

Les polyuréthanes, « couteau suisse » des matériaux polymères

Résumé Parmi les polymères de grande diffusion, les polyuréthanes occupent la sixième place. Cet article présente les réactions chimiques à la base de ces matériaux, les grandes familles de précurseurs ainsi que quelques caractéristiques physico-chimiques essentielles, puis la répartition des polyuréthanes en termes de catégories de matériaux ainsi que leurs différentes applications avec quelques données chiffrées. Leurs principaux défauts résidant dans la toxicité de certains précurseurs et dans la difficulté à bien recycler et/ou valoriser les déchets des polyuréthanes, des voies de synthèse alternatives sont évaluées qui devraient permettre de répondre à ces deux problèmes. Des perspectives quant à l'avenir de ces matériaux dans le contexte actuel de la transition écologique sont enfin données.

Mots clés Polyuréthanes, élastomères, thermoplastiques, mousses, isocyanates, recyclage.

Abstract Polyurethanes, « all-in-one » polymer materials

Polyurethanes are the sixth most used polymers in the world. After presenting the chemical reactions used for their synthesis, the main building blocks and some essential physico-chemical characteristics, the share of global polyurethane consumption by end use is addressed, as well as their main applications with some specific data. Their main defects being the toxicity of some precursors and the difficulty in properly recycling polyurethane wastes, alternative synthetic pathways are assessed that could overcome those issues. Prospects for the future of these materials in the current ecological transition climate are finally given.

Keywords Polyurethanes, elastomers, thermoplastics, foams, isocyanates, recycling.

À la mémoire du Professeur Jean-Pierre Pascault (Laboratoire IMP/INSA de Lyon), grand spécialiste français du monde des polyuréthanes pour ses aspects académiques tout comme industriels.

La première singularité de cette famille de polymères se situe dans leur nom générique : contrairement à leurs homologues polyéthylène, polystyrène ou polytéréphtalate d'éthylène pour ne citer que quelques exemples, les polyuréthanes ne résultent pas de la polymérisation d'un quelconque monomère « uréthane » (et pourtant il existe bien une molécule nommée ainsi !). Cette dénomination ne vient que de la présence dans leur chaîne de liaisons uréthane en plus ou moins grand nombre, souvent accompagnées de bien

d'autres liaisons (éther, ester, carbonate, urée, allophanate...) et qui n'y sont même pas forcément majoritaires !

La chimie « traditionnelle » des polyuréthanes

La liaison uréthane en question présente pour structure $-O-(C=O)-NH-$ [1-3] (figure 1). Pour le chimiste, elle peut être obtenue par plusieurs voies à partir de trois précurseurs principaux : isocyanates, chloroformiates et carbonates.

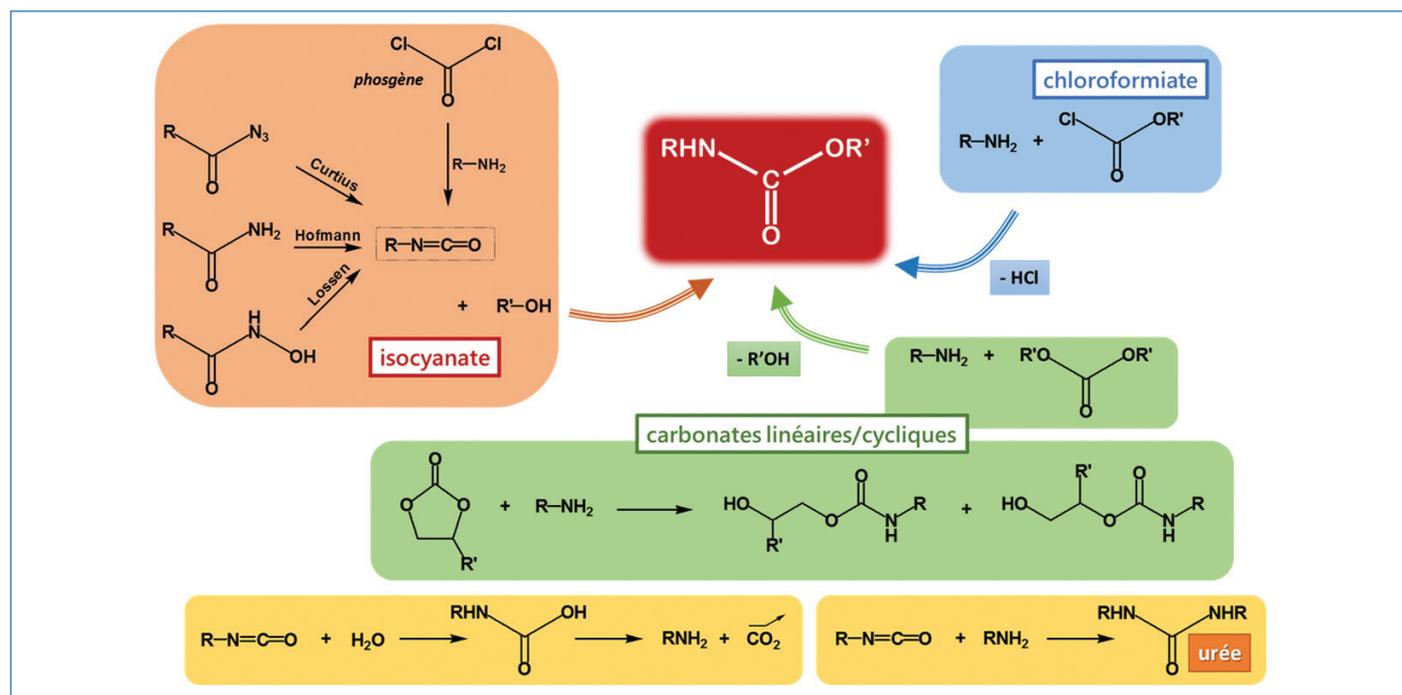


Figure 1 - Voies de synthèse des uréthanes.

Tableau - Températures moyennes de réversibilité de différents types de liaisons uréthane [4] suivant leur structure chimique.

| Structure de l'uréthane | Température maximale moyenne de stabilité (°C) |
|-------------------------|--|
| alkyl-NH-(C=O)-O-alkyl | 250 |
| aryl-NH-(C=O)-O-alkyl | 200 |
| alkyl-NH-(C=O)-O-aryl | 180 |
| aryl-NH-(C=O)-O-aryl | 120 |

La réaction alcool-isocyanate est plutôt rapide à des températures raisonnables et offre l'avantage de ne pas occasionner de sous-produit ; c'est pourquoi on la classe parfois parmi les « chimies click ». Elle donne lieu à une polyaddition, et la liaison uréthane formée a la particularité d'être réversible en température pour redonner alcool et isocyanate (la réaction est en fait un équilibre) au-delà d'une température dépendant de la structure de ces deux entités [4] (voir *tableau*).

Historiquement, c'est cette réaction qui a d'abord été appliquée à la synthèse de nouveaux matériaux polymères « polyuréthanes » par la compagnie allemande IG Farben à Leverkusen sous l'impulsion d'Otto Bayer, dès avant la Seconde Guerre mondiale [5]. D'abord destinée à la production de fibres et d'élastomères, la polyvalence de cette réaction a rapidement (dès les années 1940) permis de l'étendre à l'élaboration de matériaux polyuréthane sous toutes les formes que nous leur connaissons aujourd'hui encore : mousses, adhésifs, thermoplastiques, matrices rigides... IG Farben ayant été démantelée en raison de ses activités pendant la guerre, ce sont les firmes Bayer et BASF en Allemagne, puis Du Pont de Nemours, Huntsman et Dow Chemicals aux États-Unis qui sont devenues les acteurs majeurs du polyuréthane pendant la deuxième moitié du XX^e siècle, avant que de nouvelles compagnies, notamment chinoises, apparaissent sur le marché. En effet, la multiplicité des alcools et isocyanates envisageables fait que tous ces matériaux peuvent être obtenus à partir de deux ou trois

précurseurs bien ciblés, permettant une très grande variété d'utilisations (*figure 2*).

À ce schéma simplifié, on pourrait adjoindre les oligomères et/ou les molécules courtes porteuses de fonctions amine menant aux polyurées, ou aux polyuréthanes-urées quand alcool et amine sont tous deux présents ; tous ces polymères sont regroupés sous le même vocable de « polyuréthanes » (PUR selon la norme ISO 1043) dans la terminologie industrielle courante quand il s'agit de cette famille de dérivés des isocyanates. Tous les matériaux polyuréthanes que l'on rencontre dans la vie de tous les jours peuvent donc être finalement obtenus à partir de deux familles de précurseurs : les di- ou polyisocyanates d'une part, et les (macro)molécules porteuses de fonctions hydroxyle ou amine de fonctionnalité supérieure ou égale à 2 d'autre part, si nécessaire en présence de catalyseurs et/ou de divers additifs.

