi. En supposant qu'il ne se produit pas de réactions secondaires, le %OH résiduel est de l'ordre des 60% dans ces conditions.

### *III.2.1.2.3 Excès d'isocyanate : système **B0.4$_{arg}$***

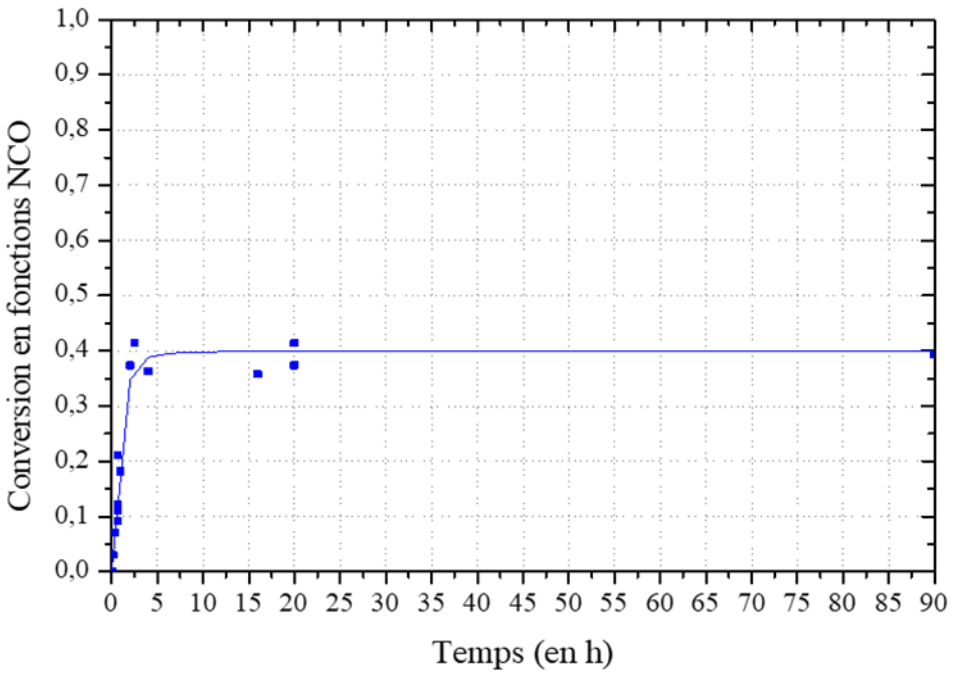



*Figure 57 : Conversion en fonctions NCO par rapport au temps pour le modèle *B0.4$_{arg}$*

Comme le montre la *Figure 57*, la conversion $\alpha_{NCO}$ n'évolue plus après 5 h de réaction. La conversion maximale dans ces conditions est alors d'environ 40 %. Cette valeur correspond à une conversion complète en fonction hydroxyle dans le cas où il ne se produirait pas de réaction secondaire. Comme précédemment, la totalité des fonctions OH étant consommé, cela signifie que les molécules au sein du produit I3 sont suffisamment petites pour pénétrer au sein du gel. Il semble donc qu'à stœchiométrie ce soit la seconde fonction NCO présente sur ces molécules qui limite la réaction.

Pour résumer, les résultats de l'étude cinétique des systèmes **modèles B** représentant la couche magnétique pour différents rapports **P2/I3** sous argon suggèrent, comme pour le **modèle A**, l'absence de réaction secondaire dans ces conditions. En effet, dans le cas d'un excès de durcisseur, la quantité de NCO consommée, se limite à celle des fonctions OH initialement introduites. Ainsi comme pour le **modèle A**, les données collectées constituent une bonne référence pour étudier l'effet de l'air et de l'humidité sur ces mêmes réactions.

Le *Tableau 14* résume l'ensemble des résultats de l'étude cinétique menée sous argon.

| | **Modèle A** : P1/I3 | | | **Modèle B** : P2/I3 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| r | 0,67 | 1 | 1,5 | 0,4 | 1 | 2,5 |
| Conversion OH | Totale | Incomplète | Incomplète | Totale | Incomplète | Incomplète |
| Conversion NCO | Incomplète | | Totale | Incomplète | | Totale |

*Tableau 14 : Résultats de l'étude cinétique conduite sous argon pour les* ***modèles A et B***

La comparaison des résultats pour les différentes proportions a permis de mettre en évidence l'influence de celles-ci sur les conditions de fin de réaction.

Pour les modèles **A1$_{arg}$** et **B1$_{arg}$** la conversion est incomplète avec respectivement $\alpha_{NCO}$ = 80 % et $\alpha_{NCO}$ = 60 %. L'obtention de conversions incomplètes s'explique par la densité de réticulation croissante qui limite l'accessibilité des fonctions réactives. La conversion maximale plus faible obtenue pour le **système B**, malgré une densité de réticulation plus faible, peut être dûe à la plus faible concentration en OH dans le milieu. Il serait également intéressant de caractériser les affinités respectives des deux polymères en croissance avec le THF. En effet, cette différence d'affinité avec le solvant pourrait également expliquer cette différence de réactivité. Une conversion totale des fonctions réactives limitantes est observée pour l'ensemble des systèmes hors stœchiométrie. Les structures chimiques des matériaux obtenus seront par conséquent affectées par les proportions initiales en présentant notamment une densité de réticulation plus ou moins importante et des fonctions OH ou NCO libres selon le système.

L'ensemble de ces résultats a permis de mettre en évidence une différence de réactivité entre les deux **modèles A et B** et l'absence de réaction secondaire dans ces conditions atmosphériques. Les données collectées constituent donc une bonne référence pour évaluer l'influence de l'air et de l'humidité sur la réaction de polyaddition polyol-isocyanate et mettre en évidence la présence de réactions secondaires.

## III.2.2 Etude cinétique des systèmes PU sous air

Cette seconde partie concerne les suivis cinétiques effectués sous air. De la même manière que précédemment, différentes proportions de réactifs ont été utilisées et sont rappelés dans le *Tableau 15*.

| | r **modèle A** **P1/I3** | r **modèle B** **P2/I3** |
|---|---|---|
| Stoechiométrie | 1 | 1 |
| Excès de prépolymère | 1,5 | 2,5 |
| Excès de durcisseur | 0,67 | 0,4 |

*Tableau 15 : Rapports stœchiométriques étudiés pour chaque système modèle*

### III.2.2.1 Suivi cinétique du modèle A

#### *III.2.2.1.1 Stoechiométrie : système* ***A1$_{air}$***

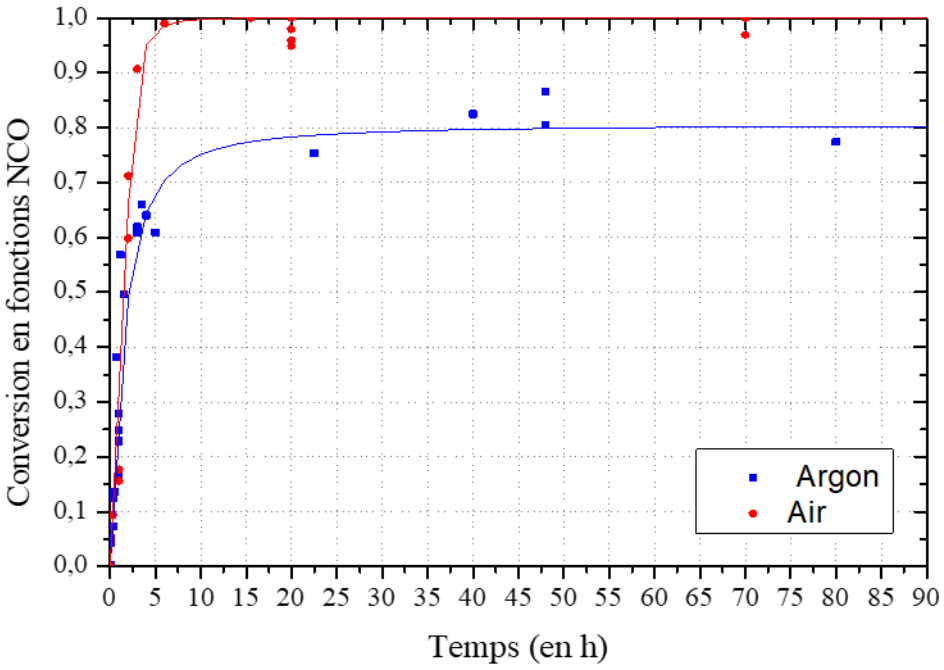



*Figure 58 : Conversion en fonctions NCO par rapport au temps pour les modèles* ***A1$_{arg}$*** *et* ***A1$_{air}$***

L'évolution des conversions en fonctions NCO des systèmes **A1$_{air}$** et **A1$_{arg}$** sont représentées sur la *Figure 58*. La courbe rouge correspond aux résultats obtenus sous air et la courbe bleue à ceux obtenus sous argon.

Dans ces conditions, la conversion en fonction NCO est complète après 6 h de réaction.

Ces résultats diffèrent de ceux obtenus sous argon. En effet, pour le système **A1$_{arg}$** (en bleu sur *la Figure 58),* la conversion $\alpha_{NCO}$ maximale atteinte après 20 h est de 80 %. Cette différence peut suggèrer, par conséquent, l'implication des fonctions NCO dans des réactions secondaires autre que la polyaddition entre **P1** et **I3** lorsque l'atmosphère n'est pas controlée.

De manière à vérifier cette hypothèse, la quantité de fonction OH résiduelle a été mesurée en fin de réaction. La réaction de synthèse a été conduite pendant 50 h puis le système a ensuite été conditionné sous argon et un excès de durcisseur a été ajouté. 70 h après cet ajout, un excès connu de DBA a été ajouté et dosé afin de remonter au taux de fonctions NCO résiduelles et déduire celui des fonctions OH résiduelles. La valeur moyenne obtenue sur trois essais est 30 %. Ce qui signifie qu'en fin de réaction pour le système **A1$_{air}$** seules 70 % des fonctions hydroxyle ont réagi et que par conséquent, 30 % des fonctions isocyanate initialement introduites ont été impliqués dans des réactions secondaires. Le taux de conversion maximal en fonction OH du système **A1$_{air}$** est inférieur de 10% à celui du système **A1$_{arg}$**. Ces résultats sont représentés graphiquement *Figure 59*.

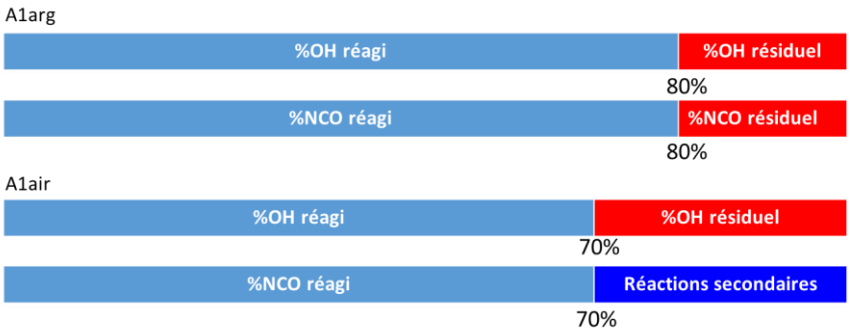



*Figure 59 : Représentation des pourcentages en fonctions OH et NCO initialement introduites en fin de réaction : réagies, résiduelles et engagées dans des réactions secondaires*

### *III.2.2.1.2 Excès de polyol : système ***A1.5$_{air}$***

La conversion $\alpha_{NCO}$ pour le système ***A1.5$_{air}$** ainsi que celle du système ***A1.5$_{arg}$** en fonction du temps sont présentées sur la courbe *Figure 60*. La courbe rouge correspond aux résultats obtenus sous air et la courbe bleue à ceux obtenus sous argon.

Sous air, la conversion $\alpha_{NCO}$ est totale. Cette conversion est atteinte après plus de 70 h de réaction. Afin de vérifier que dans ces conditions, la conversion complète en fonctions NCO est liée uniquement à l'implication de ces fonctions dans les réactions avec les fonctions alcool du polyol **P1**, le %OH résiduel a été mesuré selon le protocole décrit précédemment. La valeur moyenne obtenue sur trois essais est 55 % cette valeur ne correspond pas à l'excès introduit, ce qui signifie qu'une partie des fonctions NCO est impliquée dans des réactions secondaires (32 %).

En comparaison avec les résultats obtenus pour le système **A1$_{arg}$**, il apparait que la réaction est complète sous air seulement après 70 h de réaction là où 10 h de réaction suffisent sous argon.

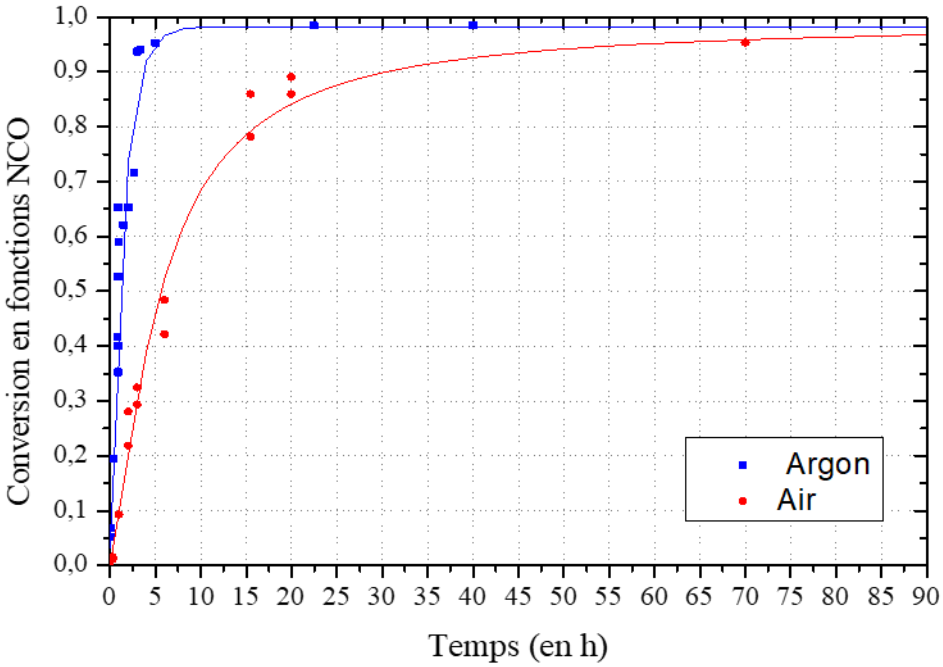



*Figure 60 : Evolution de la conversion en fonctions NCO par rapport au temps pour les modèles ***A1.5$_{arg}$** et ***A1.5$_{air}$***

Les résultats sont représentés graphiquement *Figure 61*.

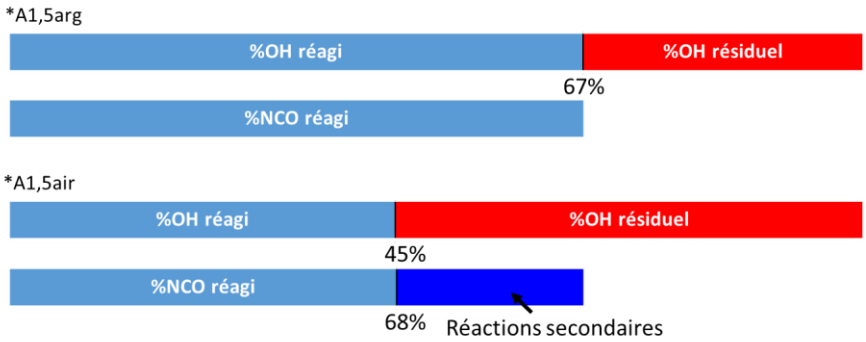



*Figure 61 : Représentation des pourcentages en fonctions OH et NCO initialement introduites en fin de réaction : réagies, résiduelles et engagées dans des réactions secondaires*

Ces résultats mettent en évidence l'impact des conditions atmosphériques à la fois sur la cinétique de conversion $\alpha_{NCO}$ et sur l'implication des fonctions NCO dans des réactions secondaires. Par ailleurs, ces résultats montrent que l'introduction d'un excès de fonctions hydroxyle ne permet pas d'éviter les réactions secondaires avec l'isocyanate sous atmosphère non contrôlée.

### *III.2.2.1.3 Excès d'isocyanate : système* ***A0.67$_{air}$***

La *Figure 62* montre l'évolution de la conversion en fonctions NCO du système **A0.67$_{air}$** en rouge et du système **A0.67$_{arg}$** en bleu.

Sous air, la conversion maximale $\alpha_{NCO}$ mesurée est 93 % pour 70 h de réaction. La consommation sous air des fonctions NCO au-delà de 67 %, prouve clairement que celles-ci sont impliquées dans d'autre(s) réaction(s) que la synthèse de réseau polyuréthane avec les fonctions alcool portées par le polyol **P1**. Le taux de fonction OH résiduel déterminé expérimentalement est de 0 %. Ce qui signifie qu'en fin de réaction du système **A0.67$_{air}$**, la totalité des fonctions hydroxyle a réagi et donc que 26 % des fonctions isocyanate ont été impliquées dans des réactions secondaires. Par ailleurs, pour ce système, la cinétique de réaction semble particulièrement lente au-delà des 10 premières heures de réaction.

En comparant ces résultats avec ceux obtenus sous argon, il apparait que la conversion en fonctions OH est totale dans les deux cas, alors que la consommation des fonctions NCO est supérieure sous air. Par ailleurs, la cinétique de conversion $\alpha_{NCO}$ sous air est plus lente que sous argon y compris en début de réaction.

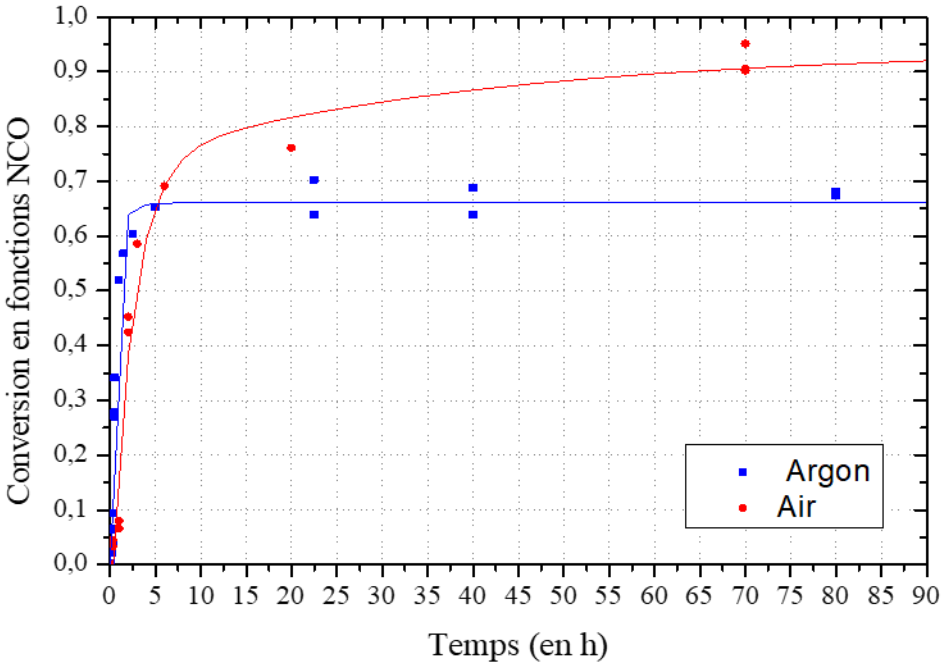



*Figure 62 : Evolution de la conversion $\alpha_{NCO}$ en fonction du temps pour les modèles* ***A0.67$_{arg}$*** *et* ***A0.67$_{air}$***

Les résultats sont résumés graphiquement *Figure 63*.

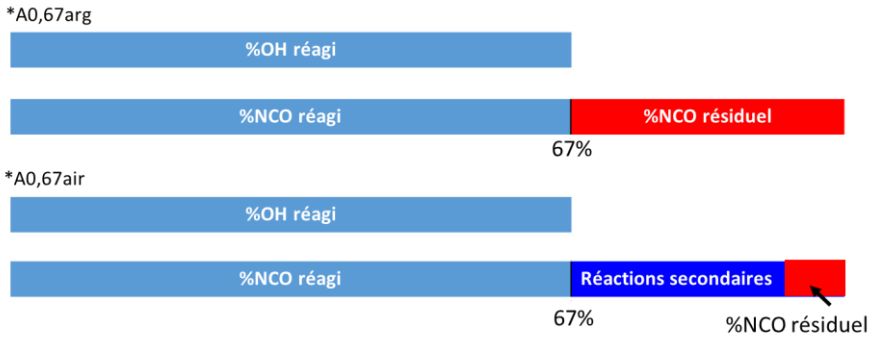



*Figure 63 : Représentation des pourcentages de correspondant aux fonctions OH et NCO initialement introduites en fin de réaction : réagies, résiduelles et engagées dans des réactions secondaires*

Ces résultats confirment l'impact des conditions atmosphériques sur la réaction pour le **modèle A**. De la même manière que pour le modèle A, cet impact va être étudié sur le **modèle B**.

### III.2.2.2 Suivi cinétique du modèle B

#### *III.2.2.2.1 Stoechiométrie : système **B1**$_{air}$*

L'évolution de la conversion en fonctions NCO de la réaction du système **B1**$_{air}$ en fonction du temps est représentée sur la *Figure 64* en rouge et comparée à celle du système **B1**$_{arg}$ en bleue.

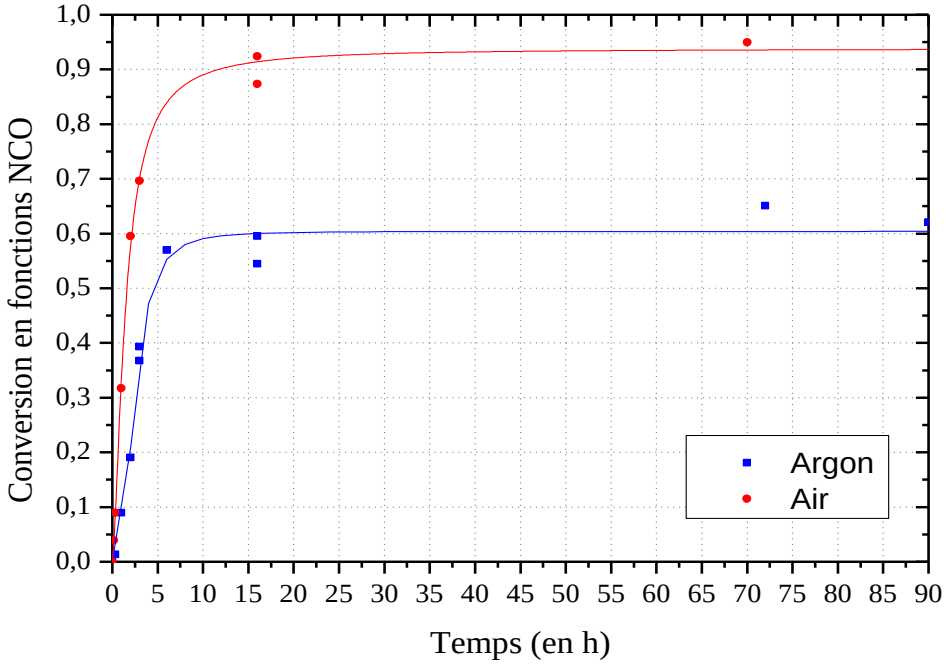



*Figure 64 : Conversion en fonctions NCO par rapport au temps pour les modèles **B1**$_{arg}$ et **B1**$_{air}$.*

Pour le système **B1**$_{air}$, la conversion $\alpha_{NCO}$ est totale (95 ±5 %) après 30 h.