Les grandes familles de précurseurs

• Macrodiols, polyols

Les oligomères hydroxylés (« polyols ») ou aminés utilisables sont variés, mais ce sont souvent des chaînes **polyéther** (en particulier dans les mousses) ou **polyester** (en particulier dans les thermoplastiques, TPU). Ceci explique les termes de « polyétheruréthane » (PEUR) et « polyesteruréthane » (PESTUR) rencontrés assez souvent. Aux côtés de ces deux poids lourds (*figure 3*) sont apparus plus récemment des PUR à base de polycarbonates. Les chaînes polyéther sont essentiellement poly(oxyéthylène), poly(oxypropylène) et poly(oxytétraméthylène) ; les chaînes polyester sont majoritairement aliphatiques (polyadipate [butylène ou éthylène/butylène] et polycaprolactone), mais des oligomères aromatiques sont aussi utilisés pour l'élaboration de mousses polyuréthane ou polyisocyanurate dont ils améliorent la tenue au feu. Outre le polycarbonate d'hexaméthylène, de nouveaux polycarbonate-polyols sont maintenant proposés à base de propylène glycol par exemple. Enfin, on trouve aussi des polyacrylates, des dérivés du polybutadiène, du polyisoprène

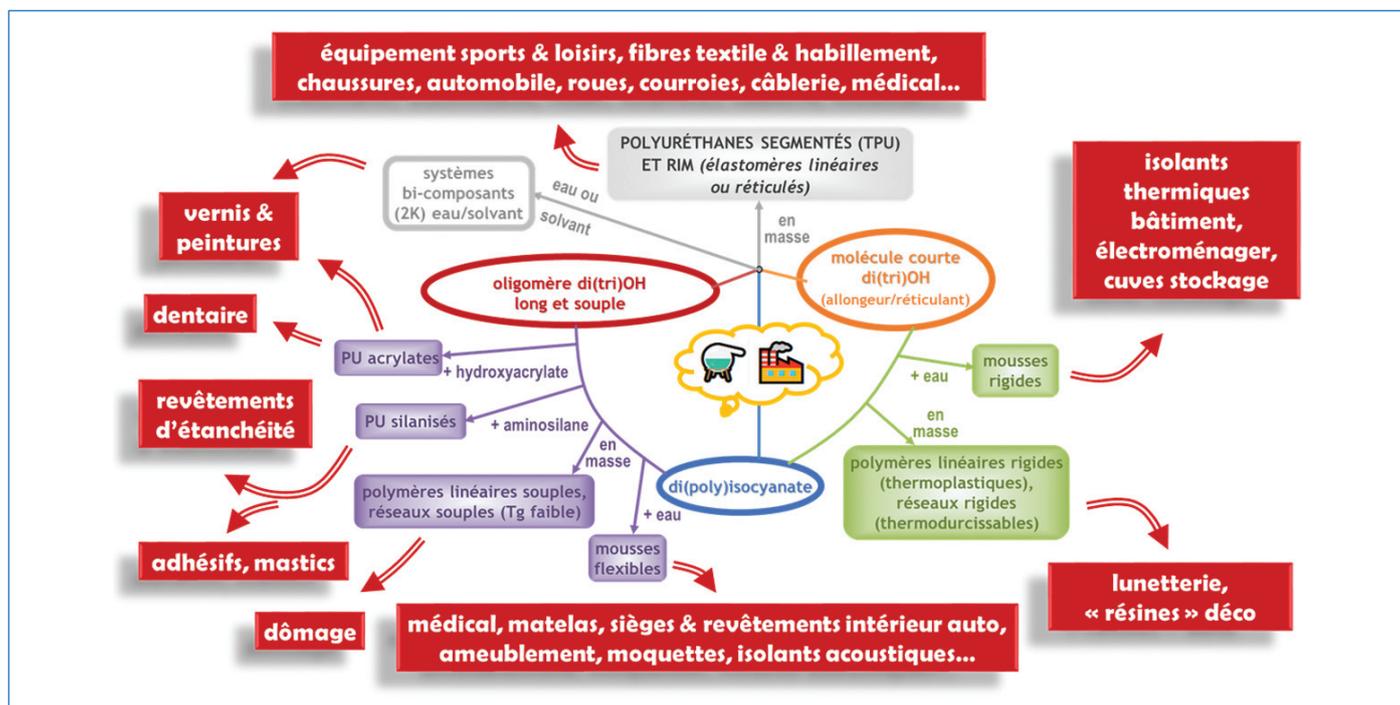


Figure 2 - À chaque application son polyuréthane.

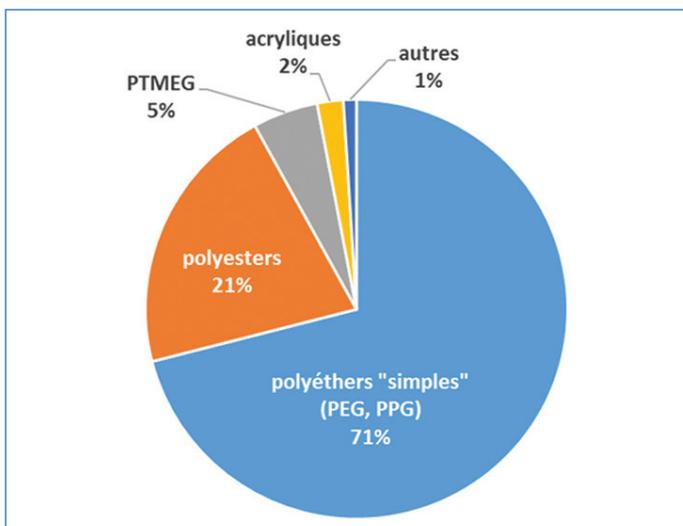


Figure 3 - Répartition en volume des polyols produits dans le monde en 2011 [1].

ou du poly(isobutylène), du polydiméthylsiloxane..., ainsi que de nouvelles gammes de polyols « verts » dérivés directement de triglycérides d'huiles végétales, bruts ou purifiés, et des dimères d'acides gras qui en proviennent. Les masses molaires vont classiquement de 400 à 5 000 g/mol ; plus le polyol est court, plus le matériau sera rigide.

Le choix du polyol est déterminé par le cahier des charges associé à l'application visée : résistance à la chaleur, à l'humidité, aux solvants... des caractéristiques qui dépendront à la fois de la nature chimique de la chaîne de l'oligomère, de sa longueur, de son architecture (linéaire ou ramifiée), de son aptitude à cristalliser ainsi que de sa fonctionnalité. On choisira plutôt un polyester pour une meilleure tenue en température ou une plus faible perméabilité aux gaz, mais si on a besoin d'une bonne tenue à l'abrasion, d'une bonne résistance à l'hydrolyse et/ou d'une grande souplesse

à froid, il faudra au contraire se tourner vers les polyéthers. Les polyéthers les plus simples – poly(éthylène glycol), PEG, et poly(propylène glycol), PPG – sont aussi les moins chers et procurent une grande flexibilité. Du fait de leur mode de synthèse, ils peuvent en outre (surtout les PPG) être disponibles sous forme di-, tri- ou tétrafonctionnelle ; on les retrouve donc beaucoup dans les mousses qui représentent les plus gros tonnages. Le poly(tétraméthylène glycol), PTMEG (obtenu par polymérisation du THF), est un cas particulier car son aptitude à cristalliser améliore le comportement mécanique des polyuréthanes qui en dérivent, mais il est aussi bien plus cher et exclusivement difonctionnel ; il est donc utilisé essentiellement pour la synthèse d'élastomères et de TPU.

Pour fixer les idées, en 2012, la capacité mondiale de production de polyols était d'un peu plus de 10 millions de tonnes (Mt), dont 2,3 Mt de polyester (73 % d'aliphatiques pour 27 % d'aromatiques) contre plus de 8 Mt de polyéthers, avec une croissance annuelle moyenne de 4 % mais variable suivant les régions – 2,5 % aux États-Unis contre 8 % en Chine [1].

• Isocyanates

L'autre levier dont dispose le formateur est le choix de l'isocyanate. Ceux-ci sont soit aromatiques, soit aliphatiques, les premiers accaparant en tonnage une part énorme du marché (plus de 90 %, dont environ un tiers de TDI (toluène diisocyanate) et deux tiers de MDI (4,4'-méthylène bis(phényl isocyanate) et dérivés). Les isocyanates aromatiques sont plus réactifs et plus rigides ; les isocyanates aliphatiques forment des liaisons uréthane plus stables en température et ne donnent lieu à quasiment aucun jaunissement en extérieur. En conséquence, plus de 90 % de ces aliphatiques sont utilisés dans les revêtements, contre 6 % dans les élastomères ; mais ils sont aussi plus chers. Cinq isocyanates principaux sont utilisés dans les polyuréthanes les plus courants (figure 4).

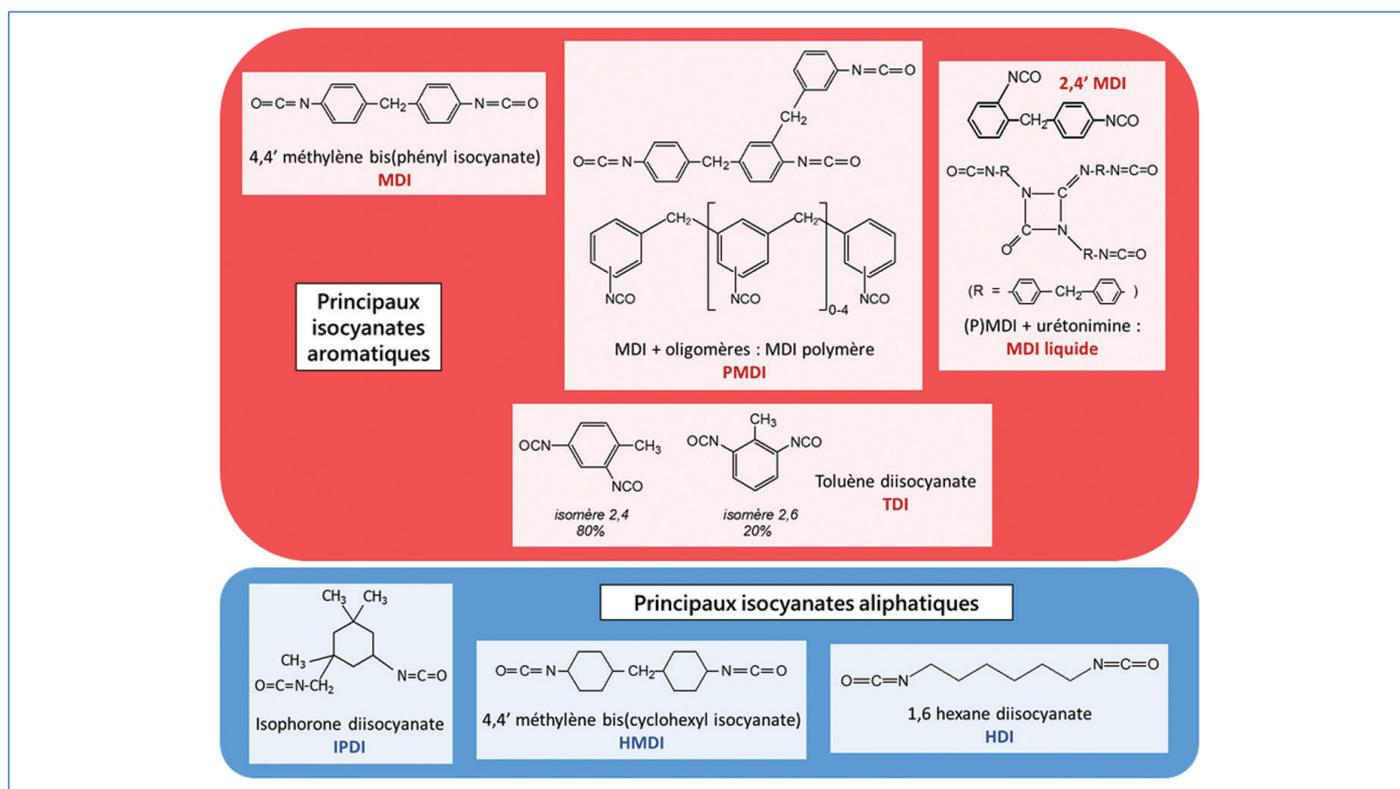


Figure 4 - En haut : les isocyanates aromatiques commerciaux les plus utilisés. En bas : les trois isocyanates aliphatiques qui constituent à eux seuls 95 % de la production mondiale de cette catégorie, dont environ 50 % pour le HDI, 30 % pour l'IPDI et 20 % pour le HMDI [1].

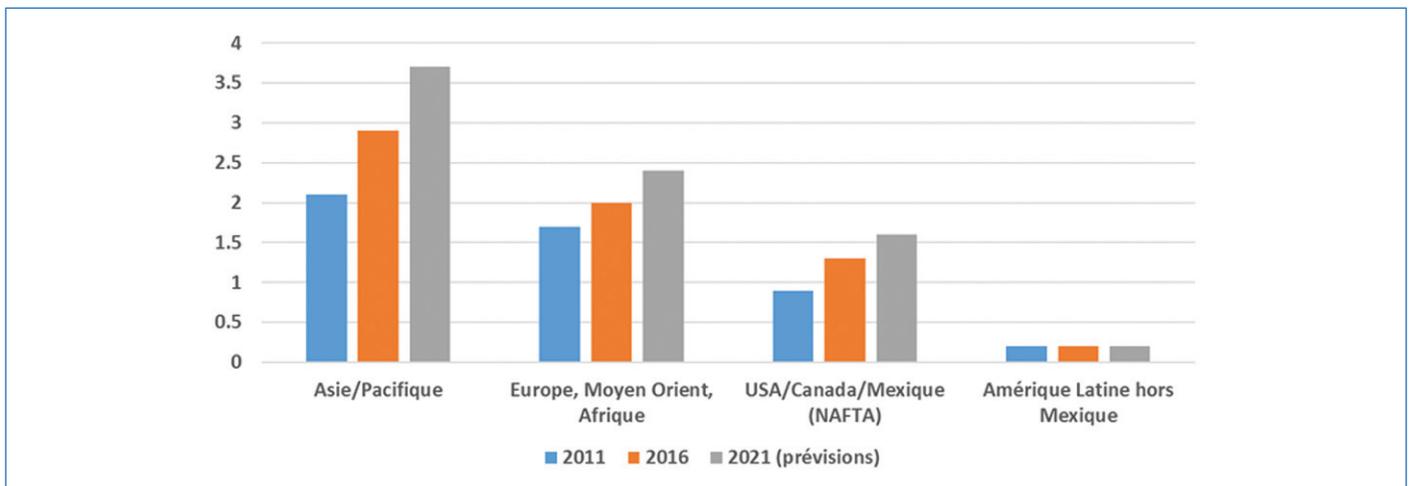


Figure 5 - Évolution de la demande mondiale en MDI par zone géographique en millions de tonnes (données Covestro).

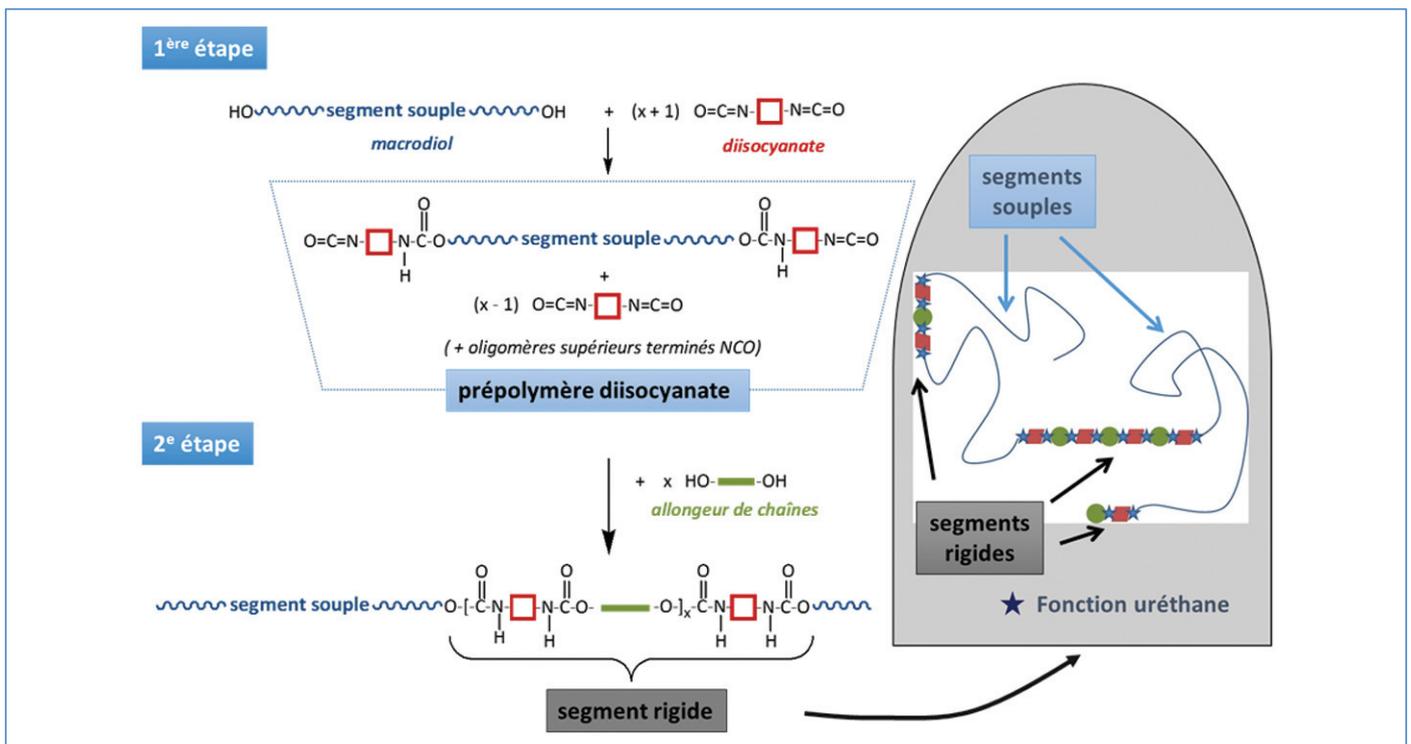


Figure 6 - Synthèse des polyuréthanes en deux étapes, conduisant à une structure segmentée. Les segments souples proviennent du macrodiol initial, les segments rigides de l'enchaînement diisocyanate-allongeur de chaîne.

D'un point de vue quantitatif, la *figure 5* donne une idée des quantités globales de MDI consommées dans quelques régions du monde.