La comparaison avec les résultats obtenus sous argon montrent que la conversion maximale $\alpha_{NCO}$ est bien plus élevée sous air. De plus, la cinétique de réaction apparait plus rapide sous air que sous argon.

Cette différence de réactivité entre les deux atmosphères laisse penser que pour ce modèle une partie des fonctions NCO est également impliquée dans une ou plusieurs réaction(s) secondaire(s) lorsque la réaction est conduite sous air.

### *III.2.2.2.2 Excès de polyol : système **B2.5$_{air}$***

La *Figure 65* présente la conversion en fonctions NCO des systèmes B2.5$_{air}$ ainsi que celle du système B2.5$_{arg}$ en fonction du temps. La courbe rouge correspond aux résultats obtenus sous air et la courbe bleue à ceux obtenus sous argon.

Sous atmosphère non contrôlée, la conversion αNCO est totale au-delà de 15 h de réaction.

Ces résultats sont à peu près similaires à ceux obtenus sous argon et ne permettent pas de juger l'implication de NCO dans les réactions secondaires dans ces conditions.

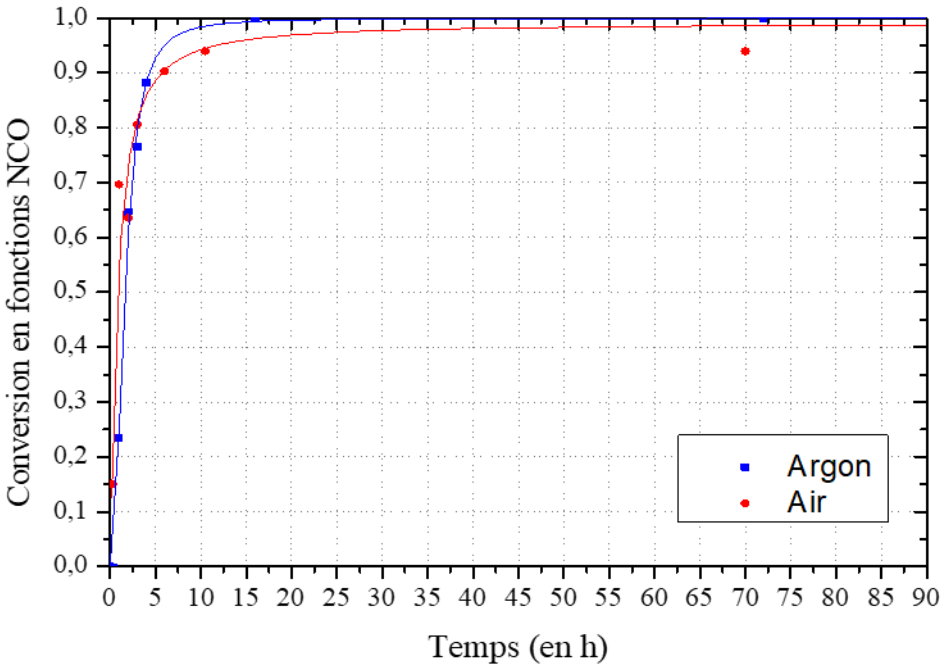



*Figure 65 : Conversion en fonctions NCO par rapport au temps pour les modèles **B2.5$_{arg}$** et **B2.5$_{air}$**.*

### *III.2.2.2.3 Excès d'isocyanate : système ***B0.4$_{air}$***

L'évolution de la conversion αNCO en rouge pour ***B0.4$_{air}$** et en bleue pour ***B0.4$_{arg}$** sont représentées *Figure 66*.

La réaction menée sous air continue d'évoluer au-delà de 40 % de conversion en fonctions NCO ce qui prouve l'implication des fonctions NCO dans d'autre(s) réaction(s) que

la synthèse de réseau PU. La dernière valeur du taux de conversion mesurée est de 70 % pour 70 h de réaction, cependant, l'atteinte de la conversion maximale n'est pas garantie.

La comparaison avec les résultats du système ***B0.4$_{arg}$** montre une conversion supérieure des fonctions NCO sous air au-delà de 10h puisqu'impliquées dans des réactions secondaires. Par ailleurs la cinétique de conversion observée pour les fonctions NCO est plus lente sous air.

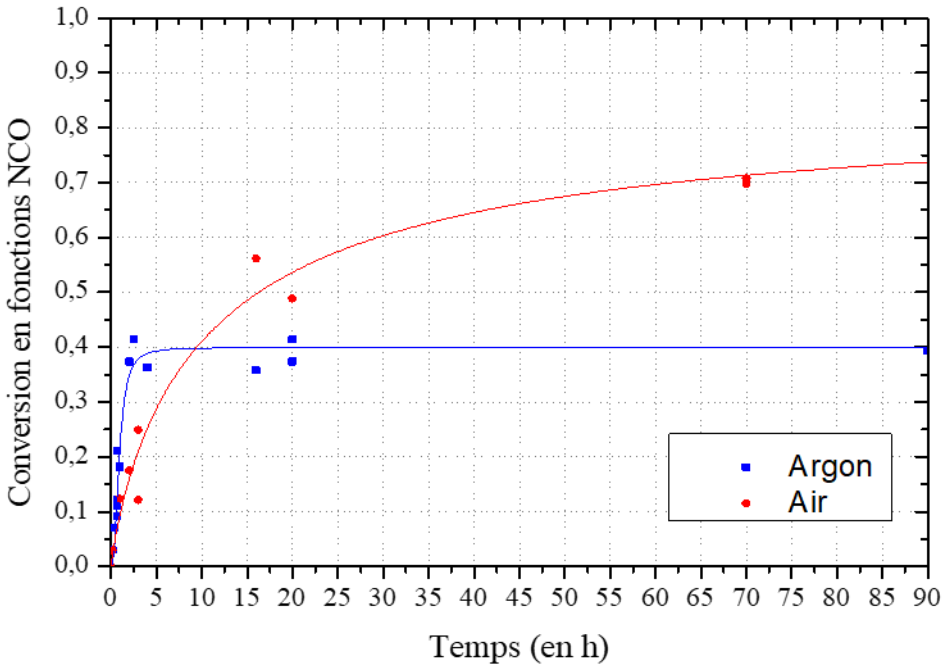



*Figure 66 : Conversion en fonctions NCO par rapport au temps pour les modèles ***B0.4$_{arg}$** et ***B0.4$_{air}$**.*

Les résultats de l'étude cinétique conduite sous air pour les systèmes **modèles A et B**, par comparaison avec le système sous argon ont permis de mettre en évidence la présence de réactions secondaires. En effet, une consommation en NCO supérieure pour les réactions conduites sous air (**A1$_{air}$, A0.67$_{air}$, B1$_{air}$** et ***B0.4$_{air}$**) a pu être constatée par rapport aux réactions réalisées sous argon. Pour les systèmes présentant un excès de polyol, la consommation en NCO est toujours totale sous argon. Cependant une différence de cinétique de réaction entre les modèles ***A1.5$_{arg}$** et ***A1.5$_{air}$** a pu être observée ce qui suggère la présence de réaction secondaire. Cette différence n'a pas été observée pour le **modèle B**. Ces résultats mettent donc à nouveau en évidence la différence de réactivité entre les deux systèmes **modèles A** et **B**.

L'étude cinétique du **modèle A** nous a permis de déterminer que 30 % à 40 % des fonctions NCO sont impliquées dans des réactions secondaires pour ce modèle.

Compte tenu de la température de réaction que nous avons choisie pour conduire nos expériences, à savoir une température consigne de 80 °C, et au vu des données bibliographiques, la réaction secondaire la plus probable est celle entre les fonctions NCO et l'eau. C'est pourquoi, afin d'évaluer l'influence de l'eau sur la cinétique de la réaction, nous avons poursuivi l'étude en réalisant les réactions sous argon avec l'ajout d'une quantité d'eau contrôlée.

## III.2.3 Etude cinétique des systèmes PU sous argon en présence d'eau

Dans cette troisième partie, l'influence de l'eau est étudiée. L'humidité est introduite dans les mélanges isocyanate-polyol-THF préalablement préparés en condition sèche sous argon. Il est à noter que pour cette étude seuls les rapports stœchiométriques se rapprochant de ceux utilisés en production sont étudiés, soit r = 1,5 pour le **modèle A** et r = 0,4 pour le **modèle B**. Comme détaillé dans le paragraphe *III.1.2.2 Préparation des mélanges pour les suivis cinétiques,* les quantités d'eau introduites sont représentatives de l'humidité au sein du mélange de solvants et de l'absorption en eau des différents pigments des formulations en milieu industriel. Ces quantités sont plus importantes dans le **modèle B** que dans le **modèle A**.

### III.2.3.1 Modèle A : système *A1.5$_{arg+eau}$

La *Figure 67* présente l'évolution des trois systèmes ***A1.5$_{arg}$** en bleue, ***A1.5$_{air}$** en rouge et ***A1.5$_{arg+eau}$** en verte.

L'ajout d'eau au sein du système provoque une consommation totale des fonctions NCO (α = 100 %). La réaction est alors terminée après environ 20 h de réaction.

Les résultats obtenus pour ce système ***A1.5$_{arg+eau}$** sont similaires à ceux obtenus sous argon (***A1.5$_{arg}$**).

Sous air, un ralentissement de la conversion des fonctions NCO avait été observé. Aucun effet significatif de la présence d'eau sur la cinétique n'étant observé le ralentissement observé

lors des essais sous air n'est probablement pas lié à des réactions secondaires avec l'eau, une éventuelle inhibition de la réaction alcool-isocyanate par l'oxygène pourrait en être la cause.

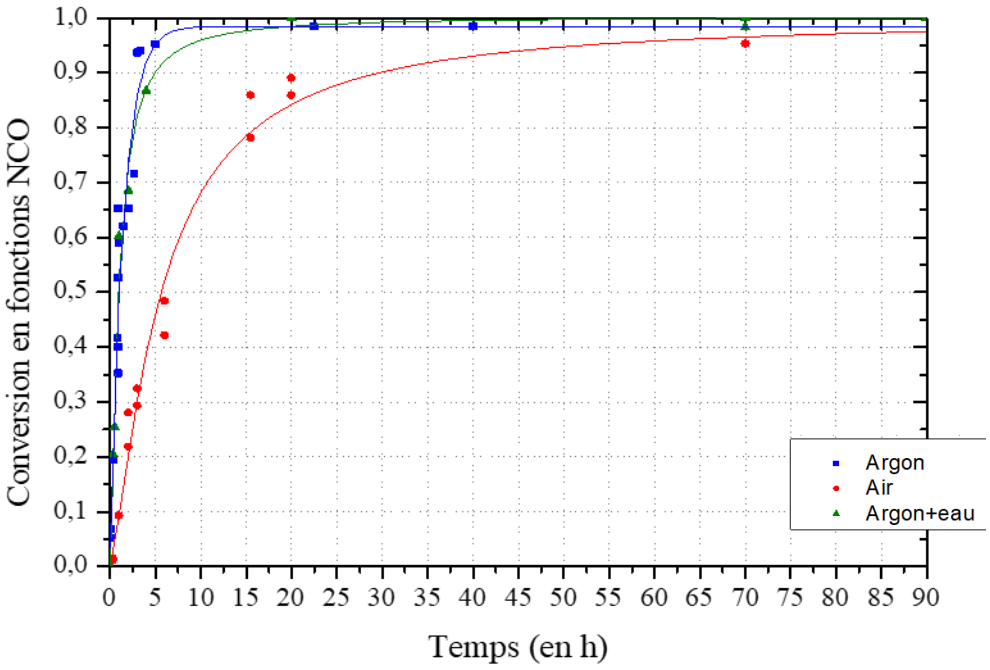



*Figure 67 : Conversion en fonctions NCO par rapport au temps pour les modèles* ***A1.5**$_{arg}$, **A1.5**$_{air}$ et **A1.5**$_{arg+eau}$*

### III.2.3.2 Modèle B : système *B0.4$_{arg+eau}$

La *Figure 68* présente l'évolution des trois systèmes ***B0.4**$_{arg}$ en bleue, ***B0.4**$_{air}$ en rouge et ***B0.4**$_{arg+eau}$ en verte.

En atmosphère contrôlée sous argon avec l'ajout d'une quantité d'eau au sein du système, la disparition des fonctions NCO est quasi-totale et $\alpha_{NCO}$ = 95 % à partir de 20 h de réaction. Il est évident que des réactions secondaires ont lieu en présence d'eau, puisque la conversion maximale dans le cas contraire ne devrait pas dépasser 40 %.

La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus en atmosphère contrôlée montre clairement que des réactions entre les groupements isocyanate et l'eau se produisent et que ces dernières s'effectuent sur une cinétique plus rapide que la réaction entre les groupements isocyanate et hydroxyle.

Sous air, la présence de réactions secondaires autre que la formation du réseau PU a également été mise en évidence avec une conversion maximale $\alpha_{NCO}$ = 70 % au bout de 70 h de

réaction, en revanche, un ralentissement de la cinétique de conversion en fonctions NCO a été observé par rapport à la réaction menée sous argon.

Ces résultats tendent à confirmer tout comme pour le **modèle A** que le ralentissement observé lors des essais sous air n'est probablement pas lié à des réactions secondaires avec l'eau.

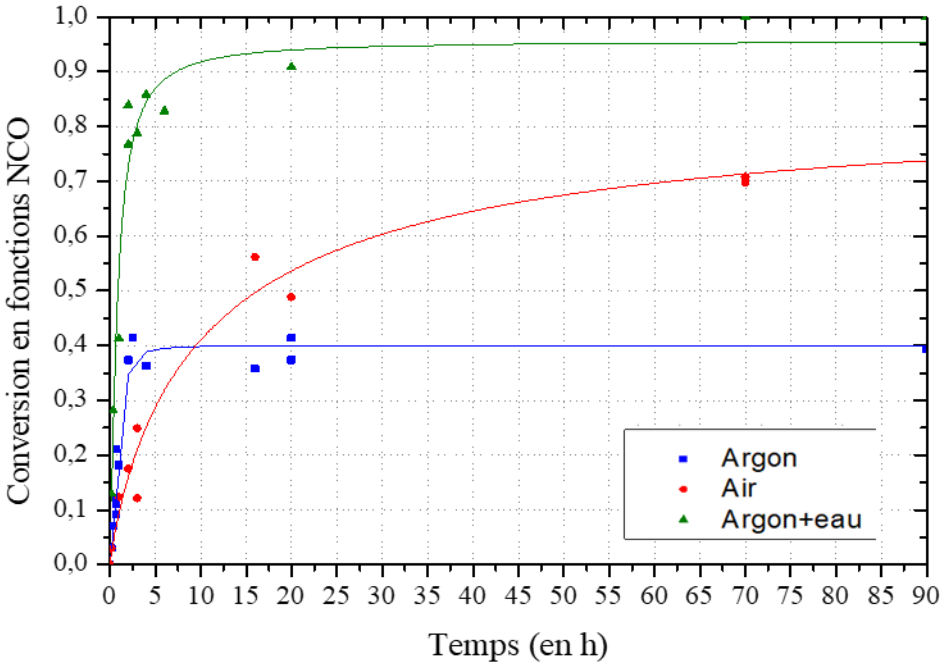



*Figure 68 : Conversion en fonctions NCO par rapport au temps pour les modèles* ****B0.4$_{arg}$, *B0.4$_{air}$*** *et* ****B0.4$_{arg+eau}$.***

Cette étude cinétique des **modèles A** et **B** nous apporte un bon nombre d'informations importantes pour appréhender la compréhension des relations structure-propriétés.

Tout d'abord l'impact de la température a pu être démontré. En effet, il apparait clairement que plus la température de réaction est élevée, plus la conversion maximale en fonction NCO sera atteinte rapidement. Il a par ailleurs été montré pour le système modèle **A1$_{arg}$** que la constante de vitesse K évolue avec la température en suivant une loi d'Arrhenius et qu'une modélisation d'ordre 2 permet de décrire l'évolution de la conversion $\alpha_{NCO}$ lorsqu'elle est inférieure à 70 %.

Concernant le rôle de l'atmosphère au cours de la réaction, l'absence de réactions secondaires a été mise en évidence pour la formation des réseaux PU étudiés sous argon. A l'inverse, les fonctions isocyanate sont impliquées dans des réactions secondaires sous air ou

en présence d'eau sous argon. Les réactions secondaires de l'isocyanate avec l'eau sont plus rapides que celles entres les fonctions isocyanate et alcool. Alors qu'à l'inverse, sous air, un ralentissement a été observé en plus des réactions secondaires. Celui-ci a probablement une autre cause, comme une inhibition de la réactivité des fonctions NCO.

Les différents suivis cinétiques nous ont également permis de mettre en évidence l'influence des proportions sur les conditions de fin de réaction. Les temps de réaction ainsi que les pourcentages résiduels en fonctions réactives ont pu être établis. En absence de réactions secondaires les vitesses initiales de réaction ne semblent pas ou peu affectées par les rapports OH/NCO.

Des différences de réactivités ont été observées entre les **modèles A** et **B** en respectant la stœchiométrie et en absence de réaction secondaire. Ces dernières sont probablement liées à la structure des polyols utilisés ($f_{P1}$ = 63 et $f_{P2}$ = 29) et à l'affinité de ceux-ci avec le THF. En effet, pour ces systèmes (**A1$_{arg}$** et **B1$_{arg}$**) la conversion en fonction NCO est incomplète et le **modèle B** présente une conversion $\alpha_{NCO}$ maximale inférieure à celle du **modèle A**, ce qui peut être attribué à une concentration plus faible en fonctions OH.

Il apparait également que l'introduction d'un excès de fonctions hydroxyle ne permet pas d'éviter les réactions secondaires de l'isocyanate.

Afin de compléter les résultats de cette étude et identifier les réactions secondaires étant survenues lors de la formation de réseaux PU, une analyse FTIR a été effectuée.

# III.3 Caractérisation des matériaux PU

## III.3.1 Techniques de caractérisation et préparation des échantillons

Les systèmes modèles étudiés dans cette partie correspondent aux **modèles A** et **B** avec des rapports molaires OH/NCO respectivement égaux à 1,5 et 0,4. La nature des fonctions chimiques au sein des réseaux PU est évaluée à partir de la spectroscopie IR afin de tenter d'identifier les réactions secondaires. Le spectromètre utilisé est un Spectrum Two de PerkinElmer équipé d'un détecteur en réflexion totale atténuée (ATR). La gamme de nombre d'onde sur laquelle s'étend l'analyse est celle du moyen IR, c'est-à-dire des nombres d'ondes compris entre 450 et 4000 $cm^{-1}$. Davantage de détails sont fournis en Annexe II.

| **Nombre d'onde ($cm^{-1}$)** | **Groupement** | **Attribution** |
|---|---|---|
| 3700-3400 | alcool | élongation OH |
| 3360-3320 | uréthane, amine, urée, biuret | élongation NH |
| 2270 | isocyanate | élongation N=C=O |
| 2190-2090 (doublet) | carbodiimide | élongation N=C=N |
| 1780 | urétidione | élongation C=O |
| 1760-1670 | Uréthane, oxazolidone | élongation C=O |
| 1750-1710 | Allophanate, biuret | N-CO-O |
| 1740 | urétonimine | élongation C=O |
| 1710-1690 | isocyanurate | élongation C=O |
| 1670-1640 | urée | élongation C=O |
| 1410 | isocyanurate | |
| 1110 | phénol alcool éther époxyde | élongation C-O |
| 890-760 | époxyde | élongation cycle époxyde |

*Tableau 16 : Attribution des différentes bandes caractéristiques FTIR correspondant aux produits susceptibles de se former au cours de la synthèse de PU* **[89]**

Afin de comparer les différents matériaux, nous nous sommes intéressés aux bandes répertoriées dans le *Tableau 16*. Il est à noter que cette analyse est qualitative et non quantitative. Pour obtenir une idée des proportions relatives des différentes fonctions chimiques il sera donc nécessaire d'utiliser une bande de référence dont l'aire n'évolue pas au cours de la réaction.

Les échantillons analysés sont synthétisés selon le protocole précédent (*voir paragraphe III.1.2.2 Préparation des mélanges pour les suivis cinétiques*). La synthèse se déroule sur la durée nécessaire pour atteindre la conversion maximale en fonction NCO. Le système réactif est ensuite placé sous vide à 80 °C pendant 1 h, puis à 80 °C pendant au moins 5 h. Cette étape doit permettre d'éliminer toute trace de solvant du système ainsi que les éventuels résidus d'eau. Un morceau du matériau obtenu est alors prélevé et directement analysé. Pour chaque matériau l'analyse est répétée sur trois prélèvements.

## III.3.2 Résultats et discussion : caractérisation des réseaux PU

### III.3.2.1 Etude préliminaire

Comme nous l'avons vu, la spectroscopie FTIR permet d'étudier la structure chimique des composés. La formation ou la disparition de fonctions chimiques peut être détectée pour chacun des systèmes étudiés et associée ou non à la présence de réactions secondaires au cours de la synthèse des réseaux PU.

L'influence de l'atmosphère utilisée lors de la synthèse (Argon, air et argon+eau) sur le seul durcisseur isocyanate (**I3**) a été étudiée dans un premier temps. **I3** a été placé pendant 90 h dans les conditions de synthèse des PU correspondants, mais en absence de polyol. La *Figure 69* montre les spectres obtenus.