• Cas particulier des polyuréthanes segmentés : allongeurs de chaînes

Dans le but de synthétiser un élastomère ou un thermoplastique à haute performance, un troisième composant diol (respectivement diamine) ou triol, tétrol... (respectivement tri-, tétramine...) de faible masse molaire peut être incorporé à la formulation. Les difonctionnels sont souvent appelés « allongeurs de chaînes », tandis que les composés de fonctionnalité supérieure seront dénommés « réticulants ». Leur présence va entraîner la formation de portions de chaînes ou de réseau où les motifs de l'isocyanate seront très rapprochés et la densité de liaisons uréthane forte. S'il existe une incompatibilité thermodynamique suffisamment importante entre ces deux types de chaînes polymères, ceci se traduira à

une échelle supérieure par une ségrégation plus ou moins marquée du matériau en domaines rigides et souples, qui resteront néanmoins de taille nanométrique puisque liés par des liaisons covalentes : on parle alors de microséparation de phase. Le phénomène est accentué lorsque le polymère est synthétisé en deux étapes par l'intermédiaire d'un prépolymère (*figure 6*), ce qui contraint les molécules d'allongeur à se rassembler dans l'enchaînement pour former un segment rigide plus long (élastomères de coulée), alors qu'une synthèse en une étape (cas en particulier des TPU synthétisés par extrusion réactive) résulte en une répartition plus statistique des différents motifs. Notons que certains produits sont commercialisés au stade du prépolymère.

La microséparation de phase est favorisée par la tendance des segments rigides à s'agréger sous l'effet des nombreuses liaisons hydrogène qui peuvent se créer entre eux, du fait de la densité locale de groupements uréthane ou urée (*figure 7*). Le nombre et la force de ces liaisons dépend de la géométrie

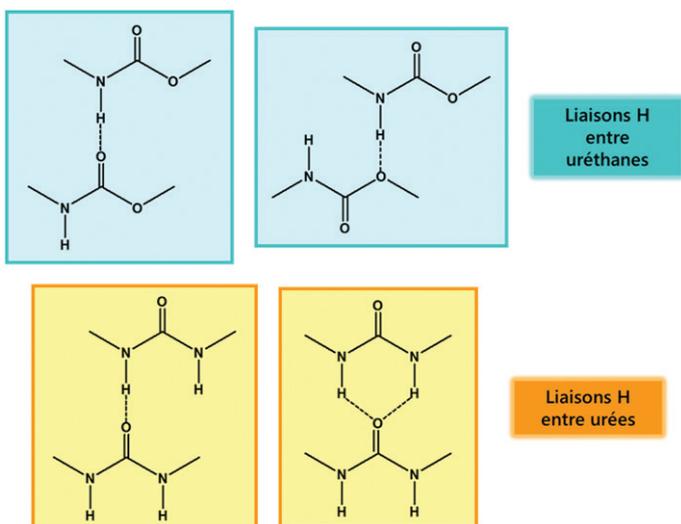


Figure 7 - Différentes liaisons hydrogène présentes dans les segments rigides ; les liaisons H entre urées peuvent être bidentées et tridimensionnelles, ce qui leur confère une plus grande force [6-7].

des molécules d'isocyanate et d'allongeur de chaînes. En revanche, une compétition peut exister avec d'autres liaisons H établies entre uréthanes et atomes d'oxygène de la chaîne du segment souple (polyéthers et surtout polyesters), ce qui peut être au détriment de la séparation de phase. De cette architecture macromoléculaire particulière découle le comportement « élastomère thermoplastique » présenté par de nombreux polyuréthanes segmentés, qui sont vitreux au-dessous de la température de transition vitreuse (T_g) de la phase dite souple, puis élastomères sur une large gamme de température allant de la T_g de la phase souple à celle des domaines rigides si ceux-ci sont amorphes (généralement entre 50 et 100 °C), voire à leur température de fusion (T_f) s'ils sont semi-cristallins (dans toute cette plage, les domaines rigides jouent le rôle de nœuds de réticulation physique), et enfin s'écoulent au-delà de la transition la plus élevée des domaines rigides (~ 140 à 200 °C). Différentes morphologies,

plus ou moins homogènes, peuvent ainsi être observées pour les TPU selon le degré de compatibilité thermodynamique entre segments souples et rigides et l'aptitude de ces derniers à cristalliser [8] (figure 8).

Parmi les allongeurs de chaînes les plus couramment utilisés, on peut citer le 1,4-butanediol, le 1,6-hexane-diol, le 1,4-bis(hydroxyméthyl)cyclohexane, l'éthylène diamine... Plus récemment, des molécules biosourcées telles que l'isosorbide se sont révélées intéressantes. Parmi les réticulants, le 2-éthyl-2-hydroxyméthyl-1,3-propanediol (triméthylolpropane, TMP) est particulièrement populaire.

Catalyseurs et additifs

La réaction entre un composé à hydrogène labile et un isocyanate est d'autant plus rapide que le premier est nucléophile et que le second est électrophile. On admet donc pour les réactivités des différents composés l'ordre général suivant, qui va avoir une grande importance pratique pour les conditions de synthèse (température, nécessité ou non d'un catalyseur, ou au contraire précautions à prendre par rapport à une trop forte réactivité...):

- amines secondaires \geq amines primaires \gg amines aromatiques
- amines aromatiques \geq alcools primaires \geq eau $>$ alcools secondaires $>$ alcools tertiaires, phénols, silanols
- isocyanates aromatiques $>$ isocyanates benzyliques $>$ isocyanates aliphatiques

Ainsi, la réaction isocyanate-amine est souvent tellement rapide qu'elle requiert des techniques de mise en œuvre spécifiques comme le RIM (« réaction injection molding » : mélange fait à haute pression et haute vitesse dans une tête spécifique, puis injecté dans le moule définitif en moins d'une minute). En revanche, bien que la réaction alcool-isocyanate soit en général également assez rapide, il peut être nécessaire de chauffer, voire de recourir à une catalyse (alcools secondaires, isocyanates aliphatiques par exemple). Les catalyseurs

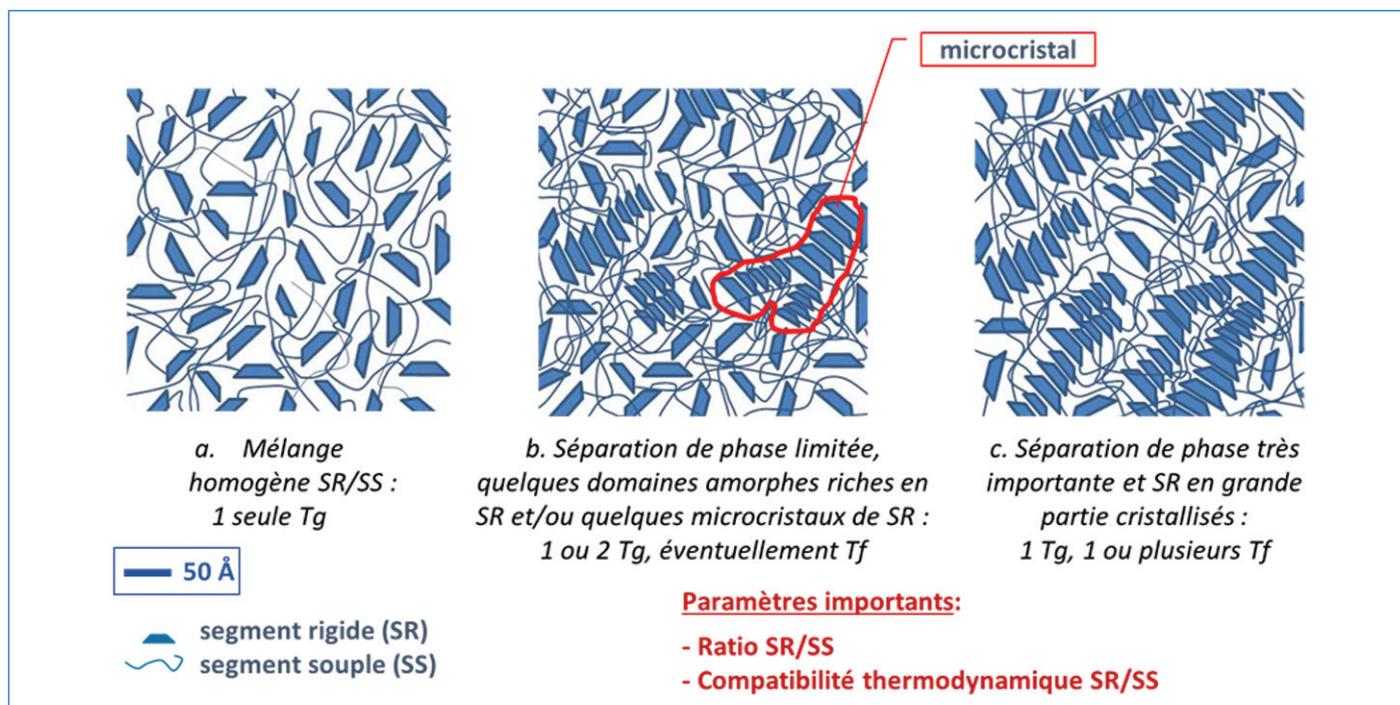


Figure 8 - Différents types de morphologies observables dans les polyuréthanes segmentés [8].