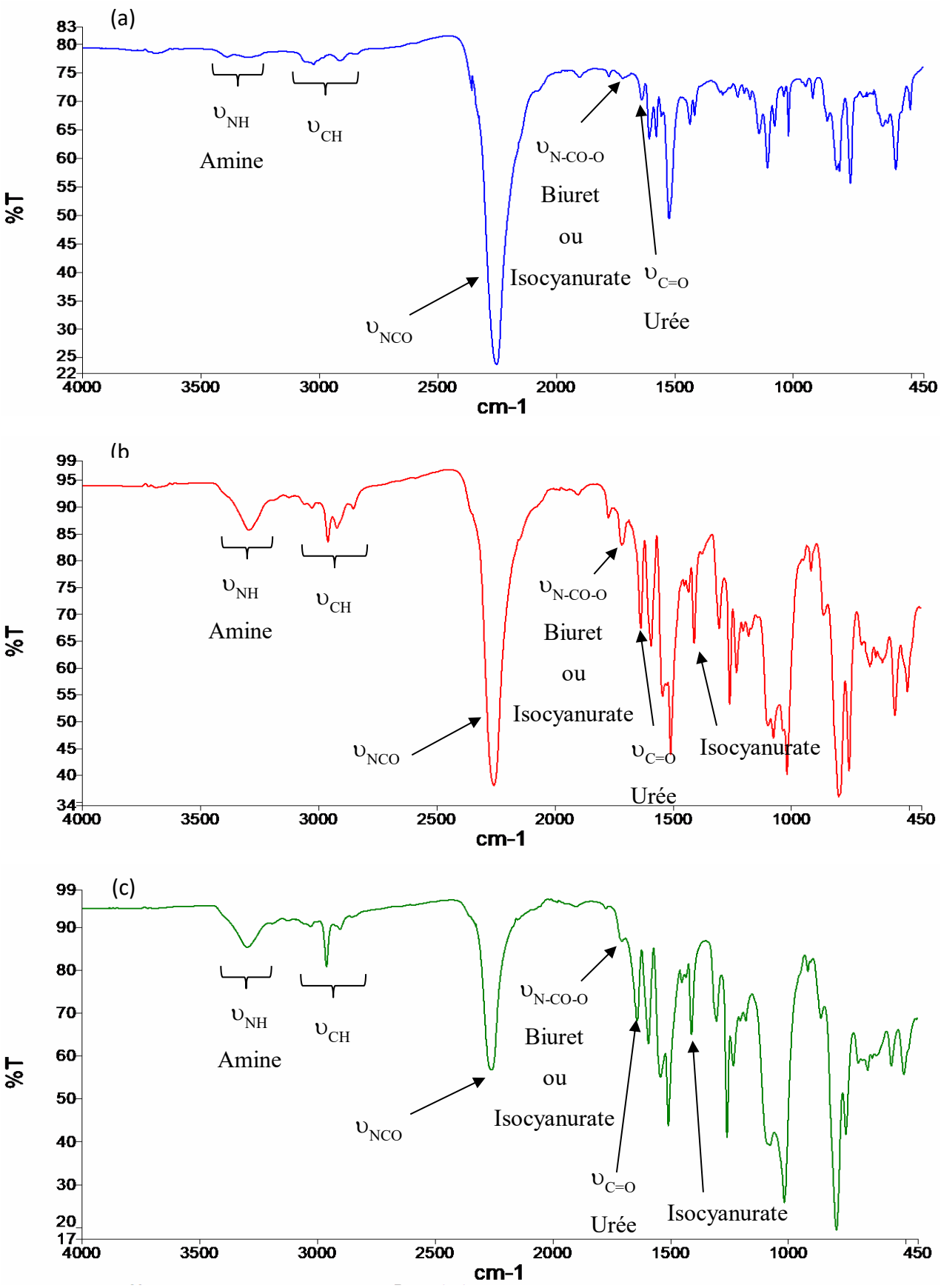



*Figure 69 : Spectre de l'isocyanate **I3** après 90 h à 66 °C (a) sous argon, (b) sous air et (c) sous argon avec introduction d'eau dans le milieu*

Le spectre obtenu sous argon (*Figure 69a*) présente une bande de forte intensité à 2260 $cm^{-1}$ correspondant à la fonction NCO, et des bandes de faibles intensités à environ 3300 $cm^{-1}$ attribué aux vibrations d'étirement NH de fonctions amine, à 1720 $cm^{-1}$ pour la liason biuret et finalement à 1640$cm^{-1}$ pour la liaison urée.

Le spectre obtenu sous air (*Figure 69b*) présente la bande de forte intensité caractéristique du groupement NCO à 2260 $cm^{-1}$. Des bandes d'intensités moyennes sont détectées à environ 3300 $cm^{-1}$, 1720 $cm^{-1}$ et finalement à 1640$cm^{-1}$ respectivement attribuées aux vibrations d'étirement NH des fonctions amine, à la fonction biuret et finalement à la liaison urée. La présence d'une bande à 1410 $cm^{-1}$ attribuée à la formation d'isocyanurate est également identifiée.

Les bandes caractéristiques du groupement NCO de l'isocyanate à 2260 $cm^{-1}$, des fonctions amine à 3300 $cm^{-1}$, du groupement biuret à 1720 $cm^{-1}$, de la liaison urée à 1640$cm^{-1}$ et du trimère isocyanurate à 1410 $cm^{-1}$ sont détectées avec une intensité moyenne pour l'isocyanate **I3** après 90 h à 66 °C sous argon en présence d'eau (*Figure 69c*).

Quelles que soient les conditions, des bandes caractéristiques similaires sont détectées, en revanche leur intensité diffère. Les spectres obtenus en atmosphère non contrôlée (air) ou sous argon en présence d'eau montre également une bande supplémentaire à 1410 $cm^{-1}$ par rapport à celui obtenu sous argon, cette bande est caractéristique des groupements isocyanurate. Afin de pouvoir comparer les spectres entre eux, la région des bandes comprise entre 2800 et 3150 $cm^{-1}$, qui est associée à la structure carbonée de l'isocyanate **I3,** sert ici de référence interne. Le rapport de l'aire de chacune des bandes caractéristiques citées sur l'aire des bandes de référence pour chaque spectre a été calculée (*Tableau 17*).

| **Argon** | | **Air** | | **Argon+Eau** | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Attribution** | **Rapport** | **Attribution** | **Rapport** | **Attribution** | **Rapport** |
| Amine | 0,6 | Amine | 1,1 | Amine | 1,5 |
| Strcuture carbonée référence | 1 | Strcuture carbonée référence | 1 | Strcuture carbonée référence | 1 |
| Isocyanate | 21,4 | Isocyanate | 7,7 | Isocyanate | 5,7 |
| Biuret | 0,1 | Biuret ou isocyanurate | 0,2 | Biuret ou isocyanurate | 0,1 |
| Urée | 0,2 | Urée | 0,4 | Urée | 0,7 |

*Tableau 17 : Rapport des aires pour chacune des fonctions caractéristiques sous argon, sous air et sous argon avec introduction d'eau*

Une diminution relative de l'aire des bandes associées aux fonctions NCO est constatée dans l'ordre suivant argon > air > argon+eau alors que celle des bandes correspondant aux groupements urée et amine augmentent. Le spectre obtenu pour l'isocyanate **I3** après 90 h à 66 °C sous argon est identique à celui qui avait été obtenu initialement pour l'isocyanate **I3** (*voir paragraphe II.2.3 Durcisseur : mélange d'isocyanates*). En revanche, les résultats obtenus sous air et en présence d'eau sous argon montrent qu'une partie des fonctions isocyanate est consommée et que des groupements urée et amine sont formés. Les isocyanates ont donc en partie réagi avec l'eau dans ces conditions. L'existence d'autres réactions secondaires comme la formation de biuret semble peu probable ou négligeable. En revanche il semble y avoir formation d'isocyanurates.

### III.3.2.2 Modèle A

La *Figure 70* reprend le spectre IR du polyol **P1** dont les analyses détaillées sont présentées *paragraphe II.2.1 Polyol 1 : La résine phénoxy*. Ce spectre, ainsi que celui de **I3** *Figure 69a* nous servent de référence pour déterminer l'apparition de nouvelles bandes caractéristiques ou la disparition de certaines d'entre elles dans le cas des réseaux obtenus à partir des systèmes modèles r=1.5 pour différentes conditions atmosphériques.

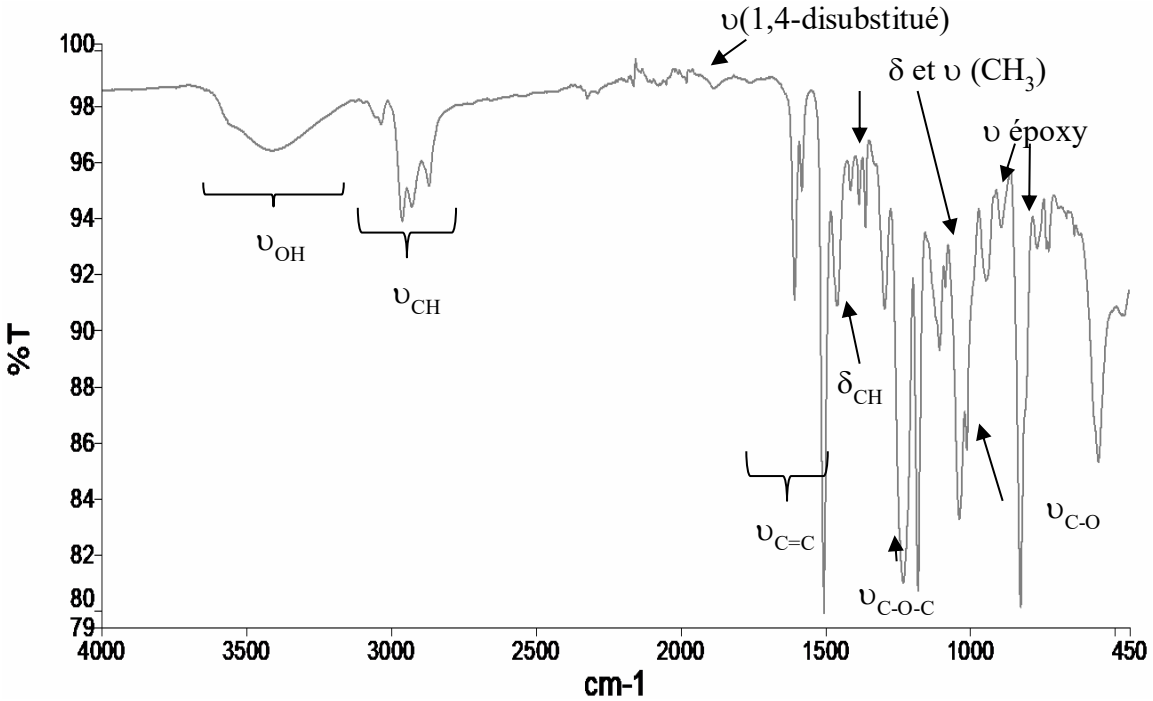



*Figure 70 : Spectre du polyol **P1** pour la synthèse du modèle A*

Sur le spectre de **P1** nous retrouvons la bande caractéristique associée à la fonction alcool identifiée à 3417 $cm^{-1}$. Quant au spectre correspondant à **I3**, comme nous l'avons déjà expliqué malgré les nombreuses précautions qui ont été prises la présence de produits secondaires a été mise en évidence (amine, urée, urétidione, allophanate ou biuret).

Les spectres infrarouges (FTIR) des différents systèmes PU obtenus après 70 h de réaction à une consigne de 80 °C pour les systèmes ***A1.5$_{arg}$**, ***A1.5$_{air}$** et ***A1.5$_{arg+eau}$** sont présentés *Figure 71* ainsi que les agrandissements correspondants aux zones comprises entre 3100 et 3800 $cm^{-1}$ et 1620 et 1820 $cm^{-1}$ respectivement *Figure 72* et *Figure 73*.

La formation des réseaux uréthane devrait conduire à la diminution de l'intensité des bandes relatives aux fonctions alcool et isocyanate. Dans ces conditions, c'est-à-dire en excès de fonction alcool, l'isocyanate étant le réactif limitant, la bande caractéristique de ce dernier devrait disparaitre en fin de réaction. En revanche, la bande caractéristique des fonctions OH devrait quant à elle persister en fin de réaction. Les différents spectres devraient également être marqués par l'apparition des bandes correspondant à la fonction uréthane formée.

Sur les spectres présentés *Figure 71* les zones les plus intéressantes sont donc entre 3100 et 3800 $cm^{-1}$, 2100 et 2400 $cm^{-1}$ et 1630 et 1800 $cm^{-1}$.

Le spectre obtenu après réaction sous argon (*Figure 71a*) présente des bandes d'intensité moyenne entre 3100 et 3800 $cm^{-1}$ attribuées aux fonctions amine et alcool et dans la zone comprise entre 1630 et 1800 $cm^{-1}$ correspondant aux liaisons uréthane et urée

Pour la réaction conduite sous air, (*Figure 71b*) les bandes d'intensité moyenne cararctéristiques des fonctions alcool et amine (respectivement à 3417 $cm^{-1}$ et 3364 $cm^{-1}$, la fonction isocyanate (2260 $cm^{-1}$), et le groupement uréthane (1730 et 1712 $cm^{-1}$) sont présentes sur le spectre de l'échantillon correspondant.

Le spectre obtenu lorsque la réaction est réalisée sous argon en présence d'eau (*Figure 71c*) présente des bandes d'intensité moyenne dans la zone comprise entre 3100 et 3800 $cm^{-1}$ attribuées aux fonctions amine et alcool et dans la zone comprise entre 1630 et 1800 $cm^{-1}$ correspondant aux liaisons uréthane et urée.

Le *Tableau 18* consigne l'attribution les différents rapports des aires des bandes caractéristiques associé aux réseaux formés avec l'aire de référence correspondant à la structure carbonée entre 2800 et 3150 $cm^{-1}$ pour chacun des systèmes ***A1.5$_{arg}$**, ***A1.5$_{air}$** et ***A1.5$_{arg+eau}$**.

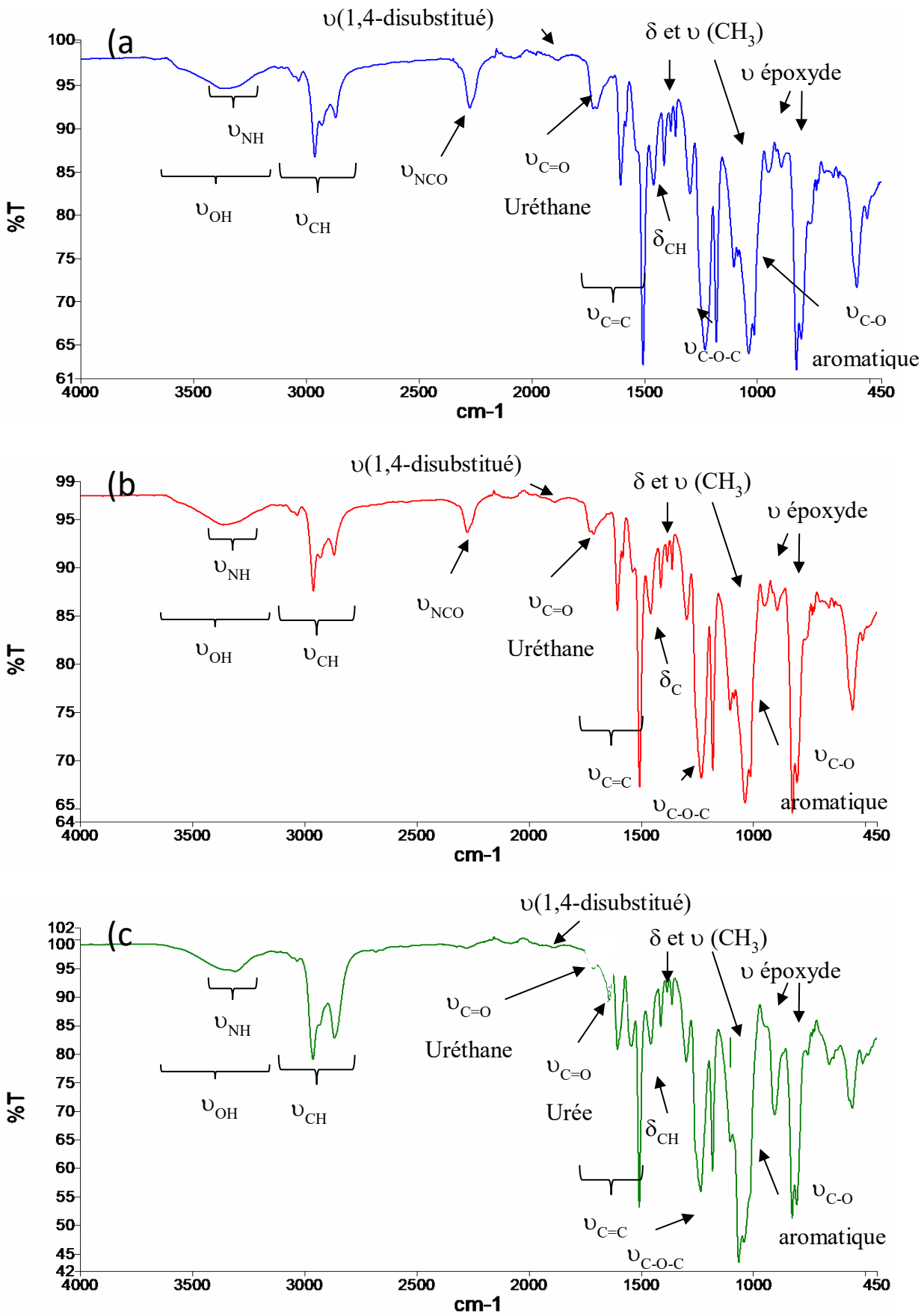



*Figure 71 : Spectre FTIR des systèmes (a)* ****A1.5**$_{arg}$**, (b) *A1.5**$_{air}$ *et (c)* ****A1.5**$_{arg+eau}$*

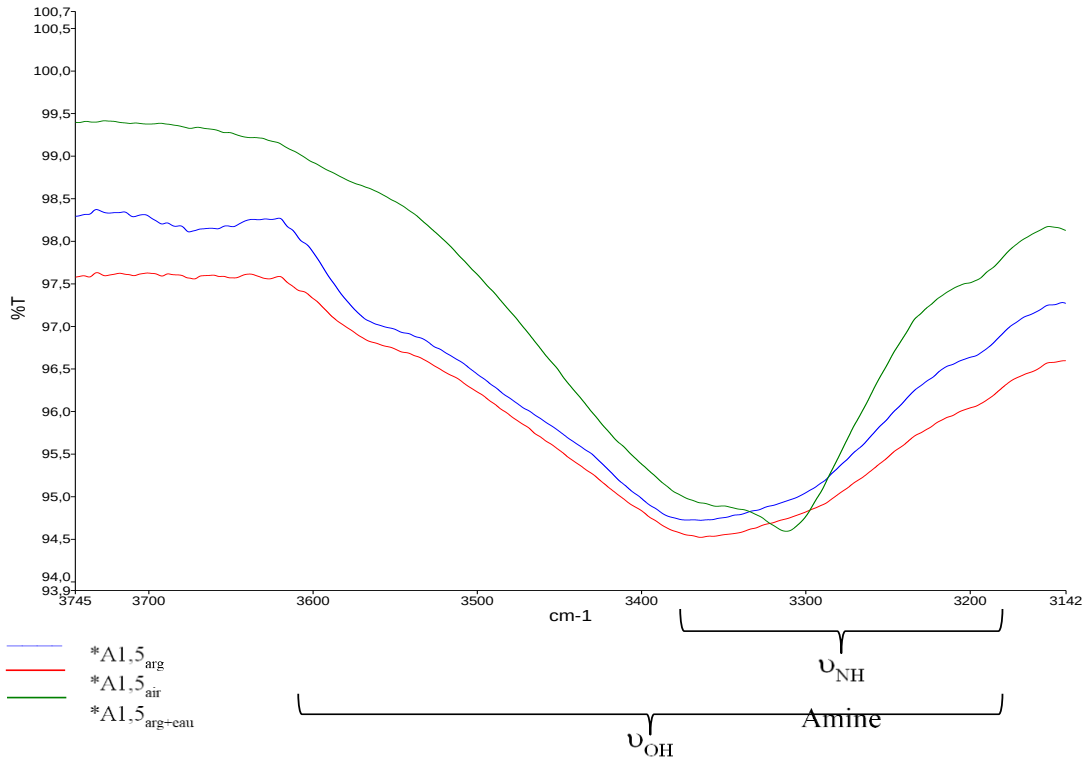



*Figure 72 : Agrandissement des spectres FTIR des systèmes *A1.5$_{arg}$, *A1.5$_{air}$ et *A1.5$_{arg+eau}$ entre 3100 et 3800 cm$^{-1}$*

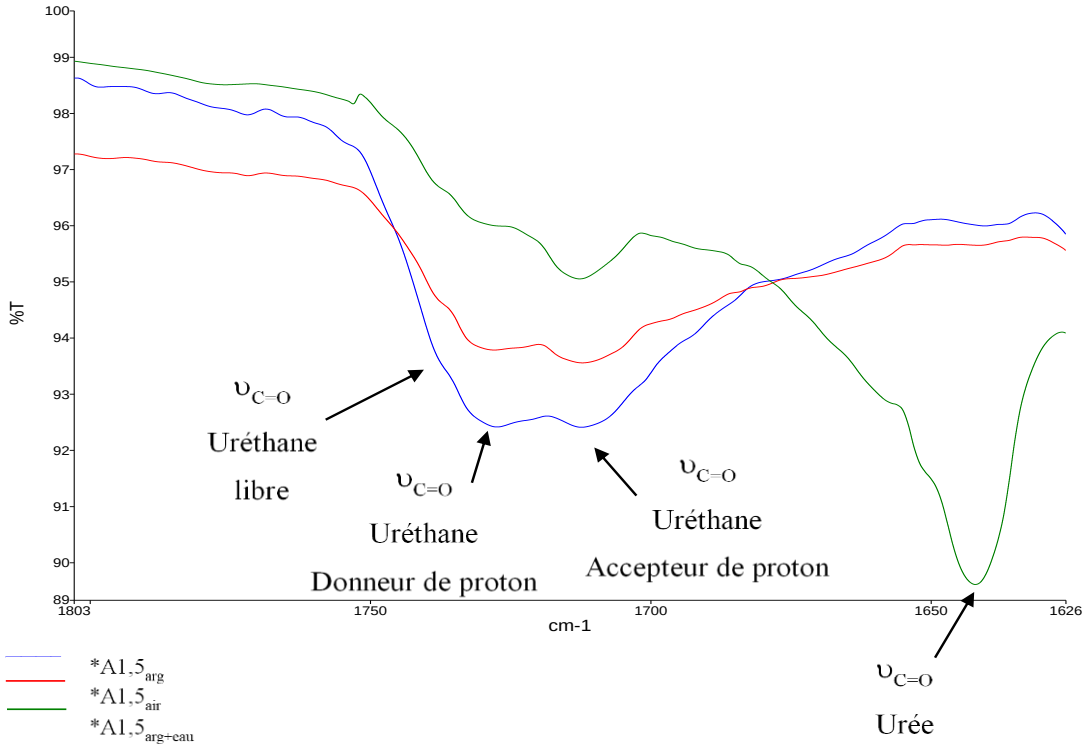



*Figure 73 : Agrandissement des spectres FTIR des systèmes *A1.5$_{arg}$, *A1.5$_{air}$ et *A1.5$_{arg+eau}$ entre 1620 et 1820 cm$^{-1}$*

| *A1.5$_{arg}$ | | *A1.5$_{air}$ | | *A1.5$_{arg+eau}$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Attribution** | **Rapport** | **Attribution** | **Rapport** | **Attribution** | **Rapport** |
| Alcool - Amine | 0,7 | Alcool - Amine | 0,8 | Alcool - Amine | 0,4 |
| Strcuture carbonée référence | 1 | Strcuture carbonée référence | 1 | Strcuture carbonée référence | 1 |
| Isocyanate | 0,3 | Isocyanate | 0,3 | Isocyanate | 0 |
| Urée-Uréthane | 0,3 | Urée-Uréthane | 0,2 | Urée-Uréthane | 0,4(urée 0,3 et uréthane 0,1) |

*Tableau 18 : Rapport des aires pour chacune des fonctions caractéristiques pour les systèmes ***A1.5$_{arg}$, *A1.5$_{air}$** et ***A1.5$_{arg+eau}$***

Quelles que soient les conditions, il est difficile de conclure quant à la présence de la bande large, à 3417 cm$^{-1}$, correspondant aux vibrations de valence de la liaison OH. En effet, même si cette dernière reste visible, elle semble recouverte par la bande de vibration de la liaison NH apparue à 3364 cm$^{-1}$ pouvant correspondre à une amine ou à la fonction uréthane. Par ailleurs, la formation des groupements uréthane est mise en évidence par l'apparition des bandes associées à la vibration du groupement carbonyle à 1730, 1740 et 1712 cm$^{-1}$ dont la quantité relative diminue dans l'ordre suivant : argon > air > argon+eau. La quantité relative en fonctions NCO en fin de réaction suit également cet ordre.

Les spectres obtenus pour les réactions conduites sous argon et sous air sont similaires. Seuls trois composés majoritaires sont détectés, l'alcool et l'isocyanate résiduels ainsi que les uréthanes formés par réaction entre alcool et isocyanate.

En revanche, sous argon avec ajout d'eau dans le milieu, quatres fonctions sont identifiées : l'alcool résiduel, l'isocyanate à l'état de trace, les uréthanes formés par réaction entre ces derniers, les urées provenant des réactions entre l'amine et l'isocyanate. La présence d'eau dans le milieu entraine donc une consommation presque totale des fonctions isocyanate en conduisant à la formation de poly(uréthane-urée).

### III.3.2.3 Modèle B

Afin de disposer d'une référence pour l'observation de l'apparition ou de la disparition de bandes caractéristiques au cours de la réaction de synthèse des réseaux PU la *Figure 74* reprend le spectre FTIR obtenu pour le polyol **P2** dont les analyses détaillées sont présentées *paragraphe II.2.2 Polyol 2 : Copolymère dérivé du polychlorure de vinyle*.

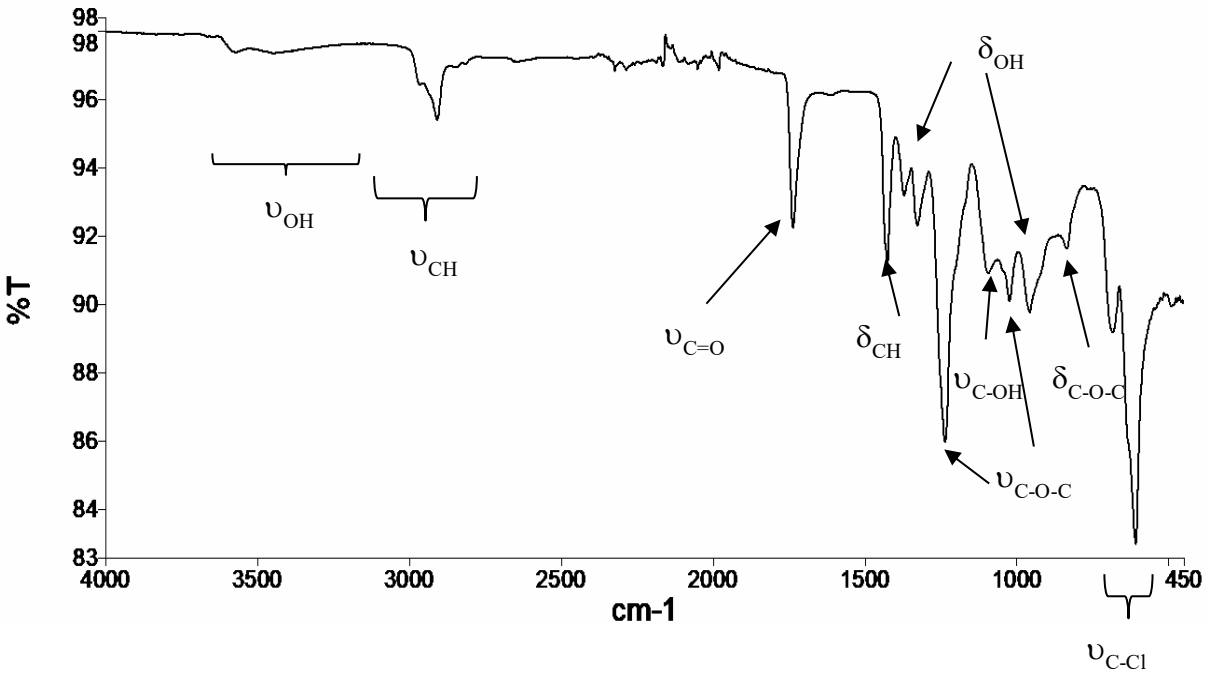



*Figure 74 : Spectre du polyol **P2** utilisé pour la synthèse du **modèle B***

Sur ce spectre nous retrouvons les bandes caractéristiques de la fonction OH du motif PVA à 3578 et 3442 $cm^{-1}$ pour les vibrations d'élongation ainsi qu'à 1326 et 956 $cm^{-1}$ attribués à la déformation de la liaison OH.

Les spectres infrarouges (FTIR) des différents réseaux PU obtenus après 70 h de réaction dans les conditions ***B0.4$_{arg}$**, ***B0.4$_{air}$** et ***B0.4$_{arg+eau}$** sont présentés *Figure 75* ainsi que les agrandissements correspondants aux zones comprises entre 2000 et 3770 $cm^{-1}$ et 1620 et 1840 $cm^{-1}$ respectivement *Figure 76* et *Figure 77*.

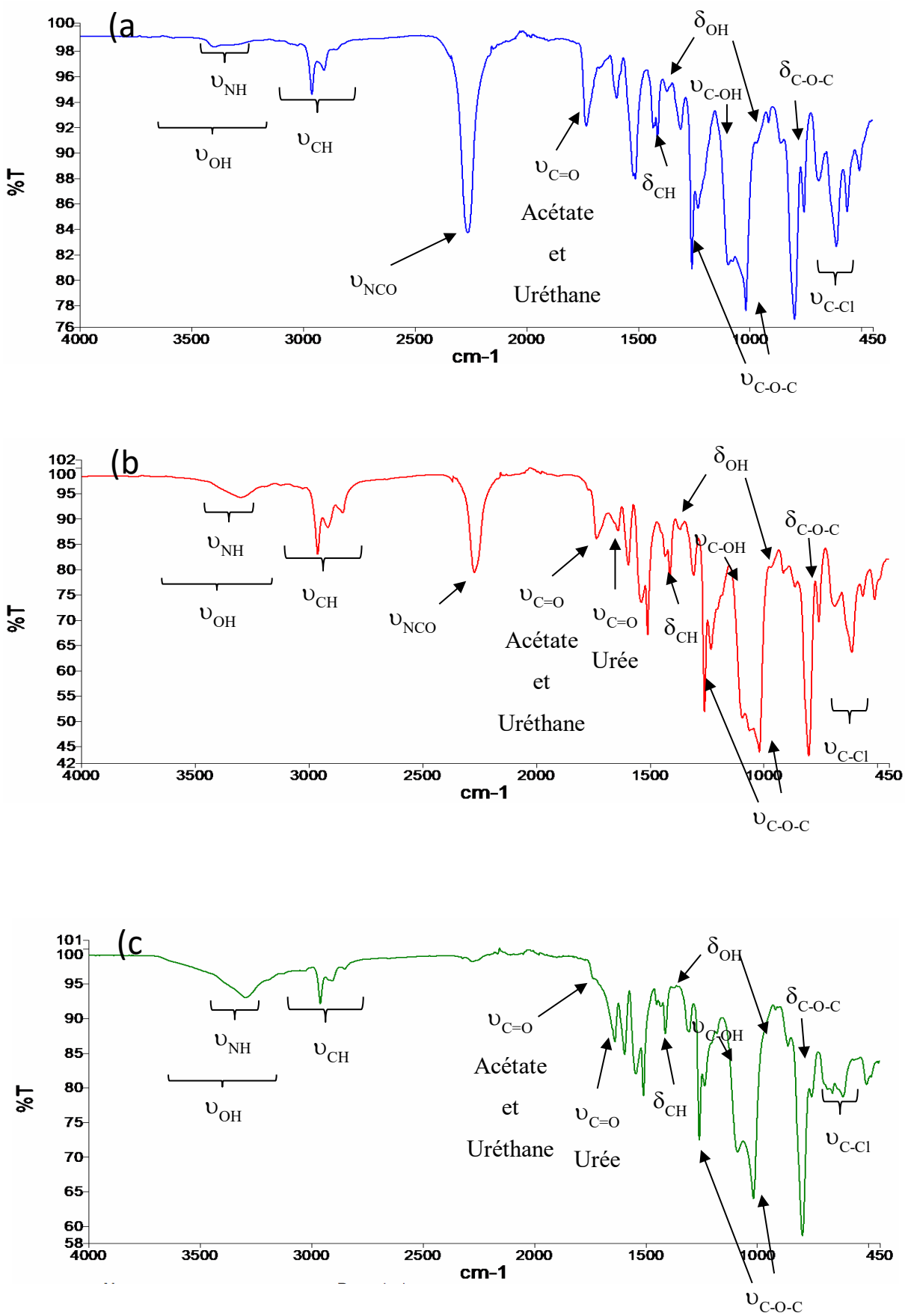



*Figure 75 : Spectres FTIR des systèmes réagis (a) **B0.4$_{arg}$**, (b) **B0.4$_{air}$** et (c) **B0.4$_{arg+eau}$***

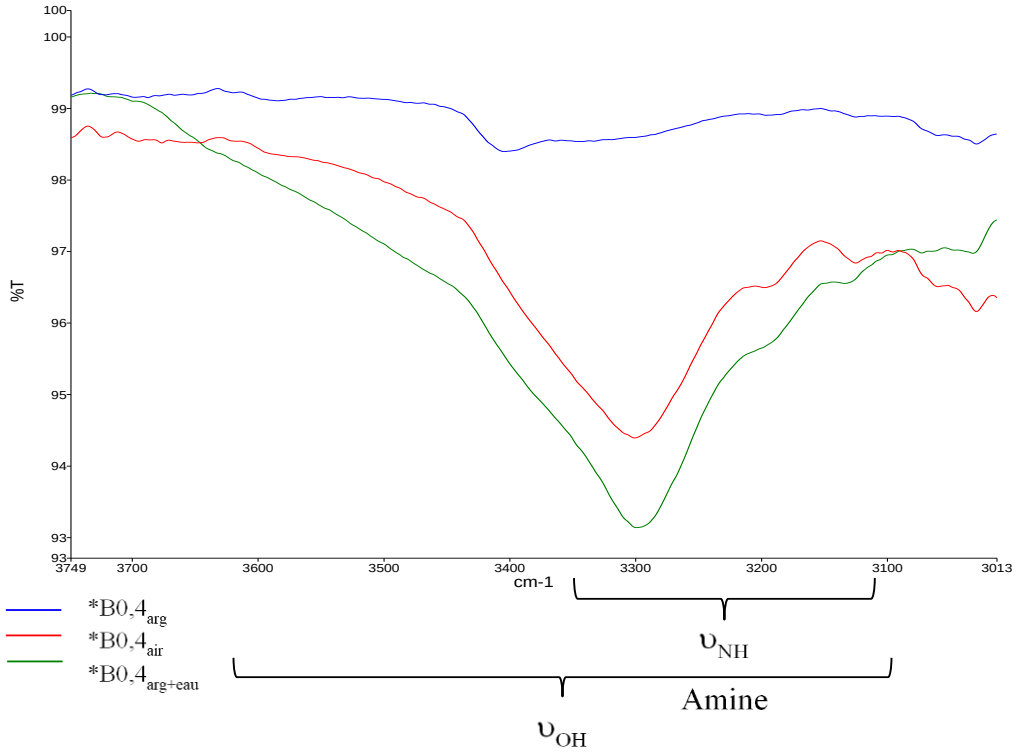



*Figure 76 : Agrandissement des spectres FTIR des systèmes *B0.4$_{arg}$, *B0.4$_{air}$ et *B0.4$_{arg+eau}$ entre 2000 et 3770 cm$^{-1}$*

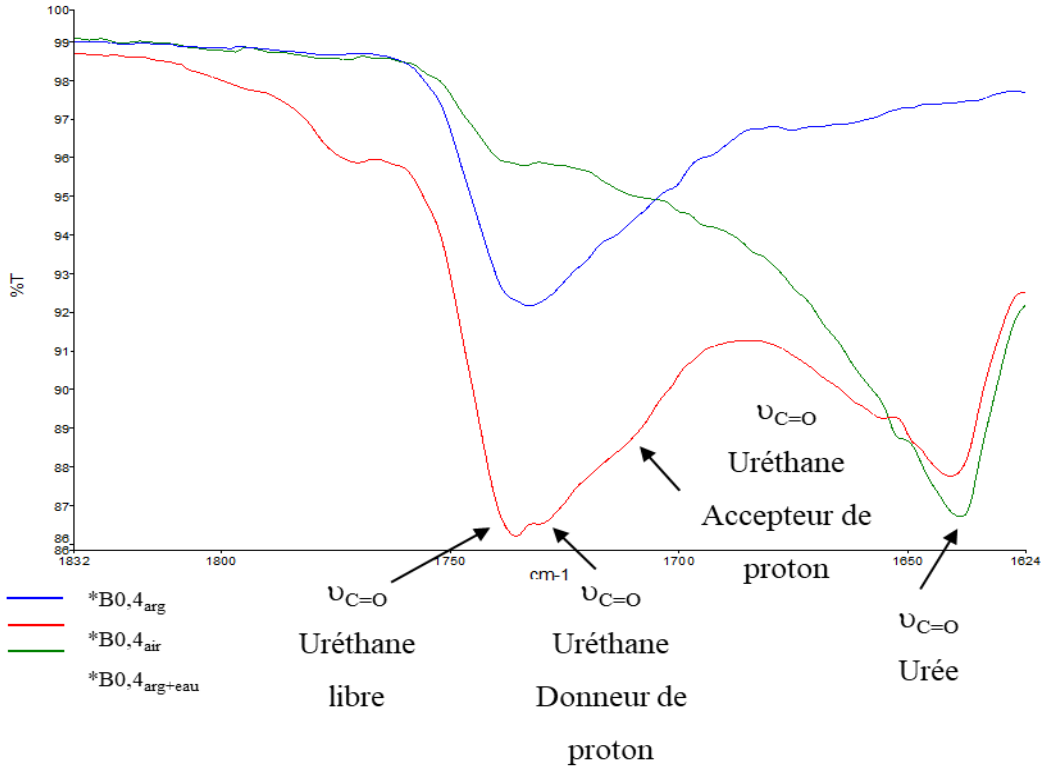



*Figure 77 : Agrandissement des spectres FTIR des systèmes *B0.4$_{arg}$, *B0.4$_{air}$ et *B0.4$_{arg+eau}$ entre 1620 et 1840 cm$^{-1}$*

Dans ces conditions, le NCO étant en excès vis-à-vis des fonctions OH, la bande caractéristique du groupement NCO devrait être toujours présente en fin de réaction alors que celle de la fonction OH devrait disparaitre. De plus une bande caractéristique de la liaison uréthane devrait apparaitre. Sur les spectres présentés *Figure 75* les zones les plus intéressantes sont donc entre 3100 et 3800 $cm^{-1}$, 2100 et 2400 $cm^{-1}$ et 1630 et 1800 $cm^{-1}$.

Le spectre obtenu après réaction sous argon (*Figure 75a*) présente des bandes d'intensité faibles dans la zone comprise entre 3100 et 3800 $cm^{-1}$ attribuées à la vibration NH et/ou OH, une bande de forte intensité correspondant à la fonction isocyanate 2260 $cm^{-1}$ et une bande d'intensité moyenne associé à la fonction carbonyle de l'uréthane à 1733 $cm^{-1}$.

Pour la réaction sous air, (*Figure 75b*) les bandes d'intensité moyenne caractéristiques de l'alcool et l'amine sont détectées ainsi que les bandes d'intensité moyenne pour le groupement isocyanate à 2260 $cm^{-1}$, la fonction uréthane à 1733 $cm^{-1}$ et la liaison urée à 1640 $cm^{-1}$.

Le spectre obtenu après réaction sous argon en présence d'eau (*Figure 75c*) présente des bandes de faible intensité pour les fonctions amine et alcool entre 3100 et 3800 $cm^{-1}$, pour le carbonyle de l'uréthane à 1733 $cm^{-1}$ et pour la liaison urée à 1640 $cm^{-1}$, une bande de très faible intensité est également détectée à 2260 $cm^{-1}$ pour le groupement isocyanate.

L'aire de l'ensemble des bandes de structure associées à la chaîne carbonée comprises entre 2715 et 3150 $cm^{-1}$ est utilisée ici pour établir le rapport des aires des différentes bandes caractéristiques étudiées. Le *Tableau 19* donne ces différents rapports obtenus.

Quelles que soient les conditions, la bande d'absorption des groupements isocyanate à 2260 $cm^{-1}$ est détectée en fin de réaction, ce qui signifie qu'en fin de réaction une partie des fonctions isocyanate persiste. La quantité de ces dernières semble cependant nettement plus faible dans le cas des systèmes ***B0.4**$_{air}$ et ***B0.4**$_{arg+eau}$. La bande correspondant à la fonction uréthane est détectée pour l'ensemble des systèmes indiquant que la réaction alcool-isocyanate a bien lieu.

L'aire de l'ensemble des bandes comprises entre 3100 et 3700 $cm^{-1}$ correspondent à la fois aux vibrations des liaisons OH de **P2**, et des liaisons NH du PU formées ou d'éventuelles fonctions amine issues de réactions secondaires. L'aire relative à ces bandes augmente dans l'ordre suivant : argon<air<argon+eau.

Pour ce **modèle B**, les systèmes ***B0.4**$_{air}$ et ***B0.4**$_{arg+eau}$ présentent d'avantage de similitudes entre eux qu'avec le système ***B0.4**$_{arg}$, En effet, dans la gamme entre 3100 et

3700 $cm^{-1}$ les deux spectres possèdent des bandes caractéristiques similaires avec une intensité plus marquée pour la bande à 3300 $cm^{-1}$ alors que dans cette même zone la bande à 3430 $cm^{-1}$ est plus marquée pour le système ***B0.4$_{arg}$**. Par ailleurs, ces similitudes sont également appréciables dans la zone comprise entre 1620 et 1840 $cm^{-1}$ où la bande caractéristique de la fonction uréthane observée à 1730 $cm^{-1}$ semble disparaitre en faveur de l'apparition de la bande caractéristique de la liaison urée identifiée à 1640 $cm^{-1}$. Ce phénomène est d'autant plus prononcé pour le système ***B0.4$_{arg+eau}$**.

| ***B0.4$_{arg}$** | | ***B0.4$_{air}$** | | ***B0.4$_{arg+eau}$** | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Attribution** | **Rapport** | **Attribution** | **Rapport** | **Attribution** | **Rapport** |
| Alcool - Amine | 0,3 | Alcool - Amine | 0,4 | Alcool - Amine | 4,2 |
| Strcuture carbonée référence | 1 | Strcuture carbonée référence | 1 | Strcuture carbonée référence | 1 |
| Isocyanate | 4,5 | Isocyanate | 1,3 | Isocyanate | 0,3 |
| Uréthane | 1,0 | Uréthane | 0,3 | Uréthane | 0,3 |
| Urée-Uréthane | 1,1 | Urée-Uréthane | 0,5 | Urée-Uréthane | 1,2 |
| Urée | 0 | Urée | 0,2 | Urée | 1,0 |

*Tableau 19 : Rapport des aires pour chacune des fonctions caractéristiques pour les systèmes ***B0.4$_{arg}$**, ***B0.4$_{air}$** et ***B0.4$_{arg+eau}$***

Ces observations nous permettent de conclure qu'au cours d'une réaction à une température consigne de 80 °C du **modèle B** dans le cas d'un excès d'isocyanate en présence d'eau, quatre groupements majoritaires sont détectés, l'isocyanate résiduel, l'uréthane formé par réaction entre alcool et isocyanate, l'amine issue de la réaction entre l'isocyanate et l'eau, et finalement l'urée provenant des réactions avec l'isocyanate et l'amine. Alors qu'en conditions contrôlées, sous argon, les groupements majoritaires en fin de réaction sont restreints à l'isocyanate résiduel et l'uréthane.

L'ensemble de ces résultats met en avant pour le **modèle A**, que malgré l'excès de fonctions alcool, une partie des fonctions NCO n'a pas accès aux fonctions alcool du polyol et/ou lorsque la réaction est conduite sous air ou sous argon. La bande caractéristique des fonctions NCO est difficilement détectable en fin de réaction pour ***A1.5$_{arg+eau}$** contrairement

au système ***A1.5$_{air}$,** ce qui suggère que lorsque la réaction est conduite sous air la quantité d'eau n'est pas assez importante pour impacter suffisamment la structure du réseau PU. Cette hypothèse est appuyée par la mise en évidence lors de la consommation des fonctions NCO par l'eau (dans le cas où celle-ci est ajoutée sous argon), avec la bande caractéristique des fonctions urée, ce qui n'est pas le cas pour les réactions conduites sous argon ou sous air.

Pour le **modèle B**, les résultats ont montré que seule la synthèse réalisée sous argon permettait de conserver une quantité importante de fonctions NCO non réagies. En revanche, lorsque la réaction est conduite sous air, la formation des groupements urée a été détectée en quantité non négligeable. En présence d'eau la formation de la liaison urée semble même majoritaire par rapport à la formation de l'uréthane. Tout comme pour le **modèle A,** l'apparition de la bande caractéristique de l'urée confirme la consommation d'une partie des fonctions NCO par l'eau.

# CONCLUSION

En résumé, l'étude cinétique des **modèles A** et **B** a permis de démontrer, pour la formation des réseaux PU : l'impact de la température, le rôle de l'atmosphère et l'influence des proportions sur les conditions de fin de réaction.

L'augmentation de la température de réaction accélère la réaction alcool-isocyanate.

L'absence de réaction secondaire a été mise en évidence pour les réactions conduites sous argon. Alors que, sous air et sous argon en présence d'eau, il s'avère que les fonctions NCO sont impliquées dans des réactions secondaires. Sous argon, les réactions secondaires de l'isocyanate avec l'eau se révèlent plus rapides que celles entre les fonctions isocyanate et alcool. Sous air, en revanche un ralentissement de la consommation des fonctions NCO a parfois été observé par rapport aux réactions sous argon. L'origine de ce ralentissement pourrait être liée à la présence d'oxygène.

Les conditions de fin de réaction se sont, par ailleurs, révélées différentes selon les rapports OH/NCO étudiés, bien que les vitesses initiales de réaction ne semblent pas ou peu affectées par ceux-ci. Par exemple, pour le modèle ***A1.5$_{air}$**, se rapprochant le plus de la mise en œuvre industrielle de la couche de protection, il s'avère que 45 % des fonctions OH initialement introduites ont réagi. La totalité des fonctions NCO ayant été consommée, cela implique que 32 % des fonctions NCO participent à des réactions secondaires. Ces résultats prouvent notamment que l'introduction d'un excès de fonctions hydroxyle ne permet pas d'éviter les réactions secondaires de l'isocyanate. Il est ainsi probable qu'en conditions de mise en œuvre industrielle, des fonctions OH résiduelles de la couche de protection réagissent avec le mélange d'isocyanates utilisé pour la formulation de la couche magnétique et donc modifient le rapport stœchiométrique polyol/isocyanate de celle-ci.

Afin d'essayer d'identifier la nature des réactions secondaires susceptibles de se produire, les réseaux PU obtenus après 70 h de réaction pour les **modèles A** et **B** avec des rapports OH/NCO respectivement égaux à 1,5 et 0,4 ont été analysés par FTIR pour les différentes atmosphères.