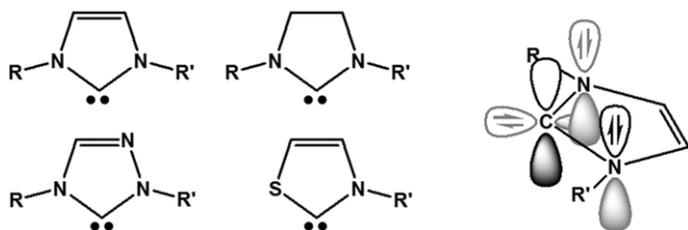


Figure 9 - Structure générale des carbènes NHC. La présence des atomes d'azote ou de soufre en α du carbone carbénique stabilise l'orbitale vide par résonance, conférant aux NHC une exceptionnelle stabilité (d'après [11]).

les plus utilisés relèvent de deux grandes familles, les bases de Brønsted et les acides de Lewis. La première catégorie comporte de nombreuses amines tertiaires suffisamment nucléophiles et pas trop volatiles – par exemple diazabicyclooctane/triéthylène tétramine (dite DABCO ou TEDA), *N,N*-diméthyl cyclohexylamine (DMCHA), pentaméthyl diéthylène triamine (PMDTA) – ; la seconde comporte divers sels ou complexes organométalliques – dérivés de l'étain, du bismuth, du zirconium, du zinc, du titane, du fer, du mercure... Les mécanismes proposés pour la réaction, catalysée ou non, restent très souvent encore controversés malgré une abondante littérature sur le sujet depuis plusieurs dizaines d'années. On peut au moins dire qu'ils impliquent la formation d'associations, voire de véritables complexes entre alcools et isocyanates. Les bases activeraient plutôt l'oxygène de l'alcool en augmentant sa nucléophilie, tandis que les complexes d'étain, après formation préalable d'un alcoxyde d'étain, permettraient une coordination par l'azote de l'isocyanate qui activerait son caractère électrophile, et aboutirait à un *N*-stannyl-carbamate se décomposant rapidement en uréthane et l'alcoxyde d'étain régénéré. De nombreuses équipes s'attachent actuellement à trouver en catalyse organique des solutions avantageuses pour remplacer ces dérivés organométalliques souvent (très) toxiques, et des résultats séduisants ont été obtenus avec des bases fortes telles que diverses guanidines (DBU, TBD...) [9] ou des

carbènes *N*-hétérocycliques (NHC) [10]. Ces composés organiques porteurs de deux électrons non liants sur le carbone central (figure 9) sont extrêmement nucléophiles et néanmoins très stables du fait de leur structure particulière ; ils sont donc des catalyseurs bien plus efficaces que les amines tertiaires.

Parmi les additifs courants, on trouve des antioxydants (les phases souples polyéther sont particulièrement sujettes à l'oxydation en température) ; dans le cas des mousses, des agents d'expansion physique – hydrocarbures (butane, pentane, iso- et cyclopentane) et hydrofluoroléfines (HFO) –, des tensioactifs (copolymères polysiloxane-polyéther) et des retardateurs de flamme ; enfin des pigments, colorants ou charges diverses.

Autres types de liaisons présentes dans les matériaux polyuréthanes

Du fait de leur importante réactivité due à une très forte électrophilie du carbone, les isocyanates sont susceptibles de donner lieu à de multiples réactions pouvant impliquer de nombreux types de partenaires, comportant des hydrogènes plus ou moins labiles, voire de réagir sur eux-mêmes (figure 10). Ces réactions conduisent à diverses liaisons (allophanates, biurets, urétidiones, isocyanurates, carbodiimides, urétonimines...) qu'il est possible de retrouver au sein du matériau. Ainsi, les allophanates se forment relativement facilement en excès d'isocyanate, à des températures modérément élevées, et constituent des points de ramification, mais tout comme les uréthanes, ces liaisons sont réversibles en température.

Au contraire, les cycles isocyanurate qui sont également des jonctions trifonctionnelles sont thermiquement très stables, et certains trimères d'isocyanates sont d'ailleurs commerciaux – cas des trimères du HDI, de l'IPDI et récemment du 1,5-pentaméthylène diisocyanate, l'un des rares exemples d'isocyanate commercial biosourcé (Desmodur[®] eco N 7300 de Covestro ou STABiO[™] de Mitsui Chemicals).

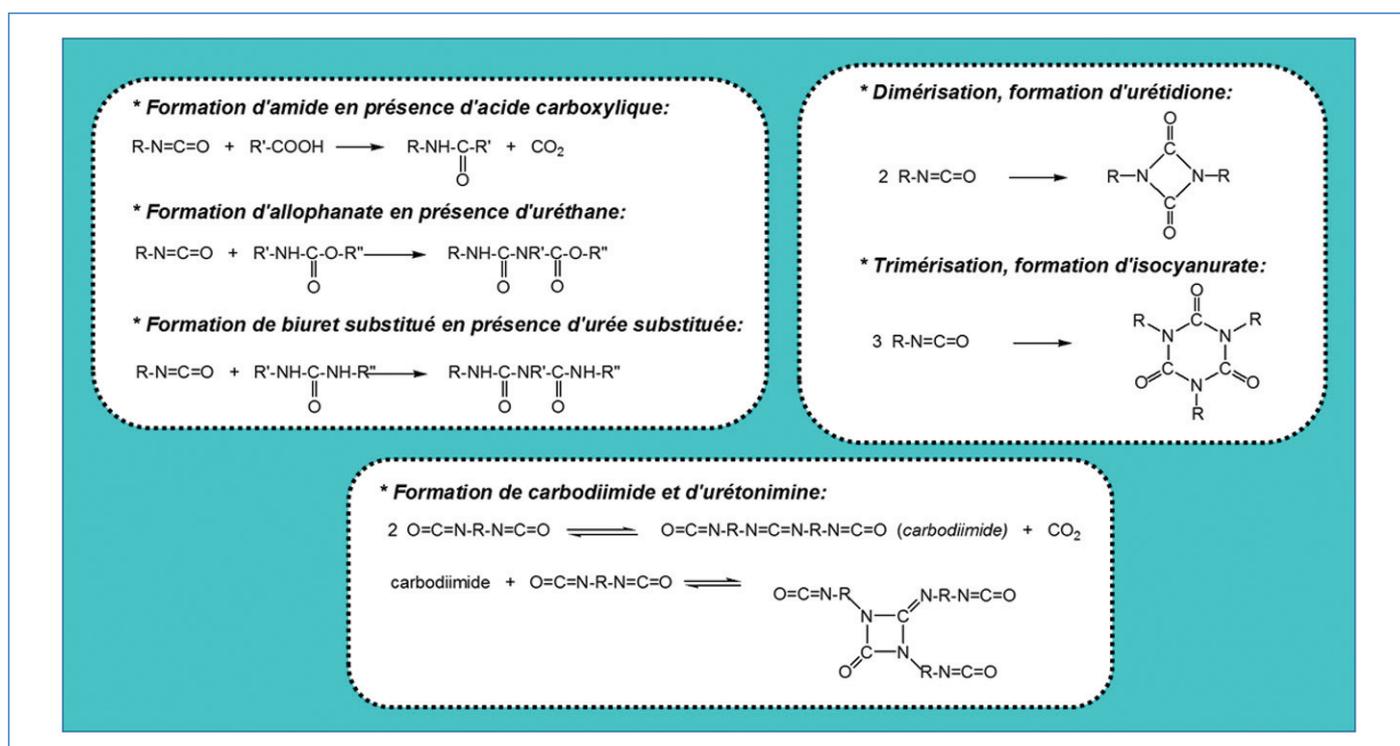


Figure 10 - Quelques structures chimiques secondaires rencontrées dans les polyuréthanes.

La présence d'isocyanurates augmente en outre la tenue au feu du matériau, d'où l'utilisation préférentielle de mousses polyisocyanurate au lieu de polyuréthane pour l'isolation thermique des bâtiments. En revanche, les dimères (urétidions) sont instables thermiquement et libèrent deux groupements isocyanate au-delà d'une température caractéristique, ce qui peut par contre être un bon moyen de disposer de fonctions isocyanate masquées lors d'une synthèse un peu compliquée.

Il n'est pas rare d'observer quelques liaisons carbodiimide provenant indirectement d'une dimérisation des isocyanates en présence de certains catalyseurs. Enfin, on se rappelle que la réaction isocyanate-eau produisant du CO₂ est à la base de la production de nombreuses mousses (figure 1), mais pour les matériaux massifs, la présence d'humidité entraîne souvent la formation d'urées et/ou de bulles indésirables via les fonctions amine, d'où la nécessité de bien sécher l'ensemble des réactifs pour un bon contrôle de la stœchiométrie (une molécule d'eau consomme deux isocyanates).

Importance des polyuréthanes dans le monde des polymères et enjeux majeurs

Compte tenu des multiples possibilités offertes pour leur synthèse (figure 2), les polyuréthanes prennent une part non négligeable (7 %) de la consommation mondiale de polymères au côté des autres polymères de grande diffusion (figure 11). Avec environ 18 Mt produites en 2011 [12], ils se placent en 6^e position.

Ainsi aux États Unis en 2017, on pouvait considérer qu'un emploi dans l'industrie des polyuréthanes au sens large (matières premières et objets manufacturés) en généraît quatre autres dans de multiples secteurs économiques, soit un total de plus de 270 000 salariés (55 600 + 214 500, respectivement) [14].

La quantité globale de polyuréthanes consommés annuellement dans le monde est en augmentation constante (figure 12). Près de deux tiers de ces polyuréthanes, soit environ 14 Mt, sont utilisés sous forme de mousses souples (litterie, ameublement, sièges auto, isolation acoustique...) ou rigides (isolation thermique des bâtiments, appareils électroménagers, cuves et canalisations...) (figure 13). Une autre part importante est occupée par les thermoplastiques (TPU) et les élastomères trouvant de nombreuses applications dans les domaines de la chaussure (notamment semelles), du textile (élasthanne, membranes), des équipements auto ou de sport et loisirs.