Ces analyses montrent que la bande correspondant à la fonction uréthane est détectée pour l'ensemble des systèmes, ce qui prouve que la réaction alcool-isocyanate conduisant à la formation du réseau PU a bien lieu. Par ailleurs, quelles que soient les conditions, la bande d'absorption des groupements isocyanate à 2260 $cm^{-1}$ est détectée en fin de réaction, ce qui signifie qu'une partie des fonctions isocyanate persiste, cependant cette dernière peut se révéler

très faible au vu de la faible intensité de la bande pour certains systèmes, notamment sous argon en présence d'eau ou elle est difficilement détectable.

En atmosphère contrôlée l'absence de réactions secondaires a été confirmée.

Lorsque l'eau est ajoutée sous argon, une bande caractéristique de la fonction urée est détectée à 1640 $cm^{-1}$. Dans ce cas, l'eau réagit avec une partie des fonctions NCO pour former des amines, qui forment ensuite des liaisons urée en réagissant avec les fonctions NCO.
Lorsque les réactions sont conduites sous air, la bande caractéristique de la liaison urée n'est identifiée que pour le **modèle B** qui contient un excès initial en fonction NCO.

Il apparait aussi clairement que la présence de traces d'eau engendre des réactions secondaires avec l'isocyanate en conduisant à la formation de groupe urée. La diminution de la quantité relative de la fonction isocyanate pour le **modèle B** suit l'ordre suivant : argon>air>argon+eau ce qui permet de conforter les résultats obtenus à partir des suivis cinétiques. En effet, la conversion maximale $\alpha_{NCO}$ pour ce modèle dans les mêmes conditions est de 40 %, 70 % et 95 % sous argon, air, et argon en présence d'eau.

En revanche, pour le **modèle A**, bien que le dosage des fonctions hydroxyle résiduelles ait révélé que 32 % des fonctions NCO étaient impliquées dans des réactions secondaires, il est difficile de conclure quant à la nature de ces dernières car le spectre FTIR du réseau PU formé est très similaire à celui obtenu pour un réseau PU synthétisé sous argon. L'absence de la bande caractéristique de la liaison urée suggère que l'eau n'est pas impliquée dans ces conditions.

En conclusion, bien que la réaction secondaire de l'isocyanate avec l'eau soit bien connue, notre étude montre que son impact sur la structure finale du réseau PU ne doit pas être sous-estimé dans le cas du **modèle B** représentatif de la couche magnétique des bandes étudiées. L'humidité étant un paramètre difficilement maitrisable au cours de la production des bandes magnétiques, et les réactions étant conduites sous air, les propriétés des assemblages multicouches peuvent présenter des différences, pouvant conduire à l'apparition de défauts comme l'arrachement partiel de l'assemblage suite au développement d'une adhésion avec du PVC.

# *Chapitre IV*

# Evaluation de l'arrachement des multicouches PU suite à l'adhésion avec du PVC

Suite à l'étude des systèmes modèles PU représentant la couche de protection (**modèle A**) et la couche magnétique (**modèle B**), nous savons que l'impact de l'air au cours de la réticulation est non négligeable et affecte la structure des matériaux PU étudiés. De plus, l'influence de l'air est d'autant plus notable que le rapport molaire OH/NCO sera faible. L'objectif de ce chapitre est d'évaluer l'impact de la formulation des couches PU et de l'enchainement des couches dans l'assemblage sur le développement d'une adhésion interfaciale avec une surface PVC, susceptible de conduire à un arrachement partiel de l'assemblage multicouche lors de la séparation des matériaux (voir paragraphe *1.3.2 Adhésion excessive avec une surface PVC*).

La première partie de ce chapitre présente la mise en place du dispositif expérimental. Le phénomène d'arrachement a été observé sur des assemblages pour lesquels une seule couche de protection de 1.5 µm était appliquée, ces assemblages seront désignés par la suite par la notation **v1**. En revanche, aucun arrachement n'a été observé lorsque deux couches de protection étaient appliquées successivement, ces assemblages seront notés **v2**. Cependant quel que soit l'assemblage une adhésion avec le PVC est toujours observée. Afin de reproduire ce phénomène d'arrachement de manière discriminante à l'échelle du laboratoire, nous avons utilisé les deux types d'assemblages (**v1** et **v2**) et cherché à simuler le procédé au cours duquel se développe l'adhésion avec une surface PVC (voir paragraphe *1.3.1 Procédé d'application de la bande magnétique sur le support PVC*).

Dans la continuité de notre projet, l'étude de différents systèmes modèles est décrite dans la seconde partie de ce chapitre et les résultats seront discutés.

Finalement, afin de compléter notre étude, l'adhésion et l'arrachement de différents assemblages multicouches, dont la structure, la formulation ou encore la mise en œuvre varient, est abordée dans une dernière partie.

## IV.1 Mise au point du protocole expérimental

Nous avons choisi ici de travailler de manière qualitative plutôt que quantitative. En effet, nous n'avons pas cherché à mesurer la force d'adhésion développée mais uniquement à reproduire le phénomène d'arrachement observé en production suite à cette adhésion.

Afin de simuler le stockage des plaques PVC sur lesquels un assemblage multicouche a été encollé, nous avons choisi d'appliquer une contrainte de compression sur une pile constituée de quelques plaques PVC. Les deux assemblages **v1** et **v2** fournis par la société Mµlann ont préalablement été encollés sur ces plaques PVC selon le procédé décrit en Annexe VI.

Les paramètres sélectionnés pour simuler le stockage des plaques PVC doivent permettre de reproduire le développement de l'adhésion entre l'assemblage multicouche et le support PVC sur des temps relativement courts et conduire à l'arrachement partiel de l'assemblage multicouche de manière discriminante en affectant uniquement l'assemblage **v1**. Nous avons fixé ce temps d'application de la contrainte à 20 min. L'amplitude de la constante de compression et la température ont été variées.

L'objectif étant de reproduire un arrachement d'aspect similaire à celui observé sur les lignes de production industrielle, à l'issue de la compression, les plaques PVC sont séparées à température ambiante manuellement et la présence d'arrachement est évaluée visuellement (Annexe VII).

Les résultats sont obtenus de manière statistique en effectuant une dizaine de tests identiques pour chaque assemblage. Ces résultats sont présentés dans le *Tableau 20*.

| **Pression (MPa) :** | | **0,8** | | **1,2** | **1,6** | **2,2** | **3,2** | **3,9** | **4,5** | **5** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Température (°C) :** | | **65** | **80** | **65** | | | | | | |
| **% d'échantillons présentant un arrachement** | 1 couche de protection (**v1**) | 56 | 56 | **100** | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | 2 couches de protection (**v2**) | 0 | 50 | **33** | 67 | 83 | 100 | 100 | 100 | 100 |

*Tableau 20 : Pourcentage d'échantillons **v1** et **v2** présentant un arrachement après un test de compression de 20 min pour différentes contraintes et températures.*

Dans un premier temps nous avons appliqué une contrainte de 0,8 MPa à une température de 65 °C pendant 20 min. Dans ces conditions, 56 % des échantillons analysés ont présenté un arrachement pour **v1** et aucun arrachement n'a pu être observé pour **v2**.

Afin de favoriser le développement de l'adhésion et donc le phénomène d'arrachement nous avons augmenté la température du test à 80 °C.

Dans ces conditions, le pourcentage d'échantillons analysés présentant un arrachement pour **v1** est de 56 % et celui obtenu pour **v2** est de 50 %. Ces résultats démontrent qu'il est possible de reproduire l'arrachement sur l'assemblage **v2** bien qu'il soit exempt de ce défaut dans le cadre d'une utilisation « normale ».

En revanche, la discrimination entre **v1** et **v2** parait plus difficile avec l'application d'une température de 80 °C au cours du test de compression.

Suite à ces résultats, nous avons choisi de faire varier la contrainte appliquée (σ) de 0,8 à 5 MPa en conservant une température de 65 °C.

Les résultats obtenus montrent d'une part, que l'arrachement partiel de l'assemblage correspondant aux échantillons **v1** est systématique à partir d'une contrainte de 1,2 MPa et prouvent d'autre part, qu'il est possible de reproduire un arrachement pour l'assemblage **v2** et ce de manière systématique si la contrainte appliquée est suffisamment élevée (3,2 MPa). Il apparait également que les résultats les plus discriminants entre **v1** et **v2** sont obtenus pour les conditions de test suivant : T = 65 °C, t = 20 min et σ = 1,2 MPa. Dans ces conditions, la totalité des échantillons **v1** présente un arrachement alors que seul 33 % des échantillons **v2** conduisent à un arrachement.

Les paramètres du test de compression : T = 65 °C, t = 20 min et σ = 1,2 MPa sont par conséquent ceux retenus pour la reproduction du phénomène d'arrachement à partir de plaques PVC sur lesquelles les systèmes modèles A et B seront encollés.

## IV.2 Etude de l'arrachement des systèmes modèles PU

L'arrachement est directement lié à la force d'adhésion développée entre le PVC et l'assemblage multicouche. Les échantillons étudiés sont représentés sur la *Figure 78* ; la couche protectrice étant la couche « extérieure » de l'assemblage multicouche, elle sera en contact direct avec le PVC et elle est donc la plus susceptible de développer une adhésion avec celui-ci. Nous avons également voulu évaluer si l'adhésion pouvait être due à un défaut de la couche de protection rendant possible le développement d'une adhésion entre la couche magnétique et le PVC.

Des assemblages PET-cire-**modèle A** ou B (*Figure 78*) ont été élaborés à partir du protocole décrit Annexe VIII. Il est à noter que l'absence de la couche d'adhésif pour ces assemblages n'empêche pas d'encoller la bande à la surface PVC grâce à l'étape de laminage décrit Annexe VI.

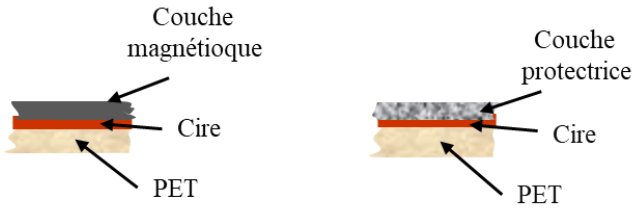



*Figure 78 : Assemblages multicouches modèles PET-cire-**modèle A** ou B*

### IV.2.1 Evaluation de l'influence des formulations PU sur l'arrachement

L'influence des proportions r (OH/NCO) a été évaluée à partir d'assemblages PET-cire-**modèle A** ou B. Ces proportions correspondent à la stœchiométrie ($A1_{air}$ et $B1_{air}$), l'excès de prépolymère (*$A1.5_{air}$ et $B2.5_{air}$) et l'excès de durcisseur ($A0.67_{air}$ et *$B0.4_{air}$).

L'épaisseur du film correspondant au **modèle A** est d'environ 3 µm et celle du **modèle B** de 10 µm. Ces épaisseurs correspondent aux épaisseurs obtenues en production pour l'assemblage **v2**.

La présence d'arrachement est déterminée de la même manière que précédemment, c'est-à-dire visuellement après séparation des plaques PVC suite au test de compression

respectant les conditions suivantes : T = 65 °C, t = 20 min et σ = 1,2 MPa et ce pour une dizaine d'échantillons : PET-cire-**modèle A** et PET-cire-**modèle B**.

Les résultats obtenus montrent qu'indépendamment du modèle étudié ou du rapport molaire (OH/NCO) aucun arrachement n'a pu être constaté. Ces résultats suggèrent que l'arrachement n'est pas attribuable à l'utilisation de conditions non stœchiométriques dans la réalisation des couches.

Bien qu'aucun des tests n'ait permis d'obtenir un arrachement partiel de l'assemblage modèle étudié, une adhésion entre ce dernier et la surface PVC a toujours été observée. L'incapacité à reproduire le défaut d'arrachement à partir de nos systèmes modèles ne permet pas de conclure quant à un quelconque effet des proportions. Il serait donc intéressant de mettre en place un test quantitatif pour mesurer la force de l'adhésion développée afin d'évaluer l'impact de la formulation de la couche PU.

Par ailleurs, les assemblages modèles étudiés, ne rendent pas non plus compte de l'influence des couches les unes vis-à-vis des autres puisqu'il n'a pas été possible de reproduire la structure complète :

-Absence de la couche d'adhésif et de la couche magnétique pour l'assemblage **modèle A**

-Absence de la couche d'adhésif et de la couche protectrice pour l'assemblage **modèle B**.

En outre, il faut garder en mémoire que les formulations des différentes couches ont été simplifiées. Comme nous l'avons vu précédemment la rupture de l'assemblage magnétique se produit au sein de la couche magnétique. Ce qui signifie que la force d'adhésion développée entre l'assemblage multicouche et le PVC est supérieure à la cohésion au sein de la couche magnétique. Cette fragilité peut être due à la présence du pigment magnétique au sein de cette dernière 76 %m, ce que nos systèmes modèles ne permettent pas de reproduire.

Bien qu'il semble peu probable que l'épaisseur soit responsable de l'arrachement, l'épaisseur minimale que nous ayons pu reproduire en laboratoire pour la couche de protection est de 3 µm, ce qui correspond à l'assemblage **v2** exempt du défaut d'arrachement dans des conditions normales d'utilisation, mais pour lequel 33 % des assemblages testés ont présenté un arrachement dans les conditions retenues (T = 65 °C, t = 20 min et σ = 1,2 MPa).

Afin de mieux comprendre l'origine de l'adhésion, une autre approche a été mise en place en soumettant différents assemblages multicouches issus de la production au test de compression afin de mettre en exergue quels facteurs, relatifs à la structure de l'assemblage multicouche pouvaient être mis en cause.

### IV.2.2 Etude du développement de l'adhésion entre différents assemblages multicouche issus de la production industrielle et une surface PVC.

Les différents assemblages analysés sont notés ici : TXO, TXV, TXR, TXL et TFHB. La *Figure 79* présente l'ensemble de ces assemblages multicouches ainsi que celui faisant l'objet de ce projet d'étude.

L'ensemble des structures est relativement similaire avec un substrat en PET, une couche de cire d'environ 1 µm appliquée en héliogravure, une ou deux couche(s) de protection, une couche magnétique et une couche d'adhésif. Seul l'assemblage TXO ne possède pas de couche de protection. Les différences majeures entre chacun de ces assemblages et celui de la bande magnétique noire de référence (*Figure 79A*) sont résumées ci-dessous :

-Pour la bande TFHB (*Figure 79B*) : la formulation de la couche magnétique et son épaisseur

-Pour la bande TXO (*Figure 79C*) : l'absence de couche de protection

-Pour la bande TXV (*Figure 79D*) : la formulation de la couche de protection et son épaisseur

-Pour la bande TXL (*Figure 79E*) : la formulation de la couche de protection et son épaisseur qui différent également de celle de la bande TXV

-Pour la bande TXR (*Figure 79F*) : la présence de deux couches de protection de formulations et d'épaisseurs différentes.

Il faut également noter que l'ensemble des couches de protection des systèmes présentés ici est obtenu à partir du procédé d'enduction à la buse alors que celle de la bande magnétique noire est obtenue à partir du procédé d'héliogravure.

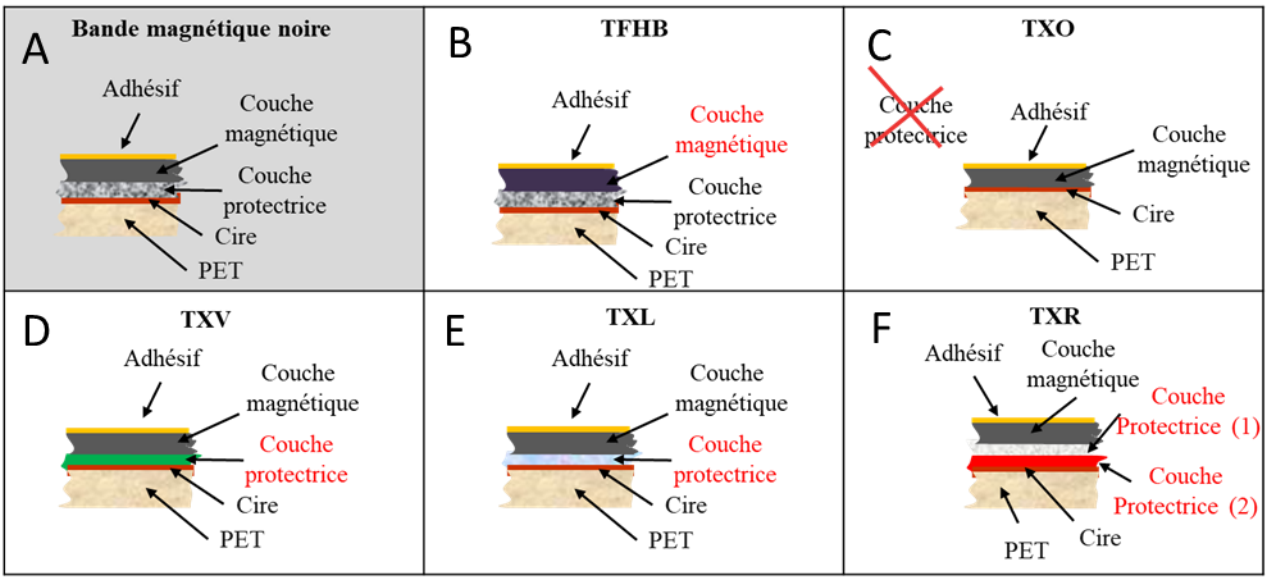



*Figure 79 : Schémas des différents assemblages multicouches*

Seul le TXO a permis de reproduire un arrachement suite au développement d'adhésion entre l'assemblage et une surface PVC.

L'absence de couche de protection pourrait donc être la cause du développement de l'adhésion avec le PVC conduisant à un arrachement. Cependant, ces observations n'ont pas pu être faites au cours des tests sur les échantillons PET-cire-**modèle B** réalisés en laboratoire.

Cependant, la composition du **modèle B** représentant la couche magnétique est très simplifiée et ne tient pas compte de nombreux additifs comme le pigment magnétique qui pourrait être à l'origine d'une cohésion moins importante au sein de cette couche.

Les conditions de séchage et donc de réticulation sont également différentes entre la production et le laboratoire, elles pourraient être à l'origine du développement de l'adhésion, cependant au vu du procédé industriel employé, c'est-à-dire des nombreux contrôles en ligne et des long temps de séjours entre chaque enduction cette hypothèse semble peu probable bien que nous n'ayons pas investigué ce paramètre plus en détail.

Une différence commune entre tous ces assemblages multicouches (TXO, TXV, TXR, TXL et TFHB) et la bande magnétique noire que nous avons étudiée est le procédé d'application de la couche de protection. Il est envisageable que ce dernier ait un rôle non négligeable vis-à-vis du développement du défaut d'adhésion. Pour compléter notre étude, nous avons réalisé des échantillons de bande magnétique noire sur les lignes de production en appliquant cette fois la couche protectrice à la buse. L'assemblage obtenu est noté **v3**. Cette couche de protection a

une épaisseur de 4 µm, ce qui correspond à l'épaisseur minimale que nous ayons pu atteindre avec ce procédé d'enduction. Ces assemblages **v3** ont été testés à partir du test de compression.

Les tests de compression ont été effectués, d'une part avec les paramètres permettant de reproduire un arrachement de manière discriminante entre l'assemblage **v1** et **v2** (T = 65 °C, t = 20 min et σ = 1,2 MPa) et d'autre part avec les paramètres permettant d'obtenir un arrachement également sur l'assemblage **v2** (T = 65 °C, t = 20 min et σ = 3,2 MPa). A l'issue de ces tests il s'avère que, quels que soient les paramètres employés, aucun arrachement n'a pu être reproduit à partir de l'assemblage **v3**.

L'hypothèse la plus probable est que le procédé d'héliogravure utilisé pour appliquer la couche de protection n'isole pas suffisamment la couche magnétique, dont la cohésion est probablement affaiblie par la présence du pigment magnétique ce qui conduit à la rupture de cette dernière lors de la séparation des plaques PVC suite au développement de l'adhésion entre cette couche et la surface PVC. Cependant, dans des conditions normales d'utilisation, l'application d'une deuxième couche de protection à partir du procédé d'héliogravure semble permettre d'isoler de manière satisfaisante la couche magnétique puisque dans ce cas (assemblage **v2**) aucun arrachement n'est constaté.

# CONCLUSION:

L'étude de différentes conditions pour un test de compression, simulant les différentes périodes de stockage au cours de l'encollage des assemblages multicouches, a permis d'établir un protocole permettant de reproduire le phénomène d'arrachement. Les différents paramètres ont été déterminés à partir de deux assemblages multicouches fournis par l'industriel :

- d'une part, une structure comportant 2 couches de protection (2*1,5 µm) ne présentant pas le défaut d'arrachement

- d'autre part, une structure à une couche de protection (1,5 µm) présentant ce défaut. Les paramètres σ = 1,2 MPa, T = 65 °C et t = 20 min permettent de discriminer efficacement ces deux assemblages.

En outre, nous avons démontré qu'en augmentant les conditions de pression, temps et/ou température, il est également possible d'engendrer le défaut d'arrachement avec les assemblages jugés initialement conformes pour la production.

Pour comprendre l'origine du défaut, seules les couches de protection (**modèle A**) et la couche magnétique (**modèle B)** ont été étudiées. L'influence des différents rapports molaires OH/NCO ayant fait l'objet des suivis cinétiques a été testé. Il s'avère qu'aucun de ces modèles n'a permis de reproduire l'arrachement même si une adhésion entre l'assemblage multicouche et le PVC a toujours été observée. Il serait donc intéressant de mettre en place un test quantitatif afin de mesurer la force d'adhésion développée pour évaluer l'influence de la formulation de la couche PU sur celle-ci.

Afin de mieux comprendre l'origine de l'adhésion, une autre stratégie consisterait à soumettre différents assemblages multicouches fournis par l'industriel au test de compression que nous avons mis en place. Chacun de ces assemblages présentent une ou plusieurs différences majeures avec l'assemblage multicouche étudié au cours de ce projet de recherche : formulation, structure de l'assemblage, procédé d'application des couches …

Un seul de ces assemblages, dont la structure ne présentait pas de couche de protection a permis de reproduire le phénomène d'arrachement, y compris avec les paramètres ayant permis de produire un arrachement à partir de la structure comportant 2 couches de protection ne présentant pas ce défaut en production. L'absence de couche de protection n'a en revanche pas permis de reproduire le défaut d'arrachement à partir des assemblages modèles réalisés en laboratoire. Cette seule condition n'est donc pas suffisante pour expliquer l'arrachement partiel de l'assemblage multicouche suite au développement de l'adhésion avec le PVC.

L'absence d'arrachement ayant été constatée, pour une structure de l'assemblage multicouche étudié durant ce projet de recherche dont la couche de protection est appliquée à la buse, l'hypothèse la plus probable semble être que le procédé d'héliogravure utilisé pour appliquer la couche de protection n'isole pas suffisamment la couche magnétique, notamment lorsqu'une seule couche de 1,5 µm est appliquée. L'absence d'arrachement pour les assemblages modèles : PET-cire-**modèle B** suggère que le liant n'est pas responsable à lui seul de l'arrachement. Il serait donc intéressant de tester l'influence des différents additifs de la couche magnétique sur le phénomène d'arrachement, en commençant par inclure dans le modèle B le pigment magnétique dont le pourcentage en masse dans le liant est le plus important (76 %), et est donc le plus susceptible de diminuer la cohésion de celui-ci et donc de le fragiliser.