La part destinée au médical ne représente qu'un faible tonnage dans l'absolu (figure 14), comparée aux autres utilisations. Cependant, du fait de certaines propriétés telles que leur remarquable tenue en fatigue et à l'abrasion, leur résistance chimique, une certaine biocompatibilité et mouillabilité par les fluides corporels, de possibles biodégradabilité ou caractère antimicrobien... les polyuréthanes sous des formes diverses (élastomères, thermoplastiques, mousses) s'avèrent quasi irremplaçables pour certaines applications comme les cathéters (1 400 t), les pansements (2 300 t), ou encore les équipements de protection individuelle (gants, préservatifs) (4 500 t) [1-2].

Premier enjeu : des polyuréthanes plus « durables »

Il s'avère donc que l'essentiel des polyuréthanes utilisés dans le monde sont des thermodurcissables (mousses,

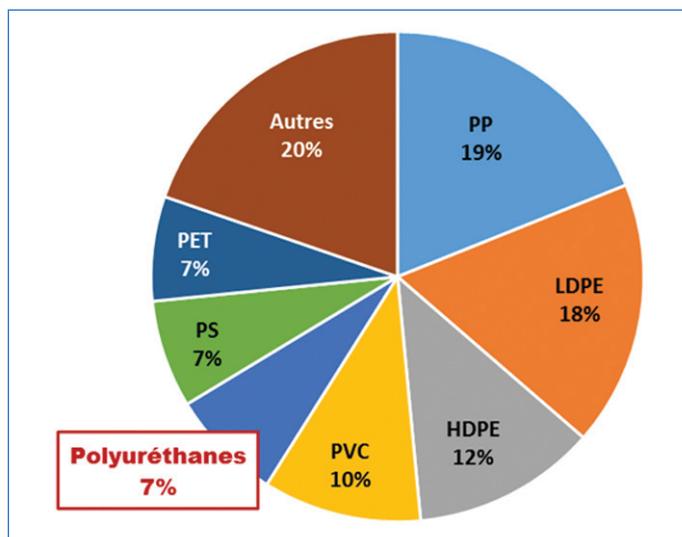


Figure 11 - Répartition de la consommation mondiale de matériaux polymères en 2018 [13] (PP : polypropylène, LDPE/HDPE : polyéthylène basse/haute densité, PVC : polychlorure de vinyle, PS : polystyrène, PET : poly(téréphthalate d'éthylène)).

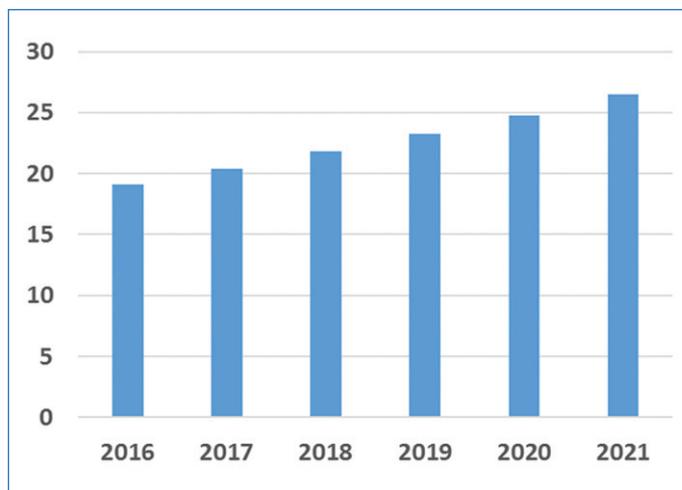


Figure 12 - Prévission de l'évolution du marché mondial des polyuréthanes en millions de tonnes [15].

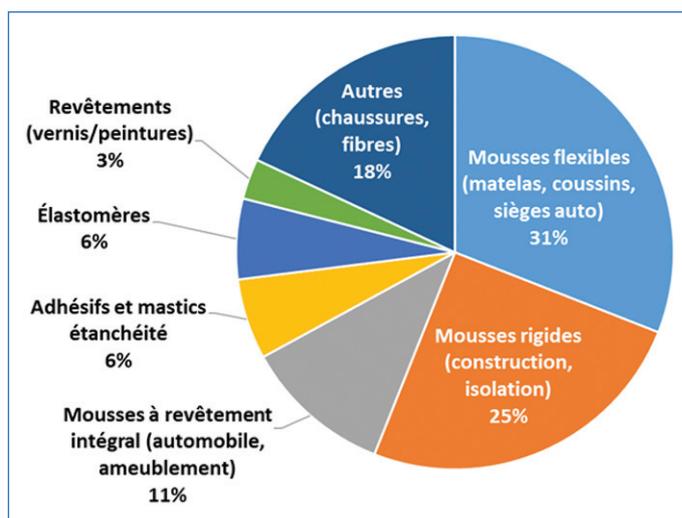


Figure 13 - Répartition des polyuréthanes consommés dans le monde par type de matériau (2016) [16].

revêtements, une partie des adhésifs, mastics et élastomères). Leur recyclage n'est donc pas simple, et la valorisation des déchets de polyuréthane est encore assez peu pratiquée,

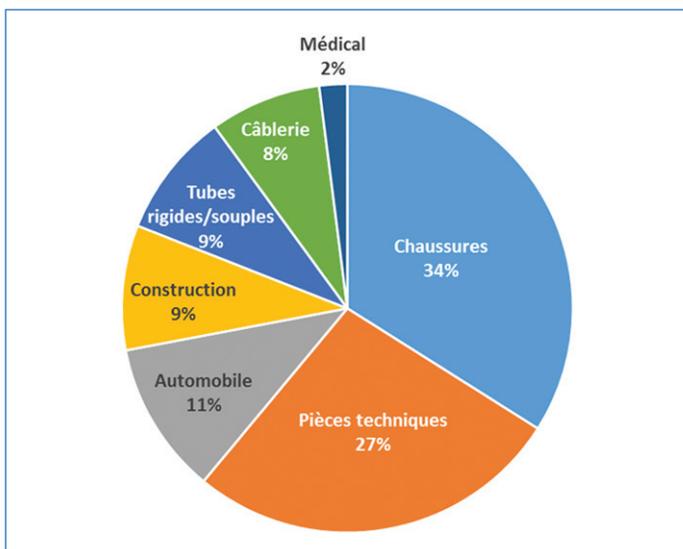


Figure 14 - Répartition des TPU consommés dans le monde par application (2015) [17].

leur « reprocessabilité » étant problématique. Cela représente pourtant des gisements considérables, et ce dès le niveau de la production. Celle des mousses rigides ou souples génère beaucoup de déchets, de 5 à 15 % suivant les régions du monde. Rien qu'en France, on doit gérer plus de 13 kt de chutes de production [12]. Il existe plusieurs techniques de recyclage, soit « physiques » (broyage/pulvérisation, agglomération, moulage par compression...), soit chimiques. Celles-ci consistent en une coupure des chaînes polymères par divers agents afin de récupérer des oligomères qui pourraient être réutilisés dans des synthèses ultérieures : hydrolyse, aminolyse, phosphorolyse, glycolyse. C'est cette dernière qui est la plus mature, dans la mesure où elle permet l'obtention directe de nouveaux polyols [18].

Deuxième enjeu : une chimie moins toxique

On l'a vu, la méthode traditionnelle de synthèse des uréthanes implique l'utilisation d'isocyanates. Or ceux-ci sont principalement synthétisés à partir du phosgène (figure 1), un gaz corrosif et suffocant, tellement toxique qu'il fit partie des gaz de combat vedette lors de la Première Guerre mondiale. Ne nous voilons pas la face, le phosgène peut aussi souvent se cacher quelque part derrière la synthèse des autres précurseurs possibles des uréthanes (en général des fonctions quadrivalentes : chloroformiates, carbonates). Mais en plus, les isocyanates eux-mêmes sont toxiques. Cela résulte de leur très grande réactivité, avec un atome de carbone électrophile près d'un atome d'azote assez nucléophile qui les font réagir avec

de nombreuses substances présentes dans les organismes vivants. En conséquence, presque tous les isocyanates couramment utilisés sont classés CMR (cancérogène, mutagène ou reprotoxique – cas des aromatiques MDI et TDI), ou du moins très toxiques. On a aussi évoqué la toxicité de certains catalyseurs, même s'ils ne sont utilisés qu'en faible quantité ; le problème est qu'ils demeurent dans le matériau fini, contrairement à la fonction isocyanate qui a en principe disparu (quoiqu'il en subsiste parfois au sein des mousses et que certains systèmes « bicomposants » sont commercialisés pour le grand public, notamment pour le bricolage). En vue de protéger la santé des utilisateurs et des opérateurs de l'industrie des polyuréthanes, le recours à des chimies alternatives semblerait donc nécessaire, mais fait face à plusieurs obstacles : le coût plus élevé des autres voies de synthèse, la lenteur de certaines réactions de remplacement, enfin la difficulté d'obtenir par ces réactions certaines structures chimiques pourtant à la base de nombreux matériaux à hautes performances.

Innovations et tendances actuelles : chimies alternatives, auto-réparabilité et possibilités de retraitement

De nombreux acteurs consacrent une énergie considérable à la recherche de nouvelles voies de synthèse impliquant moins de composés toxiques, au premier rang desquels figurent bien sûr les isocyanates.

Comment se débarrasser des isocyanates ?