# *Conclusions générales & Perspectives*

# Conclusions générales & Perspectives

Ce travail avait pour objectif la compréhension du phénomène d'arrachement de bandes magnétiques pour carte bancaire se produisant durant le procédé de fabrication de ces cartes. Les bandes magnétiques sont des assemblages multicouches obtenus à partir d'un procédé complexe reposant sur le savoir-faire de l'entreprise. La compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu, l'étude de l'impact des paramètres de formulation et de mise en œuvre des différentes couches sur la structure de l'assemblage devrait permettre d'atteindre cet objectif.

Le système étudié est constitué : d'un substrat en PET recouvert d'une couche de cire, d'une ou deux couches de protection, d'une couche magnétique et d'une couche d'adhésif.

L'étude a été limitée à la couche de protection et à la couche magnétique qui se révèlent les plus susceptibles d'engendrer l'adhésion avec la surface en PVC conduisant à l'arrachement de l'assemblage après séparation de celui et de la plaque PVC.

Une étude préliminaire a permis de mettre en évidence que la rupture était cohésive et se localisait au sein de la couche magnétique. Ce qui implique que la force d'adhésion développée entre l'assemblage multicouche et le PVC est plus intense que la cohésion au sein de la couche magnétique.

Cette adhésion est potentiellement liée à la diffusion sous pression de réactifs n'ayant pas réagi ou partiellement lors des réactions se produisant au sein des différentes couches magnétique et de protection. La connaissance des cinétiques de polymérisation et des mécanismes réactionnels mis en jeu au sein de ces deux dernières s'avérait donc essentielle. En parallèle, nous avons cherché à mettre au point un test à l'échelle du laboratoire permettant de reproduire, sur des temps relativement courts (20 min), l'adhésion entre l'assemblage multicouche et une surface PVC conduisant après séparation à l'arrachement de l'assemblage multicouche.

Des systèmes modèles ne tenant compte que des principaux réactifs à l'origine de la formation du liant de chacune des couches de protection et magnétique ont été étudiés. Le **modèle A**, pour la couche de protection se compose ainsi d'un polyol **P1**, d'un mélange

d'isocyanate **I3** et de THF. Le **modèle B**, pour la couche magnétique est composé de manière identique, seul le polyol **P2** diffère. Les réactions au sein de ces systèmes doivent conduire à la formation de réseau PU.

Les conditions atmosphériques n'étant pas contrôlées et les différentes couches étudiées étant réalisées hors stœchiométrie en industrie, afin de mieux appréhender la cinétique de réaction de nos systèmes modèles plusieurs expériences ont été réalisées dans le but d'étudier l'impact des conditions réactionnelles : atmosphère et rapport stœchiométrique des réactifs.

Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence que lorsque la réaction n'est pas réalisée en condition inerte, les fonctions NCO sont impliquées dans des réactions secondaires. Nous avons vérifié que la présence d'eau dans le milieu réactionnel pouvait expliquer la surconsommation de fonctions isocyanate lorsque la réaction est conduite sous air. Elle ne permet pas en revanche d'expliquer le ralentissement de la réaction également observé. Une inhibition des fonctions NCO en présence d'air a été proposée pour expliquer ce phénomène.

Il a en outre été montré que l'utilisation d'un excès d'hydroxyle ne permettait pas d'éviter l'implication des fonctions NCO dans des réactions secondaires. Il est ainsi probable qu'en conditions de mise en œuvre industrielle, la totalité des fonctions NCO présente sur le durcisseur soit consommée et qu'un grand nombre de fonctions OH reste disponible en fin de réaction pour la couche de protection (**modèle A**) qui présente un excès de fonctions hydroxyle. Ces fonctions hydroxyle résiduelles seraient alors susceptibles de réagir avec le mélange d'isocyanates utilisé pour la formulation de la couche magnétique et donc modifier le rapport stœchiométrique polyol/isocyanate de celle-ci. La réaction entre ces fonctions hydroxyle résiduelles et l'isocyanate de la formulation de la couche magnétique pourrait également améliorer l'adhésion à l'interface couche de protection-couche magnétique par des réactions interfaciales entre ces deux couches.

Afin de compléter l'étude cinétique et tenter d'identifier les produits issus des réactions secondaires, l'analyse IR des réseaux PU obtenus en fin de réaction a été effectuée.

Celle-ci a permis dans un premier de temps de confirmer la formation des liaisons uréthane et dans un second de mettre en évidence les réactions secondaires entre l'isocyanate et l'eau lorsque celle-ci était présente avec l'apparition de la bande caractéristique de la liaison urée, notamment lorsque le PU **modèle B** est synthétisé sous air.

L'humidité relative à l'absorption étant un paramètre non maitrisé lors de la production des bandes magnétiques, la structure des couches de l'assemblage multicouche est susceptible de varier d'une campagne à l'autre et même au sein d'une même campagne. Ces différences pourraient conduire à l'apparition de défauts tel que l'arrachement.

Afin d'évaluer rapidement l'impact de la formulation des **modèles A** et **B** sur l'arrachement, nous avons mis en place un test qualitatif permettant de reproduire les conditions d'arrachement de manière discriminante entre des bandes magnétiques fournie, par l'industriel, présentant ou non ce défaut.

Des assemblages modèles : PET-cire-**modèle A** ou **B** ont ensuite été réalisés en laboratoire avec différents rapports OH/NCO pour les couches modèles.

Le test mis au point pour reproduire l'arrachement de l'assemblage multicouche n'a pas permis de reproduire cet arrachement à partir des assemblages modèles analysés bien que l'adhésion entre l'assemblage et le PVC ait toujours été constatée. Ces résultats n'ont donc pas permis de conclure quant à l'influence des rapports OH/NCO utilisés pour la formulation des couches **modèles A et B**.

Les assemblages modèles étant très simplifiés, ils ne tiennent pas compte des interactions entre les différentes couches, de l'influence des additifs dans les formulations ou encore du procédé de mise en œuvre de la couche. Afin d'essayer de déterminer l'un des facteurs clés générant l'arrachement de l'assemblage multicouche, divers assemblages multicouches fournis par l'industriel ont été testés.

Les résultats obtenus ont mis en évidence l'importance du procédé d'application de la couche de protection. En effet, l'arrachement n'a pu être reproduit que pour des assemblages ne comportant pas de couche de protection, ou pour lesquels cette couche était appliquée en héliogravure. Ce qui suggère qu'un mauvais isolement de la couche magnétique serait en partie responsable de l'arrachement.

Les assemblages modèles : PET-cire-**modèle B** n'ayant par ailleurs pas permis de reproduire l'arrachement, la structure chimique du liant ne semble pas pouvoir expliquer à elle seule l'arrachement. Au sein du liant de la couche magnétique, la quantité de pigments magnétiques étant non négligeable, il se pourrait que ceux-ci affectent la cohésion de la couche en la fragilisant.

Au vu de l'ensemble des résultats obtenus, il serait à présent intéressant de compléter les tests de reproduction de l'arrachement afin de vérifier ces hypothèses en étudiant, par exemple, l'influence des différents additifs au sein des couches de protection et magnétique,

l'impact du procédé de mise en œuvre et l'impact de la combinaison des différentes couches au sein de l'assemblage multicouche. Dans un premier temps un assemblage PET-cire-**modèle B** incorporant le pigment magnétique pourrait être étudié pour différents rapports OH/NCO, il serait également intéressant de varier le taux de pigment incorporé. Dans un second temps, les assemblages PET-cire-**modèle A**-**modèle B**, puis les assemblages PET-cire-**modèle A**-**modèle B** en présence du pigment magnétique et l'application en héliogravure du **modèle A** pourrait également être envisagée. En parallèle il serait intéressant de mettre au point un test quantitatif permettant d'obtenir davantage d'informations concernant la force de l'adhésion développée entre les différents assemblages multicouche et le PVC.

# *Annexes*

# Annexe I : Microscopie électronique à balayage

*Figure 80 : Photographie du MEB Zeiss Supra 55 55*

Les études microstructurales ont été effectuées avec un MEB Zeiss Supra 55 (*Figure 80*). Son système de détection est composé d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés « in-lens » ou SE1, d'un détecteur d'électrons secondaires Everhart Thornley ou « SE2 » avec un « collector bias » ajustable de -250 à + 400 V situé dans la chambre et d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés AsB situé à l'extrémité de la colonne. La chambre est également équipée d'une caméra InfraRouge aidant le positionnement de la platine. Le détecteur « SE2 » est sensible aux électrons secondaires. Il est situé dans la chambre et permet d'observer un contraste représentant la topographie de la surface du matériau. À l'intérieur de la colonne, le détecteur « in-lens » est sensible aux électrons rétrodiffusés. Il fournit une meilleure résolution en formant une image avec les électrons de surface (une faible tension, proche de 5kV, est alors nécessaire). La possibilité de mixer les contributions de ces détecteurs (SE2 et in-lens) permet d'optimiser la qualité de l'image.

Une troisième sonde EDAX est ajoutée au dispositif. Elle permet de capter les émissions de photons X libérées par l'échantillon irradié par les électrons. Cette méthode est appelée EDX pour 'Energy Dispersive X-Ray Spectrometry'. L'énergie émise par les photons est caractéristique de chaque atome. Elle est égale à la différence d'énergie de deux couches électroniques juxtaposées. Cependant, la dispersion de l'énergie des photons est relativement large, ce qui entraîne une faible résolution pour les raies de basse énergie généralement émises par les atomes légers. Ainsi, l'analyse quantitative est obtenue pour les atomes possédant plus de deux couches électroniques ($Z > 10$).

# Annexe II : Spectroscopie infrarouge (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transform InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise est enregistrée. Le domaine d'énergie de vibration des molécules se situent entre 4000 $cm^{-1}$ et 400 $cm^{-1}$ (2,5-25 µm).

La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques propres au matériau.

*Figure 81 : Photographie du spectromètre infrarouge modèle Spectrum Two de PerkinElmer*

L'appareil utilisé pour l'analyse infrarouge est un spectromètre infrarouge modèle Spectrum Two de PerkinElmer en mode ATR (crystal diamant) dont une photographie est présentée *Figure 81*. Le balayage a été effectué de 450 à 4000 $cm^{-1}$. L'échantillon à analyser est placé sur le cristal diamant. Toutes les mesures sont effectuées à température ambiante sous air en réflexion. Pour chaque prise de spectre, une accumulation de 64 balayages est faite avec une résolution de 4 $cm^{-1}$. Un spectre de référence de la cellule vide est pris avant chaque spectre d'échantillon.

# Annexe III : Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Cette méthode thermique est basée sur la mesure du flux de chaleur nécessaire pour maintenir à la même température un échantillon et une référence inerte soumis à une même variation linéaire de la température au cours du temps. Les mesures sont quantitatives. Le calorimètre comporte deux fours, un contenant une capsule vide et l'autre l'échantillon placé dans une capsule de même masse. En pratique, les calorimètres différentiels à balayage, utilisent deux fours contrôlés de façon indépendante. Ainsi, le flux de chaleur mesuré par l'appareil correspond à la différence de chaleur qu'apporte chacun des deux fours. Le maintien à même température se fait par compensation de puissance. Certains modèles de calorimètre utilisent le principe de l'analyse thermodifférentielle (ATD). Ces appareils n'utilisent qu'un seul four et le flux de chaleur est calculé à partir de la différence des températures de l'échantillon et de la référence. Le flux de chaleur varie en fonction des changements d'état et des transitions de phase qu'il subit, la calorimétrie différentielle à balayage permet de mettre en évidence les phénomènes de transition vitreuse, de fusion et de cristallisation. Il est également possible de caractériser les phénomènes de polymérisation ou toute réaction accompagnée d'une variation d'enthalpie.

*Figure 82 : Photographie de la DSC Diamond*

Les essais ont été effectués avec le calorimètre à compensation de puissance PerkinElmer® DiamondTM DSC (*Figure 82*). Le groupe froid qui lui est associé permet de maintenir le bloc de mesure à -130 °C, ce qui permet de mesurer le flux de chaleur des échantillons à basse température. Dans tous les cas, les rampes de chauffe et de refroidissement ont été réalisées avec une vitesse de 10 °C.min$^{-1}$. Le débit du flux d'azote a été fixé à 20 mL.min$^{-}$

[1]. La précision en température et en enthalpie mesurées sont respectivement ΔT = 0,2 °C et ΔH = 0,1 J.g$^{-1}$. Les thermogrammes ont été enregistrés sur une plage de température allant de -80 °C à 200 °C. Une première montée en température est appliquée, puis un refroidissement, et une nouvelle montée en température. La première chauffe dépend du passé thermique de l'échantillon et donc de sa transformation. La seconde chauffe est plus représentative des propriétés intrinsèques du matériau puisqu'elle fait suite à un refroidissement contrôlé et identique pour tous les matériaux caractérisés.

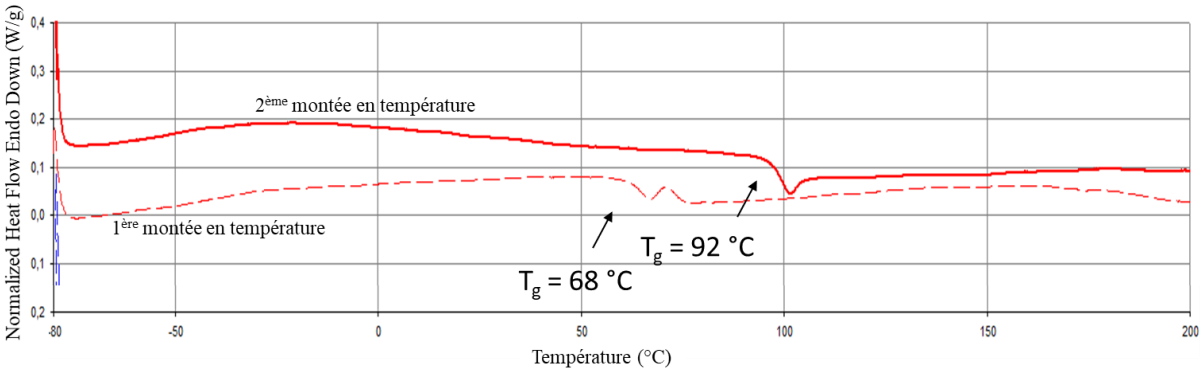



*Figure 83 : Thermogramme du polyol **P1***

La *Figure 83* présente le thermogramme du polyol **P1**. Le thermogramme de **P1** en première chauffe montre une température de transition vitreuse à 68 °C marquée par un saut du flux de chaleur. En seconde chauffe, la température de transition vitreuse est plus haute (92 °C). La première température de transition vitreuse inférieure à celle attendue peut s'expliquer par une éventuelle plastification du matériau par l'eau.

.

# Annexe IV : Chromatographique par exclusion stérique (SEC)

*Figure 84 : Photographie de la SEC*

La chromatographie d'exclusion stérique (ou SEC pour size exclusion chromatography) est une technique de chromatographie en phase liquide permettant la séparation des macromolécules en fonction de leur volume hydrodynamique. Le principe consiste à faire passer l'échantillon dissous dans un solvant à travers une série de colonnes contenant un gel polymère poreux. Les macromolécules prenant peu de volume vont séjourner plus longtemps dans les pores par rapport aux macromolécules de taille plus importante. Comme la taille des pores varie dans une colonne ainsi qu'entre les différentes colonnes, les macromolécules sont séparées progressivement. Le temps de rétention (ou temps d'élution) des macromolécules de petite taille dans les colonnes est plus long que celui des macromolécules de grande taille.

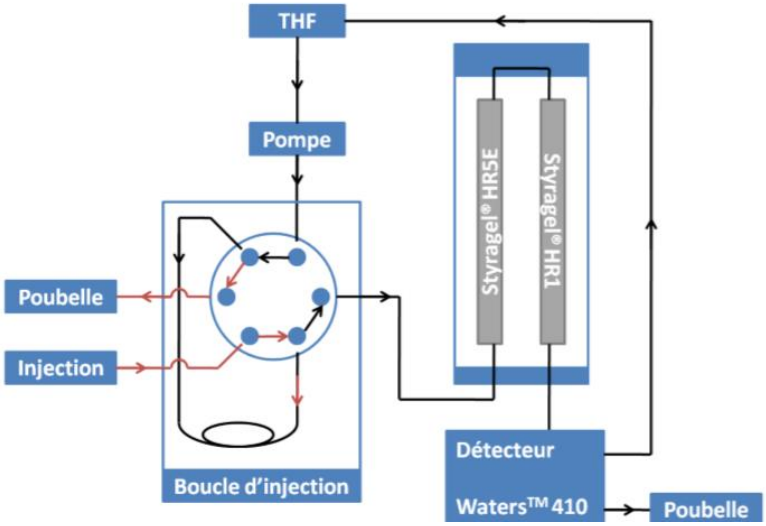



*Figure 85 : Représentation schématique du système de chromatographie d'exclusion stérique utilisé [135]*

Une photographie du système utilisé est présentée *Figure 84* et ce dernier est schématisé sur la *Figure 85*, en rouge, le circuit de remplissage de la boucle est identifié et le trajet de la

phase mobile est réprésenté en noir. Le système se compose d'une pompe WatersTM HPLC 515, d'une boucle d'injection U6K avec un volume de 20 µL, et d'un détecteur de type réfractomètre différentiel WatersTM 410. Deux colonnes WatersTM Styragel® de type HR1 et HR5E montées en série permettent la séparation des macromolécules sur une fenêtre de masses molaires moyennes de 102 à 106 g.mol$^{-1}$. L'éluant est le tétrahydrofurane (THF) avec un débit de 1 mL.min$^{-1}$, la température des colonnes est quant à elle maintenue à 37 °C. La calibration du détecteur est réalisée à l'aide de dix étalons de polystyrène linéaire dont la gamme de masses molaires moyennes couvre la fenêtre de séparation des colonnes. Cette calibration ne tient pas compte de la viscosité des solutions macromoléculaires. Les valeurs de masse molaire obtenues sont donc relatives à cet étalonnage. La précision sur la répétabilité pour chaque échantillon a été mesurée en procédant à plusieurs injections d'échantillons identiques. La mesure de la masse molaire moyenne en nombre est fiable à 2900 g.mol$^{-1}$ près et la dispersité l'est à 0,07 près.

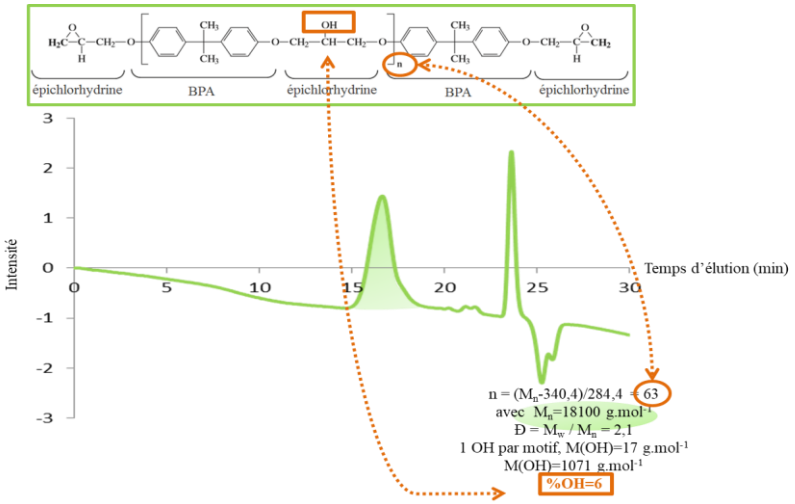



*Figure 86 : Spectogramme obtenu pour le polyol **P1** et calcul du %m OH*

La *Figure 86* permet d'observer le spectrogramme **P1**. Un massif est observé entre 15 et 18 minutes environ de temps d'élution, puis le pic du solvant (THF) à partir de 23 minutes. La calibration préalable du détecteur et le calcul de l'aire du pic de **P1** permettent de déterminer ses masses molaires moyennes en nombre et en masse relatives. Le nombre de fonction alcool dans la molécule correspond au nombre de motif de répétition n. Celui-ci est calculé à partir de $M_n$, la masse molaire moyenne en nombre, $M_e = 340,4$ g.mol$^{-1}$ la masse molaire correspondant aux extrémités de la chaine de **P1** et $M_m = 284,4$ g.mol$^{-1}$ la masse molaire correspondant au motif de répétition.

# Annexe V : Dosage chimique des fonctions hydroxyle et isocyanate

Les fonctions isocyanate sont transformées en groupements urée substitués pour la détermination du %mNCO. Dans un premier temps, les fonctions NCO réagissent avec le mélange de dibutylamine (DBA)-THF préalablement préparé avec une concentration de 1,5 mol.L$^{-1}$. La DBA réagit de façon rapide avec la quantité présente de fonctions isocyanate, selon l'équation suivante : R-N=C=O + $(C_4H_9)_2NH$ → R-NH-CO-N$(C_4H_9)_2$

La dibutylamine résiduelle est ensuite dosée par dosage acido-basique. Le titrage en retour de l'excès de DBA se fait visuellement avec l'acide chlorhydrique 0,5N comme solution titrante et le vert de bromocrésol comme indicateur coloré. A l'équivalence, le mélange initialement bleu vire au jaune.

$(C_4H_9)_2NH + HCl \rightarrow (C_4H_9)_2NH,HCl$

Connaissant le %mNCO initial, la réaction de synthèse est suivie par dosage chimique des fonctions NCO portées par le durcisseur (**I3**). Cette technique permet de suivre la disparition des groupements NCO et donc d'accéder au degré de conversion en fonctions NCO. L'avancement de la réaction peut alors être calculé selon l'**Equation 29**.

$$\alpha = \frac{\%NCO_0 - \%NCO}{\%NCO_0} = \frac{\%NCO_0 - \frac{M_{NCO} \times n_{NCO} \times 100}{m_{I3}}}{\%NCO_0} = \frac{\%NCO_0 - \frac{M_{NCO} \times (n_{DBA} - n_{HCL}) \times 100}{m_{I3}}}{\%NCO_0} \qquad \textbf{Equation 29}$$

Où le %NCO correspond au taux de fonctions NCO dosé à l'instant t et déterminé à partir de $M_{NCO}$ la masse molaire correspondant à la fonction NCO, $n_{NCO}$ la quantité de matière en NCO à l'instant et $m_{I3}$ la masse de **I3** introduite initialement. $n_{HCL}$ correspond à la quantité de matière de HCl déterminée à l'équivalence.

Pour doser les fonctions hydroxyle, un excès d'isocyanate connu a été ajouté au mélange contenant une quantité précise de polyol et du THF. Un dosage en retour de l'excès en fonction NCO a été effectué en suivant le protocole décrit ci-dessus.

L'isocyanate utilisé est le n-propyl isocyanate dont le pourcentage en masse de NCO est de 49,4. La structure chimique de ce monoisocyanate est présentée *Figure 87*. L'utilisation d'un monoisocyanate permet d'éviter la formation d'un gel et ainsi de faciliter le dosage.

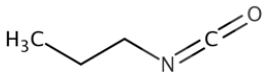



*Figure 87 : Sturucture chimique du n-propyl isocyanate*

Les réactions sont conduites sous argon, pendant plus de 90 h, en supposant qu'il n'y ait pas de réactions secondaires, le %mOH peut être calculé, puisqu'à chaque instant t $n_{OH}$ consommé = $n_{NCO}$ en l'absence de réactions secondaires.