La voie de substitution la plus avancée est la réaction carbonate amine (figure 1). Une première possibilité consiste en la polycondensation entre dicarbonates et diamines, conduisant à un polymère linéaire. Ceci suppose que ce soit le bon groupe partant qui soit effectivement libéré (rupture du carbonate du côté de son extrémité et non du motif central) et requiert de bien gérer l'alcool formé (figure 15).

Cet objectif est difficile à atteindre, aussi choisit-on plutôt de partir de précurseurs porteurs de fonctions carbonate cycliques. Ce sont ceux à 5 atomes, décrits dans la figure 1, qui sont les plus simples à synthétiser à partir de CO₂ et d'oxiranes (un bon moyen de consommer un peu de CO₂ !). La réaction avec une amine ne donne plus de sous-produit, mais conduit à des liaisons β-hydroxyuréthane dont l'alcool peut être primaire ou secondaire, avec des proportions dépendant des structures et des conditions expérimentales. La même réaction est possible avec des carbonates cycliques à 6 ou 7 atomes, la réactivité augmentant avec le nombre

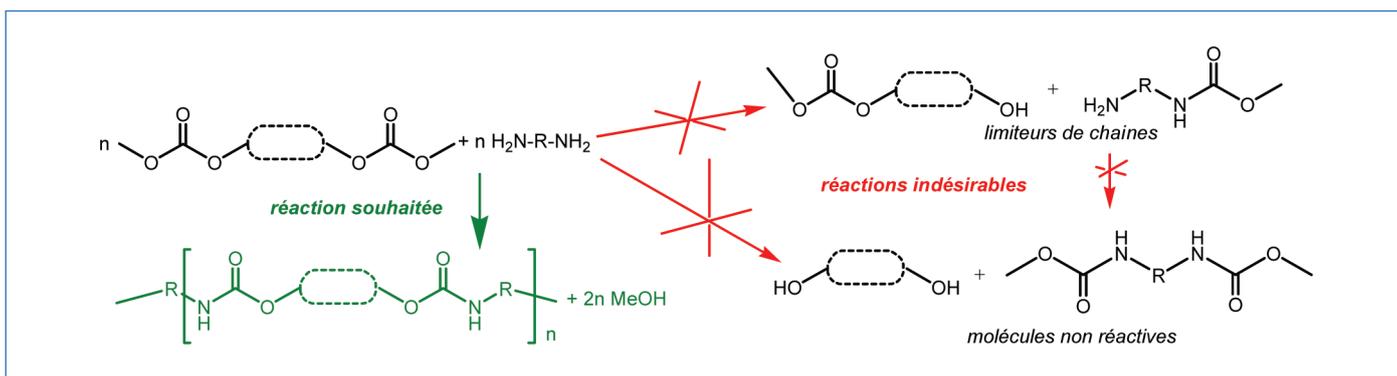


Figure 15 - Réaction souhaitée et réactions indésirables entre dicarbonates et diamines.

d'atomes... de même que la difficulté à synthétiser ces composés cycliques et leur coût. Les cycles à 5 atomes sont donc bien les plus prometteurs. Est-ce pour autant la panacée ? Pas forcément, ceci pour plusieurs raisons :

- La réaction demeure souvent assez lente en comparaison de la réaction alcool-isocyanate, ou requiert des catalyseurs spécifiques tels que des thiourées [19], et son rendement peut être altéré par des réactions secondaires [20] limitant les masses molaires.

- La présence des fonctions hydroxyle en β peut être un avantage ou un inconvénient pour les propriétés du matériau, en tout cas, elle est à prendre en compte.

- La réaction ne marche bien qu'avec les amines aliphatiques ; les structures uréthane aromatiques proches de celles obtenues avec le MDI ou le TDI sont difficiles à obtenir par cette voie, or elles sont de loin les plus répandues dans les polyuréthanes commerciaux courants.

- Peut-on quand même espérer générer par ce biais des élastomères à morphologies microséparées, avec domaines souples et rigides si favorables aux propriétés mécaniques ? Oui, en imaginant utiliser un mélange bien spécifique de diamines courtes et longues ; cependant, on a moins de choix dans les produits commerciaux aminés que dans la gamme des diols/polyols.

- Les isocyanates sont toxiques... mais les amines parfois aussi, ou du moins elles peuvent être extrêmement corrosives.

- Le coût : on peut estimer grossièrement que produire un élastomère par cette voie reviendra deux fois plus cher que par la voie classique [1].

D'autres réactions pouvant conduire à des liaisons uréthane sans isocyanate sont décrites dans la littérature, mais peu appliquées en pratique. Ainsi, la compagnie Dow a récemment proposé à travers une série de brevets [21] une réaction carbamate primaire + aldéhyde conduisant à des liaisons uréthane géminées (pont aminoré) ; cette réaction de polycondensation s'opère en présence d'un catalyseur acide fort et produit de l'eau (figure 16), aussi est-elle surtout adaptée à l'élaboration de revêtements réticulés à partir de précurseurs multifonctionnels. Plusieurs formulations sont commercialisées (comme Paraloid™ Edge Technology), principalement en tant que vernis industriels (bois, automobile, bâtiment).

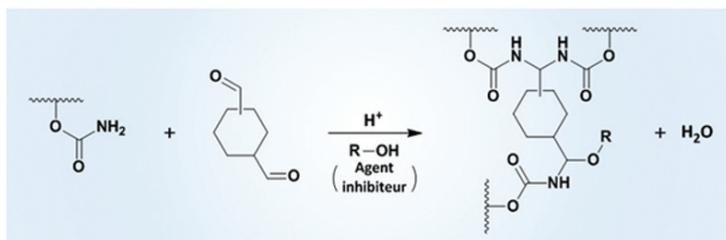


Figure 16 - Synthèse de réseaux polyuréthane par réaction carbamate-aldéhyde [21].

D'autres réactions sont possibles : acides hydroxamiques conduisant par un réarrangement de Lossen en présence d'alcool à un uréthane (mais via un intermédiaire isocyanate), réactions d'hydroxylamines en présence de CO_2 ou de carbonates...

Le procédé le plus élégant serait sans conteste la réaction directe entre un alcool, une amine et CO_2 (figure 17). Moyennant d'opérer à haute pression (typiquement 5 à 15 MPa), à haute température (180-200 °C) et éventuellement en présence d'un catalyseur organométallique adéquat (hélas souvent toxique), la réaction semble bien fonctionner sur



Figure 17 - Réaction « idéale » alcool-amine- CO_2 .

de petites molécules [22]... Mais qu'en serait-il pour produire des polymères de grandes masses molaires [23] ?

Vers des matériaux polyuréthane réutilisables... indéfiniment ?

Depuis quelques années, un intérêt grandissant est porté à de nouvelles catégories de matériaux polymères aux comportements atypiques, ni purement thermoplastiques, ni purement thermodurcissables : ceux-ci ont été nommés « vitrimères », par analogie avec la silice [24]. Ils présentent à la fois un état vitreux, associé à une architecture entièrement réticulée et à un caractère insoluble jusqu'à haute température, mais cependant une diminution graduelle de leur viscosité (et non une chute rapide) au-delà d'une température seuil qui leur confère une certaine malléabilité et rend possible une auto-réparation, voire une nouvelle mise en œuvre pour un véritable recyclage.

Ces mêmes facultés se retrouvent dans le concept élargi de réseaux covalents adaptables (« covalent adaptable networks », CAN) [25-26], qui regroupe les différents types de réseaux pouvant être « retravaillés » grâce à une élévation de température et cumulant les avantages des thermoplastiques et des thermodurcissables. Ils peuvent être dissociatifs – en chauffant, rupture des points de réticulation initiaux, passage par un état pseudo-liquide avec perte transitoire de la densité de réticulation, puis formation de nouveaux nœuds et récupération de la densité de réticulation après refroidissement –, ou associatifs – sur une liaison constituant un point de réticulation, agrégation d'un troisième groupe chimique, transfert de la liaison sur ce motif avec libération d'un groupe chimique équivalent, sans aucune perte transitoire de la connectivité : le réseau peut changer sa topologie en conservant toujours un nombre constant de liaisons covalentes.

Les liaisons uréthane/urée étant thermiquement réversibles, les réseaux PUR se rangent dans la première catégorie. Pour plus de facilité, les uréthanes formés à partir de phénols peuvent être rompus à relativement basse température, tout comme les urées substituées synthétisées à partir d'amines secondaires encombrées. Le catalyseur de synthèse résiduel peut aussi favoriser la réversibilité des liaisons. Enfin, si le matériau a été préparé avec un léger excès de fonctions à H labile, on peut alors envisager soit de pouvoir le remettre en œuvre plusieurs fois, soit de pouvoir en récupérer les matières premières pour de nouvelles utilisations, ce qui constituerait de toute façon une énorme avancée pour le recyclage des réseaux PUR et notamment des mousses [27].