# Annexe VI : Reproduction du procédé d'encollage à l'échelle du laboratoire

L'adhésion néfaste entre l'assemblage multicouche et la surface PVC se développe au cours du procédé qui consiste principalement à encoller les assemblages multicouches sur un support PVC. Lors des différentes étapes de stockage de ce procédé les plaques PVC sur lesquelles ont été encollées les bandes magnétiques sont empilées. Lorsque ces plaques sont séparées, après quelques jours ou semaines, les assemblages multicouches adhèrent fortement avec la plaque ou carte PVC supérieure. La séparation des plaques peut alors entraîner un arrachement partiel de l'assemblage multicouche qui se reporte en partie sur la plaque/carte PVC supérieure.

L'objectif ici est de trouver un dispositif et des paramètres permettant de reproduire le procédé d'encollage à l'échelle du laboratoire, tout en permettant par la suite d'encoller les systèmes multicouches obtenus à partir des **modèle A et B**

Afin de reproduire le procédé client, nous nous sommes basés sur les savoir-faire et les équipements de la société Mµlann. En effet, le laboratoire de contrôle qualité de l'entreprise dispose d'une part d'une ligne de production similaire à celle du procédé d'encollage. Cette dernière est composée de :

-Du modèle MTL-750de Kurtz permettant d'effectuer l'étape de tape laying en « roll to sheet » d'un maximum de 12 assemblages multicouches sur une surface PVC transparente.

-Du système de laminage Bürkle CHKR 50/100 – 1 DAYLIGHT permettant le laminage d'une plaque PVC transparente sur laquelle les assemblages multicouches ont été encollés, une plaque PVC opaque et rigide, et une plaque de PVC transparente.

Cette ligne de production permet ainsi d'obtenir des formats de 31,5 cm par 62,5 cm en y encollant un maximum de 12 bandes magnétiques.

D'autre part le laboratoire de contrôle qualité possède la presse LAT 4.5 de Bürkle qui permet de laminer des formats de dimension maximale 15 cm par 15 cm et le modèle CP1520H LAMI SYSTEM de runfholscher qui permet d'obtenir des formats cartes bancaires (8,5 cm par 5,4 cm ) après l'application d'un cycle de compression à chaud puis à froid. Il est à noter que ces dispositifs ne tiennent pas compte de l'étape de tape laying qui consiste à appliquer à l'aide d'un rouleau chauffant l'assemblage multicouche sur un support PVC transparent tout en retirant le substrat en PET. Ainsi pour éviter un renfoncement de la bande par rapport à la surface de la plaque PVC après laminage, le substrat en PET doit être ôté préalablement

manuellement. L'avantage de ces deux machines est de permettre de reproduire le procédé d'encollage à plus petite échelle.

Les volumes d'assemblages multicouches produits en laboratoire pour les systèmes **modèles A et B** ne permettent pas d'accéder à l'utilisation de la ligne de production reprenant l'ensemble du procédé d'encollage, tape laying et laminage, même si celle-ci aurait été plus représentative de la réalité. Pour réaliser notre étude nous avons choisi d'utiliser la presse LAT 4.5 Bürkle qui permet d'accéder à une mobilité plus aisée des différents paramètres : format, température, temps, pression que le système CP1520H. Nous nous sommes appuyés sur les paramètres les plus adéquats pour simuler au mieux les différents procédés d'encollage, ces derniers ayant préalablement été définis par la société Mμlann. Les consignes suivantes sont employées : un cycle de 20 min sous 1.5 MPa à 165 °C suivi d'un cycle de refroidissement de 20 min à température ambiante sous pression.

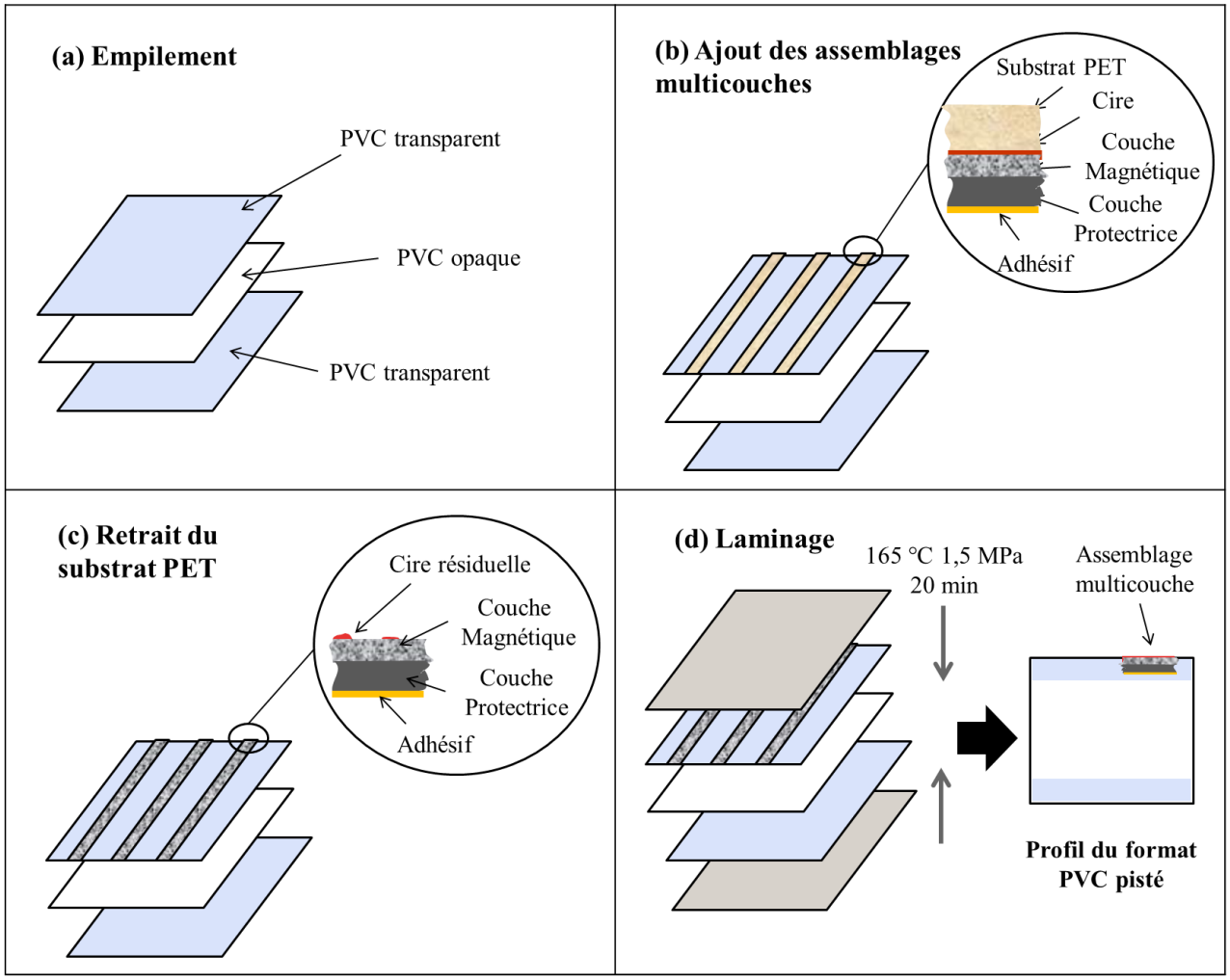



*Figure 88 : Protocole d'obtention des formats PVC pistés en laboratoire*

Le protocole d'obtention des différents formats est décrit ci-dessous.

Dans un premier temps les empilements PVC transparent – PVC opaque – PVC transparent sont réalisés (*Figure 88a*). Les assemblages multicouches sont ensuite apposés sur ces derniers, substrat en PET vers l'extérieur (*Figure 88b*). Le substrat en PET est alors retiré (*Figure 88c*). Pour ces essais les plaques PVC choisies ont été découpées préalablement en carrés de 10 cm de côté. Ces dimensions permettent de déposer plusieurs rangées d'assemblages multicouches sur un même empilement. Les différents empilements sont ensuite insérés entre deux plaques métalliques et le laminage est effectué afin de faire fusionner les différents éléments (*Figure 88d*).

# Annexe VII : Critères d'évaluation visuelle pour le phénomène d'arrachement

Les clichés de différentes plaques PVC après séparation sont présentés *Figure 89*. La **face 1** correspond au côté de la plaque PVC sur laquelle l'assemblage multicouche magnétique a initialement été encollé et la **face 2** correspond à la face de la plaque PVC sur laquelle aucun assemblage multicouche ne devrait être encollé.

Les observations correspondant aux clichés 1 seront assimilées pour la suite de cette étude à une absence de reproduction du phénomène d'arrachement alors qu'à l'inverse les observations similaires aux clichés 2 et 3 seront assimilées à la reproduction du phénomène d'arrachement. En effet, leur aspect visuel est similaire à celui de l'arrachement partiel des assemblages magnétiques observé en milieu industriel.

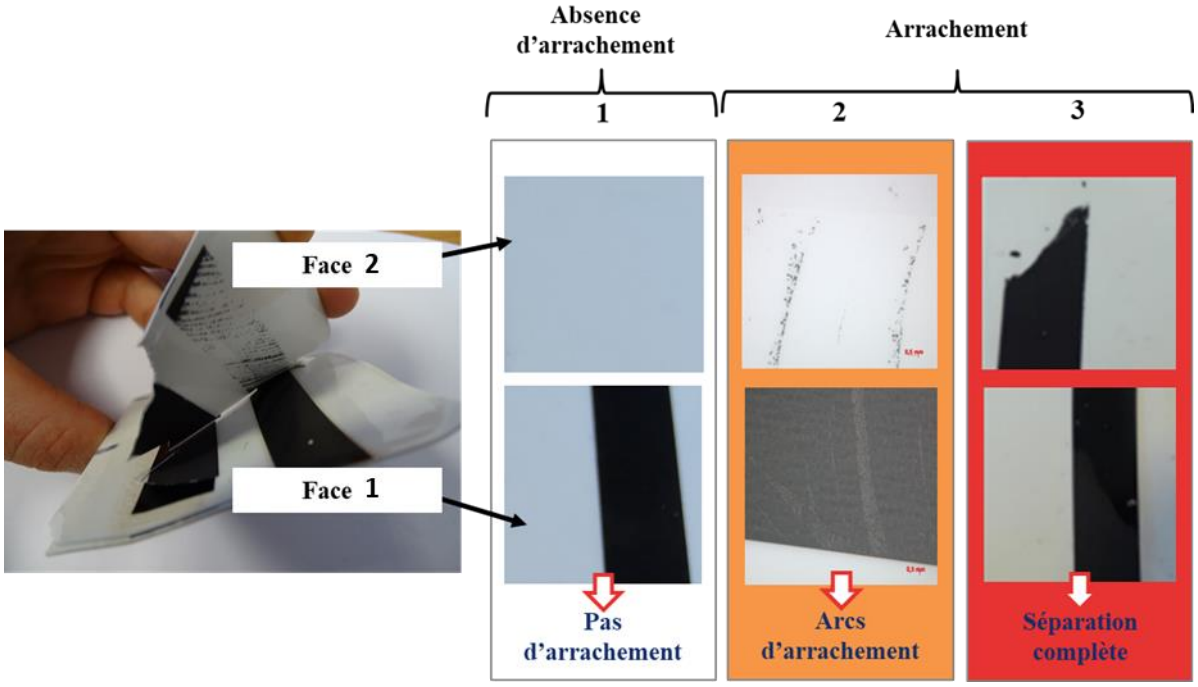



*Figure 89 : Clichés des plaques PVC après séparation présentant ou non un arrachement de l'assemblage multicouche*

# Annexe VIII : Mise en œuvre des enductions/Application des bandes

Dans cette partie, les protocoles des différentes étapes de la chaine de production des assemblages multicouches reproduits à l'échelle du laboratoire sont décrits.

Les différentes formulations analysées correspondent à celles des systèmes modèles décrit *Chapitre 2*, à savoir les mélanges : polyol (**P1** ou **P2**), durcisseur isocyanate (MDI) et solvant (THF). Ces formulations sont à l'origine de la formation du liant des différentes couches protectrice (**modèle A**) et magnétique (**modèle B**). Ces mélanges sont réalisés comme suit : Le polyol est dissout dans une quantité variable de THF selon l'épaisseur du film souhaitée afin de varier la viscosité. La solution est agitée 48 h sur un banc d'agitation à température ambiante. La quantité d'isocyanate (**I3**) correspondant au rapport molaire étudié est ensuite introduite. Ces rapports sont identiques à ceux des suivis cinétiques (*Chapitre 3*) et rappelés *Tableau 21*.

| | r **modèle A**<br>P1/I3 | r **modèle B**<br>P2/I3 |
|---|---|---|
| Stœchiométrie | 1 | 1 |
| Excès de prépolymère | 1,5 | 2,5 |
| Excès de durcisseur | 0,67 | 0,4 |

*Tableau 21 : Rapports stœchiométriques étudiés pour chaque système modèle*

Un dispositif d'agitation mécanique, le heidolph RZR2020 équipé d'une tige d'agitation 2 pales en polytétrafluoroéthylène (téflon), est utilisé pour assurer une agitation performante pendant une dizaine de minutes après l'ajout de l'isocyanate. Le mélange obtenu est ensuite directement appliqué afin d'éviter que la réticulation ne soit trop avancée et que la viscosité du mélange ne soit trop élevée pour permettre une enduction correcte.

Afin d'obtenir des films d'épaisseurs homogènes, une table d'enduction, le coatmaster 510 (erichsen), et un applicateur de film, le modèle 360 (erichsen) sont utilisés.

Le coatmaster 510 (*Figure 90*) est un dispositif conçu de manière à pouvoir régler la vitesse de déplacement de l'applicateur de film (0,1 à 100 $mm.s^{-1}$) et la distance d'application

(0 à 40 cm). Afin d'obtenir un dépôt régulier à partir des mélanges, la vitesse d'enduction utilisée est fixée à 50 mm.s$^{-1}$ et la distance d'application sélectionnée est 40 cm.

*Figure 90 : Coatmaster 510*

L'applicateur de film (*Figure 91*) est un petit appareil qui permet de faire des couchages manuels de façon rapide et simple. Il possède un réservoir central (6 cm de large par 2 cm de long et de haut) muni de quatre ouvertures latérales respectivement de 30, 60, 90 et 120 µm, permettant de déposer une épaisseur donnée sur un support. Quelques mL du mélange à déposer sont introduits dans le réservoir. L'ouverture de dépôt souhaitée est ensuite positionnée à l'opposé du sens d'enduction et l'applicateur de film est déplacé le long du support à l'aide du coatmaster 510. Le support choisi est un film PET préalablement enduit de cire. Ce support est fourni par la société Mµlann. Il est ainsi possible de déposer rapidement un film de 6 cm de large, avec différentes épaisseurs.

Comme nous l'avons vu précédemment, l'épaisseur des films a été ajustée en jouant sur la viscosité des formulations en variant la quantité de solvant mais également en modifiant la fente de la racle utilisée. L'épaisseur des films obtenus est mesurée à l'aide de la sonde Surfix Pro S (DelTech) de précision 0,7 µm ± 1 % de la mesure. Cette épaisseur est moyennée sur une vingtaine de points par film pour une dizaine d'assemblages identiques. L'écart type est également calculé.

*Figure 91 : Applicateur de film*

Une partie des assemblages obtenus : PET-cire-**modèle A** ou **B** est ensuite placés dans une étuve à 80 °C pendant 5 min afin de simuler au mieux le procédé industriel et reproduire le

passage en étuve, alors que la seconde partie est maintenue à une température de 20 °C pour l'évaporation du solvant.

# REFERENCES


[1] M. Camras, *Magnetic Recording Handbook*, 1988 edition. New York: Springer, 1988.

[2] D. Pies, « Recording Technology History ».

[3] « Formation contrôle qualité et maintenance ». Mµlann.

[4] M. Pmg, « PERMANENT MAGNET GUIDELINES », p. 32.

[5] M. Tesshu, « Deuton-M Magnetic Tapes and Sheets for Cards », *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 16, n° 2, p. 228-231, 2000.

[6] E. G. Sanchez, « ATR-FTIR Spectroscopy for the Characterisation of Magnetic Tape Materials », p. 8, 2010.

[7] H. Kipphan, Éd., *Handbook of print media: technologies and production methods*. Berlin ; New York: Springer, 2001.

[8] G. Castaing et A. Guilleux, « Encres et vernis d'impression-composition, risques toxicologiques et mesures de prévention ». INRS, 2010.

[9] T. Chen, « The Influence of Coating Structure on Sheet-Fed Offset Ink Setting Rates ».

[10] M. Fenoll, « Optimisation des paramètres d'impression pour l'électronique imprimée sur supports souples », thesis, Grenoble INPG, 2007.

[11] K. L. Mittal, Éd., *Polymers in Information Storage Technology*. Springer US, 1989.

[12] D. F. Eldridge, *Magnetic Tape Production and Coating Techniques*. Memorex, 1965.

[13] R. Magnier, « Étude et optimisation de l'imprimabilité de films PVC produits par calandrage et enduction », thesis, Paris, ENMP, 2015.

[14] M. D. Miller, « SLOT DIE COATING TECHNOLOGY », 2011.

[15] P. M. Schweizer et S. F. Kistler, Éd., *Liquid Film Coating: Scientific principles and their technological implications*. Springer Netherlands, 1997.

[16] M. Ionescu, *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*. iSmithers Rapra Publishing, 2005.

[17] C. Defonseka, *Practical guide to flexible polyurethane foams*. Shrewsbury: Smithers Rapra, 2013.

[18] J.-P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, et R. J. J. Williams, *Thermosetting Polymers*. CRC Press, 2002.

[19] T. Thomson, *Polyurethanes as Specialty Chemicals: Principles and Applications*. CRC Press, 2004.

[20] A. Tenorio-Alfonso, M. C. Sánchez, et J. M. Franco, « Preparation, Characterization and Mechanical Properties of Bio-Based Polyurethane Adhesives from Isocyanate-Functionalized Cellulose Acetate and Castor Oil for Bonding Wood », *Polymers*, vol. 9, n° 4, p. 132, avr. 2017.

[21] A. Thomas, « Improve polyurethane surface coatings using oxazolidines and aldimines », *J. Surf. Coat. Aust.*, vol. 52, n° 2, 2015.

[22] E. Sharmin et F. Zafar, *Polyurethane: An Introduction*. INTECH Open Access Publisher, 2012.

[23] C. Hepburn, *Polyurethane Elastomers*. Springer Netherlands, 1992.

[24] C. Prisacariu, *Polyurethane Elastomers: From Morphology to Mechanical Aspects*. Wien: Springer-Verlag, 2011.

[25] O. Bayer, « Das Di-Isocyanat-Polyadditionsverfahren (Polyurethane) », *Angew. Chem.*, vol. 59, n° 9, p. 257-272, 1947.

[26] E. Müller, O. Bayer, S. Petersen, H.-F. Piepenbrink, F. Schmidt, et E. Weinbrenner, « Über neuartige hochelastische Stoffe „Vulcollan”□. II. Teil 9. Mitteilung über Polyurethane », *Angew. Chem.*, vol. 64, nº 19-20, p. 523-531, 1952.

[27] D. K. Chattopadhyay et K. V. S. N. Raju, « Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 32, nº 3, p. 352-418, mars 2007.

[28] H.-W. Engels *et al.*, « Polyurethanes: Versatile Materials and Sustainable Problem Solvers for Today's Challenges », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 52, nº 36, p. 9422-9441, sept. 2013.

[29] O. Bayer, W. Siefken, et H. Rinke, « German Patent DRP 728981, A process for the production of polyurethanes and polyureas ». 1937.

[30] O. Bayer, E. Müller, S. Petersen, H.-F. Piepenbrink, et E. Windemuth, « Über neuartige hochelastische Stoffe „Vulcollan”□ », *Angew. Chem.*, vol. 62, nº 3, p. 57-66, 1950.

[31] B. Zimmer, C. Nies, C. Schmitt, et W. Possart, « Chemistry, polymer dynamics and mechanical properties of a two-part polyurethane elastomer during and after crosslinking. Part I: dry conditions », *Polymer*, vol. 115, p. 77-95, avr. 2017.

[32] K. Bagdi, K. Molnar, et B. Pukanszky, « Specific interactions, structure and properties in segmented polyurethane elastomers. », *Express Polym. Lett.*, vol. 5, nº 5, 2010.

[33] A. A. Caraculacu et S. Coseri, « Isocyanates in polyaddition processes. Structure and reaction mechanisms », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 26, nº 5, p. 799-851, juin 2001.

[34] R. G. Arnold, J. A. Nelson, et J. J. Verbanc, « Recent Advances In Isocyanate Chemistry », *Chem. Rev.*, vol. 57, nº 1, p. 47-76, févr. 1957.

[35] M. L. Bras, S. Bourbigot, G. Camino, et R. Delobel, *Fire Retardancy of Polymers: The Use of Intumescence*. Elsevier, 1998.

[36] J. W. Baker et J. B. Holdsworth, « 135. The mechanism of aromatic side-chain reactions with special reference to the polar effects of substituents. Part XIII. Kinetic examination of the reaction of aryl isocyanates with methyl alcohol », *J. Chem. Soc. Resumed*, vol. 0, nº 0, p. 713-726, janv. 1947.

[37] J. W. Baker et J. Gaunt, « 3. The mechanism of the reaction of aryl isocyanates with alcohols and amines. Part II. The base-catalysed reaction of phenyl isocyanate with alcohols », *J. Chem. Soc. Resumed*, vol. 0, nº 0, p. 9-18, janv. 1949.

[38] J. W. Baker et J. Gaunt, « 4. The mechanism of the reaction of aryl isocyanates with alcohols and amines. Part III. The "spontaneous" reaction of phenyl isocyanate with various alcohols. Further evidence relating to the anomalous effect of dialkylanilines in the base-catalysed reaction », *J. Chem. Soc. Resumed*, vol. 0, nº 0, p. 19-24, janv. 1949.

[39] J. W. Baker, M. M. Davies, et J. Gaunt, « 5. The mechanism of the reaction of aryl isocyanates with alcohols and amines. Part IV. The evidence of infra-red absorption spectra regarding alcohol–amine association in the base-catalysed reaction of phenyl isocyanate with alcohols », *J. Chem. Soc. Resumed*, vol. 0, nº 0, p. 24-27, janv. 1949.

[40] J. W. Baker et J. Gaunt, « 6. The mechanism of the reaction of aryl isocyanates with alcohols and amines. Part V. Kinetic investigations of the reaction between phenyl isocyanate and methyl and ethyl alcohols in benzene solution », *J. Chem. Soc. Resumed*, vol. 0, nº 0, p. 27-31, janv. 1949.

[41] Elizabeth. Dyer, H. A. Taylor, S. J. Mason, et Jan. Samson, « The Rates of Reaction of Isocyanates with Alcohols. I. Phenyl Isocyanate with 1- and 2-Butanol », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 71, nº 12, p. 4106-4109, déc. 1949.

[42] C.-S. Chern, « Curing kinetics of polyurethane reactions », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 40, n° 11-12, p. 2189-2205, déc. 1990.
[43] S. Sivakamasundari et R. Ganesan, « Kinetics and mechanism of the reaction between phenyl isocyanate and alcohols in benzene medium », *J. Org. Chem.*, vol. 49, n° 4, p. 720-722, févr. 1984.
[44] G. Raspoet, M. T. Nguyen, M. McGarraghy, et A. F. Hegarty, « The Alcoholysis Reaction of Isocyanates Giving Urethanes: Evidence for a Multimolecular Mechanism », *J. Org. Chem.*, vol. 63, n° 20, p. 6878-6885, oct. 1998.
[45] S. Ephraim, A. E. Woodward, et R. B. Mesrobian, « Kinetic Studies of the Reaction of Phenyl Isocyanate with Alcohols in Various Solvents1 », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, n° 6, p. 1326-1328, mars 1958.
[46] M.-C. Chang et S.-A. Chen, « Kinetics and mechanism of urethane reactions: Phenyl isocyanate–alcohol systems », *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 25, n° 9, p. 2543-2559, 1987.
[47] Z. h. Gao, J. y. Gu, et X. d. Bai, « Reaction kinetics of toluene diisocynate and propanol by in situ FTIR », *Pigment Resin Technol.*, vol. 36, n° 2, p. 90-96, mars 2007.
[48] S.-W. Wong et K. C. Frisch, « Catalysis in competing isocyanate reactions. II. Competing phenyl isocyanate reactions catalyzed with N,N′,N″-pentamethyldipropylenetriamine », *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 24, n° 11, p. 2877-2890, nov. 1986.
[49] Y. Iwakura, H. Okada, et S. Yamashiro, « The kinetics of the polyurethane-forming reaction between organic diisocyanates and glycols. I. The reaction of phenyl isocyanate with polymethylene glycol », *Makromol. Chem.*, vol. 58, n° 1, p. 237-241, 1962.
[50] S.-G. Luo, H.-M. Tan, J.-G. Zhang, Y.-J. Wu, F.-K. Pei, et X.-H. Meng, « Catalytic mechanisms of triphenyl bismuth, dibutyltin dilaurate, and their combination in polyurethane-forming reaction », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 65, n° 6, p. 1217-1225, 1997.
[51] H. G. Wissman, L. Rand, et K. C. Frisch, « Kinetics of polyether polyols–diisocyanate reactions », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 8, n° 6, p. 2971-2978, 1964.
[52] M. Gambiroža–jukić, Z. Gomzi, et H. J. Mencer, « Kinetic analysis of bulk polymerization of diisocyanate and polyol », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 47, n° 3, p. 513-519, 1993.
[53] V. de Lima, N. da S. Pelissoli, J. Dullius, R. Ligabue, et S. Einloft, « Kinetic study of polyurethane synthesis using different catalytic systems of Fe, Cu, Sn, and Cr », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 115, n° 3, p. 1797-1802, 2010.
[54] H. A. Smith, « Catalysis of the formation of urethanes », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 7, n° 1, p. 85-95, 1963.
[55] I. S. BECHARA, « The Mechanism of Tin—Amine Synergism in the Catalysis of Isocyanate Reaction with Alcohols », in *Urethane Chemistry and Applications*, vol. 172, 0 vol., AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1981, p. 393-402.
[56] R. Bacaloglu, L. Cotarcâ, N. Marcu, et S. Tölgyi, « Kinetics and mechanism of isocyanate reactions. II. Reactions of Aryl Isocyanates with Alcohols in the presence ob tertiary amines », *J. Für Prakt. Chem.*, vol. 330, n° 4, p. 530-540, 1988.
[57] K. G. Flynn et D. R. Nenortas, « Kinetics and Mechanism of the Reaction between Phenyl Isocyanate and Alcohols. Strong Base Catalysis and Deuterium Isotope Effects », *J. Org. Chem.*, vol. 28, n° 12, p. 3527-3530, déc. 1963.
[58] A. Farkas et P. F. Strohm, « Mechanism of Amine-Catalyzed Reaction of Isocyanates with Hydroxyl Compounds », *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 4, n° 1, p. 32-38, févr. 1965.
[59] L. Thiele et R. Becker, « Catalytic Mechanisms of Polyurethane Formation », in *Advances in Urethane: Science & Technology*, vol. 12, p. 59.

[60] W. J. Blank, « New developments in catalysis », *Macromol. Symp.*, vol. 187, n° 1, p. 261-270, 2002.
[61] A. J. Bloodworth et A. G. Davies, « 975. Organometallic reactions. Part I. The addition of tin alkoxides to isocyanates », *J. Chem. Soc. Resumed*, vol. 0, n° 0, p. 5238-5244, janv. 1965.
[62] R. P. Houghton et A. W. Mulvaney, « The role of µ-hydroxy and µ-alkoxy binuclear complexes in tin(IV)-catalysed urethane formation », *J. Organomet. Chem.*, vol. 517, n° 1, p. 107-113, juin 1996.
[63] R. P. Houghton et A. W. Mulvaney, « Mechanism of tin(IV)-catalysed urethane formation », *J. Organomet. Chem.*, vol. 518, n° 1, p. 21-27, juill. 1996.
[64] F. W. Van Der Weij, « Kinetics and mechanism of urethane formation catalyzed by organotin compounds. I. The reaction of phenyl isocyanate with methanol in dibutyl ether under the action of dibutyltin diacetate », *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 19, n° 2, p. 381-388, févr. 1981.
[65] C. Gaina, O. Ursache, V. Gaina, et C. D. Varganici, « Thermally reversible cross-linked poly(ether-urethane)s », *Express Polym. Lett.*, vol. 7, n° 7, p. 639-650, 2013.
[66] S.-W. Wong et K. C. Frisch, « Catalysis in competing isocyanate reactions. I. Effect of organotin–tertiary amine catalysts on phenyl isocyanate and N-butanol reaction », *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 24, n° 11, p. 2867-2875, 1986.
[67] K. Dusek, M. Spirkova, et I. Havlicek, « Network formation of polyurethanes due to side reactions », *Macromolecules*, vol. 23, n° 6, p. 1774-1781, mars 1990.
[68] K. Dušek, « Polymer Networks: A Challenge to Theorist and Technologist », *J. Macromol. Sci. Part - Chem.*, vol. 28, n° 9, p. 843-863, sept. 1991.
[69] R. S. Tu, « Mechanism of Chemical Reactions Involved in Magnetic Coatings », in *Polymers in Information Storage Technology*, K. L. Mittal, Éd. Boston, MA: Springer US, 1989, p. 345-350.
[70] R. Bacaloglu, L. Cotarc, N. Marcu, et S. Toulgyi, « Kinetics and mechanism of isocyanate reactions. I. Reactions of Aryl Isocyanates with Alcohols », *J. Für Prakt. Chem.*, vol. 330, n° 3, p. 428-434, janv. 1988.
[71] R. Van Maris, Y. Tamano, H. Yoshimura, et K. M. Gay, « Polyurethane Catalysis by Tertiary Amines », *J. Cell. Plast.*, vol. 41, n° 4, p. 305-322, juill. 2005.
[72] A. Lapprand, F. Boisson, F. Delolme, F. Méchin, et J.-P. Pascault, « Reactivity of isocyanates with urethanes: Conditions for allophanate formation », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 90, n° 2, p. 363-373, nov. 2005.
[73] G. Anzuino, A. Pirro, O. Rossi, et L. P. Friz, « Reaction of diisocyanates with alcohols. I. Uncatalyzed reactions », *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 13, n° 7, p. 1657-1666, 1975.
[74] A. Šebenik, U. Osredkar, et I. Vizovišek, « Identification of Oligomers in the Reaction of Polyols with Isocyanates by 13C-NMR and GPC », *J. Macromol. Sci. Part - Chem.*, vol. 23, n° 3, p. 369-379, mars 1986.
[75] M. Špirková, M. Kubín, et K. Dušek, « Side Reactions in the Formation of Polyurethanes: Model Reactions Between Phenylisocyanate and 1-Butanol », *J. Macromol. Sci. Part - Chem.*, vol. 24, n° 10, p. 1151-1166, oct. 1987.
[76] Z. Wirpsza, *Polyurethanes: Chemistry, Technology and Applications*. New York: Ellis Horwood Ltd, 1994.

[77] S. Harling, G. Meola, S. Schaible, A. Schulthess, C. Braendli, et O. Meincke, « Latent reactive polyurethanes based on toluenediisocyanate-uretdione and polycaprolactones », *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 46, p. 26-33, oct. 2013.
[78] E. Querat, L. Tighzert, J. P. Pascault, et K. Dušek, « Blocked isocyanate. Reaction and thermal behaviour of the toluene 2,4-diisocyanate dimer », *Angew. Makromol. Chem.*, vol. 242, n° 1, p. 1-36, 1996.
[79] E. Spyrou, H. J. Metternich, et R. Franke, « Isophorone diisocyanate in blocking agent free polyurethane powder coating hardeners: analysis, selectivity, quantumchemical calculations », *Prog. Org. Coat.*, vol. 48, n° 2, p. 201-206, déc. 2003.
[80] K. Schwetlick et R. Noack, « Kinetics and catalysis of consecutive isocyanate reactions. Formation of carbamates, allophanates and isocyanurates », *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, vol. 0, n° 2, p. 395-402, janv. 1995.
[81] Í. Yilgör et J. E. McGrath, « Effect of catalysts on the reaction between a cycloaliphatic diisocyanate (H-MDI) and n-butanol », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 30, n° 4, p. 1733-1739, avr. 1985.
[82] I. C. Kogon, « New Reactions of Phenyl Isocyanate and Ethyl Alcohol1 », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 78, n° 19, p. 4911-4914, oct. 1956.
[83] I. C. Kogon, « Evidence for Intramolecular Hydrogen Bonding in Aryl Allophanates and Alkyl or Aryl-Alkyl Biurets », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 79, n° 9, p. 2253-2254, mai 1957.
[84] I. C. KOGON, « Chemistry of Aryl Isocyanates: Rate and Equilibrium Constants for the Formation of Ethyl α,γ-Diarylallophanate », *J. Org. Chem.*, vol. 24, n° 1, p. 83-86, janv. 1959.
[85] M. Sumi, Y. Chokki, Y. Nakai, M. Nakabayashi, et T. Kanzawa, « Studies on the structure of polyurethane elastomers. I. NMR spectra of the model compounds and some linear polyurethanes », *Makromol. Chem.*, vol. 78, n° 1, p. 146-156, 1964.
[86] H. Okuto, « Studies on the structure of polyurethane elastomers. II. High resolution NMR spectroscopic determination of allophanate and biuret linkages in the cured polyurethane elastomer: Degradation by amine », *Makromol. Chem.*, vol. 98, n° 1, p. 148-163, 1966.
[87] M. Furukawa et T. Yokoyama, « A new method for the determination of allophanate concentration in polyurethane networks », *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, vol. 17, n° 4, p. 175-180, avr. 1979.
[88] A. M. Heintz, D. J. Duffy, S. L. Hsu, W. Suen, W. Chu, et C. W. Paul, « Effects of Reaction Temperature on the Formation of Polyurethane Prepolymer Structures », *Macromolecules*, vol. 36, n° 8, p. 2695-2704, avr. 2003.
[89] B. Zimmer, C. Nies, C. Schmitt, C. Paulo, et W. Possart, « Chemistry, polymer dynamics and mechanical properties of a two-part polyurethane elastomer during and after crosslinking. Part II: moist conditions », *Polymer*, vol. 149, p. 238-252, août 2018.
[90] L. Courard, « Matériaux de construction », 2012.
[91] J.-P. Mercier et E. Maréchal, *Traité des matériaux, tome 13 : Chimie des polymères. Synthèses, réactions, dégradations*. Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1996.
[92] M. Biron, *Material Selection for Thermoplastic Parts: Practical and Advanced Information*. William Andrew, 2015.
[93] M. Biron, *Thermoplastics and Thermoplastic Composites*. William Andrew, 2012.
[94] G. Nora, « Préparation et étude de stabilité thermique des polyuréthanes », 2012.

[95] P. Król, « Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers », *Prog. Mater. Sci.*, vol. 52, nº 6, p. 915-1015, août 2007.
[96] W. Denissen, G. Rivero, R. Nicolaÿ, L. Leibler, J. Winne, et F. Du Prez, « Vinylogous urethane vitrimers », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, nº 16, p. 2451-2457, 2015.
[97] C. Barrere et F. D. Maso, « Résines époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés », *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, vol. 52, nº 3, p. 317-335, mai 1997.
[98] P. Innocenzi, *The Sol to Gel Transition*. Springer International Publishing, 2016.
[99] J. P. Eloundou, M. Feve, J. F. Gerard, D. Harran, et J. P. Pascault, « Temperature Dependence of the Behavior of an Epoxy−Amine System near the Gel Point through Viscoelastic Study. 1. Low-Tg Epoxy−Amine System », *Macromolecules*, vol. 29, nº 21, p. 6907-6916, janv. 1996.
[100] Y. Tanaka, « Viscoelastic Properties for Sol-Gel Transition », *Rheology*, mars 2012.
[101] C. W. Macosko et D. R. Miller, « A New Derivation of Average Molecular Weights of Nonlinear Polymers », *Macromolecules*, vol. 9, nº 2, p. 199-206, mars 1976.
[102] D. R. Miller et C. W. Macosko, « A New Derivation of Postgel Properties of Network Polymers », *Rubber Chem. Technol.*, vol. 49, nº 5, p. 1219-1231, nov. 1976.
[103] S. Li, R. Vatanparast, E. Vuorimaa, et H. Lemmetyinen, « Curing kinetics and glass-transition temperature of hexamethylene diisocyanate-based polyurethane », *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 38, nº 17, p. 2213-2220, 2000.
[104] T. G. Fox et S. Loshaek, « Influence of molecular weight and degree of crosslinking on the specific volume and glass temperature of polymers », *J. Polym. Sci.*, vol. 15, nº 80, p. 371-390, 1955.
[105] W. D. Cook, J. S. Forsythe, N. Irawati, T. F. Scott, et W. Z. Xia, « Cure kinetics and thermomechanical properties of thermally stable photopolymerized dimethacrylates », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 90, nº 14, p. 3753-3766, 2003.
[106] R. Schwalm, L. Häußling, W. Reich, E. Beck, P. Enenkel, et K. Menzel, « Tuning the mechanical properties of UV coatings towards hard and flexible systems », *Prog. Org. Coat.*, vol. 32, nº 1, p. 191-196, déc. 1997.
[107] J. P. Pascault et R. J. J. Williams, « Glass transition temperature versus conversion relationships for thermosetting polymers », *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 28, nº 1, p. 85-95, 1990.
[108] M. Rochery et T. M. Lam, « Chemorheology of polyurethane. I. Vitrification and gelation studies », *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 38, nº 4, p. 544-551, 2000.
[109] B. Nabeth, J. P. Pascault, et K. Dusek, « Concept of hard clusters in the interpretation of thermal and mechanical properties of polyurethane and polyurethane acrylate networks », *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 34, nº 6, p. 1031-1054, 1996.
[110] S. L. Cooper et A. V. Tobolsky, « Properties of linear elastomeric polyurethanes », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 10, nº 12, p. 1837-1844, 1966.
[111] J. E. Kresta et K. H. Hsieh, « The co-catalytic effect of carbamate groups in cyclotrimerization of isocyanates », *Makromol. Chem.*, vol. 179, nº 11, p. 2779-2782, 1978.
[112] B. Grepinet, F. Pla, P. Hobbes, P. Swaels, et T. Monge, « Modeling and simulation of urethane acrylates synthesis. I. Kinetics of uncatalyzed reaction of toluene diisocyanate with a monoalcohol », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 75, nº 5, p. 705-712, 2000.

[113] K. B. Catherine, K. Krishnan, et K. N. Ninan, « A DSC Study on Cure Kinetics of HTPB-IPDI Urethane Reaction », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 59, nº 1, p. 93-100, janv. 2000.
[114] C. C. Riccardi, H. E. Adabbo, et R. J. J. Williams, « Curing reaction of epoxy resins with diamines », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 29, nº 8, p. 2481-2492, 1984.
[115] P. Cassagnau, F. Mélis, et A. Michel, « Correlation of linear viscoelastic behavior and molecular weight evolution in the bulk urethane polymerization », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 65, nº 12, p. 2395-2406, sept. 1997.
[116] J. M. E. Rodrigues *et al.*, « DSC monitoring of the cure kinetics of a castor oil-based polyurethane », *Thermochim. Acta*, vol. 427, nº 1, p. 31-36, mars 2005.
[117] W. Sultan et J. P. Busnel, « Kinetic study of polyurethanes formation by using differentialscanning calorimetry », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 83, nº 2, p. 355-359, févr. 2006.
[118] M. Sato, « The Rates of Reaction of 1-Alkenyl Isocyanates with Methanol », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 82, nº 15, p. 3893-3897, août 1960.
[119] S. L. Reegen et K. C. Frisch, « Catalytic effect of urethane groups on reaction of alcohols and isocyanates », *J. Polym. Sci. [A1]*, vol. 4, nº 9, p. 2321-2322, 1966.
[120] M. SATO, « The Rate of the Reaction of Isocyanates with Alcohols. II », *J. Org. Chem.*, vol. 27, nº 3, p. 819-825, mars 1962.
[121] M. E. Ghafari et Q. T. Pham, « Polybutadiène hydroxytéléchélique, 7. Cinétique de polycondensation en solution et en masse du polybutadiène hydroxytéléchélique avec le méthylène-4,4' di(isocyanate de phényle) en l'absence de catalyseur. Etude par 1H NMR et 13C NMR », *Makromol. Chem.*, vol. 186, nº 3, p. 527-548, 1985.
[122] E. Cognet-Georjon, F. Méchin, et J.-P. Pascault, « New polyurethanes based on diphenylmethane diisocyanate and 1,4:3,6-dianhydrosorbitol, 1. Model kinetic studies and characterization of the hard segment », *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 196, nº 11, p. 3733-3751, 1995.
[123] J. L. Han, C. H. Yu, Y. H. Lin, et K. H. Hsieh, « Kinetic study of the urethane and urea reactions of isophorone diisocyanate », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 107, nº 6, p. 3891-3902, 2008.
[124] E. M. Valles et C. W. Macosko, « Structure and Viscosity of Poly(dimethylsiloxanes) with Random Branches », *Macromolecules*, vol. 12, nº 3, p. 521-526, mai 1979.
[125] K. C. Frisch et L. P. Rumao, « Catalysis in Isocyanate Reactions », *J. Macromol. Sci. Part C*, vol. 5, nº 1, p. 103-149, janv. 1970.
[126] K. J. Laidler et E. G. Lovering, « Kinetic studies of some alcohol-isocyanate reactions », *ResearchGate*. [En ligne]. Disponible sur: https://www.researchgate.net/publication/237849145_KINETIC_STUDIES_OF_SOME_ALCOHOL-ISOCYANATE_REACTIONS. [Consulté le: 12-mars-2019].
[127] L. H. Peebles, « Sequence Length Distribution in Segmented Block Copolymers », *Macromolecules*, vol. 7, nº 6, p. 872-882, nov. 1974.
[128] L. H. Peebles, « Hard Block Length Distribution in Segmented Block Copolymers », *Macromolecules*, vol. 9, nº 1, p. 58-61, janv. 1976.
[129] R. M. Badger et S. H. Bauer, « Spectroscopic Studies of the Hydrogen Bond. II. The Shift of the O–H Vibrational Frequency in the Formation of the Hydrogen Bond », *J. Chem. Phys.*, vol. 5, nº 11, p. 839-851, nov. 1937.
[130] M. A. Semsarzadeh et A. H. Navarchian, « Kinetic Study of the Bulk Reaction Between TDI and PPG in Prescence of DBTDL and FEAA Catalysts Using Quantitative FTIR Spectroscopy », *J. Polym. Eng.*, vol. 23, nº 4, p. 225–240, 2011.

[131] R. Sojecki, « Reaction kinetics of uncatalyzed and catalyzed reactions of 2,4-tolylene diisocyanate with various macrodiols in the molten state », *Acta Polym.*, vol. 40, n° 12, p. 715-719, 1989.
[132] J. Zhang *et al.*, « BaFe12O19 Single-Particle-Chain Nanofibers: Preparation, Characterization, Formation Principle, and Magnetization Reversal Mechanism », *ACS Nano*, vol. 6, n° 3, p. 2273-2280, mars 2012.
[133] J. L. Capitaneo, V. da R. Caffarena, T. Ogasawara, et M. S. Pinho, « Performance of radar absorbing nanocomposites by waveguide measurements », *Mater. Res.*, vol. 11, n° 3, p. 319-324, sept. 2008.
[134] A.-R. Djahieche, « Synthèse in situ de microparticules polyuréthane par polyaddition interfaciale dans un monomère époxyde : application comme renforts de réseaux époxyde-amine », thesis, Lyon, INSA, 2001.
[135] R. Herbinet, « Plastification et extension de chaîne du poly(acide lactique) par extrusion réactive », thèse, Caen, 2014.

## RESUME : Etude de la formation de réseaux polyuréthane au sein de films multicouches

Les bandes magnétiques sont des assemblages multicouches utilisant des réseaux polyuréthanes. Ces matériaux organiques sont utilisés en tant que revêtement protecteur contenant des pigments ou en tant que liant assurant la cohésion des charges magnétiques utilisées pour le codage d'informations. Parmi les défauts, dont l'apparition nécessite une meilleure compréhension des réactions chimiques mises en jeu lors de l'élaboration de ces assemblages, le développement d'une adhésion excessive entre les bandes et des plaques de PVC pouvant conduire à une dégradation par arrachement a été ciblé pour cette étude.

L'influence des conditions de réactions (atmosphère, température et rapports molaires alcool/isocyanate) sur la cinétique de réticulation de systèmes polyuréthanes modèles a permis de quantifier les espèces réactives résiduelles à l'issue de la formation du réseau et de mettre en évidence l'implication des fonctions isocyanate dans des réactions secondaires, et une inhibition de leur réactivité lorsque les réactions ne sont pas conduites en conditions inertes. La présence d'eau dans le milieu réactionnel a été reliée à l'implication des fonctions isocyanate dans la formation de liaisons urée. Enfin, la réalisation d'assemblages modèles n'a pas permis de reproduire les arrachements mais l'étude d'assemblages fournis par l'industriel suggère que le procédé utilisé pour la mise en forme de la couche de protection soit à l'origine de ce défaut.

## ABSTRACT : Study of polyurethane networks formation within multilayer films

Magnetic tapes are multilayer assemblies using polyurethane networks. These organic materials are used as a protective coating containing pigments or as a binder ensuring the cohesion of the magnetic charges used for the information coding. Among the defects, of which the appearance requires a better understanding of the chemical reactions involved in these assemblies, the developement of an excessive adhesion between the strips and the PVC plates which can lead to degradation by tearing, has been targeted for this study.

The reaction conditions influence (atmosphere, temperature and alcohol / isocyanate molar ratios) on the crosslinking kinetics of model polyurethane systems made it possible to quantify the residual reactive species at the network formation end and to prove the isocyanate functions involvement in side reactions, and their reactivity inhibition when the reactions are not conducted under inert conditions. The water presence in the reaction environment was related to the isocyanate functions involvement in urea bonds formation. Finally, achievement of model assemblies did not make possible to reproduce the stripping but the assemblies provided by the industrialist study suggests that the process used for the protective layer shaping is at origin of the defect.

**Mots clés** : Réseaux polyuréthane, Polyols, Isocyanates, Cinétiques, Assemblages multicouches, Arrachements