Les réseaux associatifs sont quant à eux obtenus par des réactions parfois plus inhabituelles qui demandent à être bien étudiées. Ainsi, des liaisons particulières dénommées « uréthane vinylogues » (« vinylogous urethanes ») résultent de la réaction entre une amine et un acétocétate et peuvent être utilisées pour construire un réseau polymère proche par ses propriétés d'un PUR. Si l'amine est apportée en excès, des réactions d'échange sont alors possibles entre les liaisons uréthane « vinylogues » et les amines en surnombre (figure 18), sans même de catalyseur. Un tel réseau peut fluer

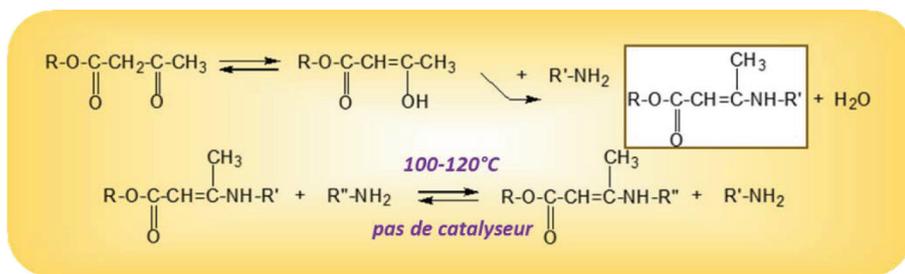


Figure 18 - Liaisons uréthane « vinylogues » à la base de réseaux covalents adaptables (CAN) associatifs.

totalemment en à peine plus d'une minute à 170 °C. On est alors en présence d'un réseau de type associatif à comportement vitrimère [28], donc malléable et transformable à chaud, tout en restant parfaitement réticulé, et qui peut être rendu entièrement soluble par contact avec une petite monoamine... en un mot aisément recyclable.

Quel avenir pour les polyuréthanes ?

Aujourd'hui encore, un nombre restreint d'acteurs majeurs se partagent le marché mondial des produits chimiques de base pour polyuréthanes : les Allemands Covestro (ex-Bayer) et BASF, les Américains Dow Chemicals et Huntsman, le Chinois Wanhua plus d'autres compagnies asiatiques. À eux seuls, ils assurent la presque totalité de la production des matières premières et en formulent une partie, le reste étant opéré directement par de petits formulateurs ou formulateurs-assembleurs [12]. Selon ces industriels [29], les futures améliorations à apporter à la production de polyuréthanes devront se faire suivant deux axes principaux, à savoir **le développement durable et la numérisation suivie de modélisation**.

Une meilleure durabilité environnementale peut revêtir différents aspects, tels que :

- l'utilisation de matières premières biosourcées ou à plus faible empreinte carbone (ex. polycarbonate-polyols produits à partir de CO₂) ;
- la réduction des émissions et des odeurs des produits finis en intérieur (bâtiment et habitacle automobile) par l'utilisation de précurseurs (polyols) exempts de composés volatils, de catalyseurs incorporés chimiquement dans le polymère, ou de piègeurs d'aldéhydes ;
- l'amélioration des matériaux d'isolation (mousses) par l'utilisation d'agents d'expansion moins polluants pour la haute atmosphère, ou la réduction drastique de la taille des cellules – c'est-à-dire en passant de quelques centaines de microns à environ 100 nm, ou en allant vers des aérogels : un véritable défi qui permettrait selon la théorie de réduire notablement la conductivité thermique ;
- enfin le recyclage total des déchets de production et de consommation, quels que soient la nature et l'état du polymère, ce qui représente un enjeu considérable notamment pour les mousses d'ameublement et de literie.

Le choix dès le départ de structures chimiques appropriées qui faciliteront le recyclage sans qu'il représente un coût additionnel rédhibitoire (écoconception) prend ici tout son sens.

Pour accélérer ces progrès, l'introduction du numérique dans la conception de nouveaux produits ou procédés de production est indispensable. Ainsi, la chimie quantique peut aider à optimiser les catalyseurs pour pouvoir sélectionner les moins toxiques, et des calculs de dynamique moléculaire ou de

mécanique des structures permettent de prévoir des propriétés essentielles des futurs matériaux en fonction de leur composition. La modélisation de certains procédés de moussage fait déjà l'objet de nombreuses études pour pouvoir répondre à des objectifs de conductivité thermique et/ou de résistance à la compression. Même si les modèles ne sont qu'imparfaits, ils pourront réduire considérablement le nombre d'essais à effectuer, pour peu que l'on construise en parallèle d'importantes banques de données (idéalement en accès libre !) pour les alimenter, ce qui contribuera en outre à la sauvegarde et à la transmission du savoir dans les équipes de travail.

Le monde des polyuréthanes a donc toujours du pain sur la planche. Mais gageons qu'au vu de leur polyvalence et des multiples applications pour lesquelles ils semblent aujourd'hui indispensables, nous saurons trouver les adaptations nécessaires pour les faire entrer dans le monde de demain. N'oublions pas par exemple que durant son temps de service, une mousse isolante de polyuréthane aura fait économiser plus de cent fois la quantité d'énergie nécessaire à sa fabrication [29], cela en vaut donc la peine !

[1] M.F. Sonnenschein, *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends*, John Wiley & Sons, **2015**.

[2] M. Szycher, in *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, 2nd ed., CRC Press, **2013**.

[3] E. Delebecq, J.-P. Pascault, B. Boutevin, F. Ganachaud, On the versatility of urethane/urea bonds: reversibility, blocked isocyanate, and non-isocyanate polyurethane, *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, p. 80-118.

[4] W.P. Yang, C.W. Macosko, S.T. Wellinghoff, Thermal degradation of urethanes based on 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and 1,4-butanediol (MDI/BDO), *Polymer*, **1986**, *27*, p. 1235-1240.

[5] IG Farben Industrie AG, *Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen bzw. Polyharnstoffen*, DE Patentschrift 728981 (priorité **1937**).

[6] J. Mattia, P. Painter, A comparison of hydrogen bonding and order in a polyurethane and poly(urethane-urea) and their blends with poly(ethylene glycol), *Macromolecules*, **2007**, *40*, p. 1546-1556.

[7] S. Sami et al., Understanding the influence of hydrogen bonding and diisocyanate symmetry on the morphology and properties of segmented polyurethanes and polyureas: computational and experimental study, *Polymer*, **2014**, *55*, p. 4563-4576.

[8] J.T. Koberstein, T.P. Russell, Simultaneous SAXS-DSC study of multiple endothermic behavior in polyether-based polyurethane block copolymers, *Macromolecules*, **1986**, *19*, p. 714-720.

[9] J. Alsarraf, F. Robert, H. Cramail, Y. Landais, Latent catalysts based on guanidine templates for polyurethane synthesis, *Polym. Chem.*, **2013**, *4*, p. 904-907.

[10] O. Coutelier et al., N-Heterocyclic carbene-catalysed synthesis of polyurethanes, *Polym. Chem.*, **2012**, *3*, p. 605-608.

[11] C.A. Smith et al., N-Heterocyclic carbenes in materials chemistry, *Chem. Rev.*, **2019**, *119*, p. 4986-5056.

[12] *Panorama du marché du polyuréthane et état de l'art de ses techniques de recyclage*, ADEME, **2014**.

[13] M. Crippa et al., *A circular economy for plastics – Insights from research and innovation to inform policy and funding decisions*, M. De Smet, M. Linder (eds), Commission européenne, Bruxelles, Belgique, **2019**.

[14] T.K. Swift, M. Gilchrist Moore, E. Sanchez, H. Rose-Glowacki, *The Economic Benefits of U.S. Polyurethanes Industry 2019*, **2020**, <https://polyurethane.americanchemistry.com/Resources-and-Documents-Library/Economic-Benefits-of-Polyurethane-Full-Report.pdf> (consulté le 10/06/20).

[15] *Plastics Insight*, Ceskaa, Statista, **2015**, <https://fr.statista.com> (consulté le 10/06/20).

[16] *Essential Chemical Industry*, Statista, **2017**, <https://fr.statista.com> (consulté le 10/06/20).

[17] IAL Consultants, *Global overview of the thermoplastic polyurethane (TPU) market*, Statista, **2016**, <https://fr.statista.com> (consulté le 10/06/20).

[18] D. Simón, A.M. Borreguero, A. de Lucas, J.F. Rodríguez, Recycling of polyurethanes from laboratory to industry, a journey towards the sustainability, *Waste Manage.*, **2018**, *76*, p. 147-171.

- [19] M. Blain *et al.*, Urea- and thiourea-catalyzed aminolysis of carbonates, *ChemSusChem*, **2016**, *9*, p. 2269-2272.
- [20] V. Besse, F. Camara, F. Méchin, E. Fleury, S. Caillol, J.-P. Pascault, B. Boutevin, How to explain low molar masses in polyhydroxyurethanes (PHUs), *Eur. Polym. J.*, **2015**, *71*, p. 1-11.
- [21] J.R. Anderson, G.E. Spilman, P.J. Popa, J.N. Argyropoulos, Crosslinkable composition, a method of making the same and a crosslinked composition produced therefrom, US Patent 2015/0166828 (priorité **2013**).
- [22] M. Abila, J.C. Choi, T. Sakakura, Nickel-catalyzed dehydrative transformation of CO₂ to urethanes, *Green Chem.*, **2004**, *6*, p. 524-525.
- [23] S. Jiang *et al.*, Direct synthesis of polyurea thermoplastics from CO₂ and diamines, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, *11*, p. 47413-47421.
- [24] M. Capelot, D. Montarnal, F. Tournilhac, L. Leibler, Metal-catalyzed transesterification for healing and assembling of thermosets, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, p. 7664-7667.
- [25] Z.P. Zhang, M.Z. Rong, M.Q. Zhang, Polymer engineering based on reversible covalent chemistry: a promising innovative pathway towards new materials and new functionalities, *Prog. Polym. Sci.*, **2018**, *80*, p. 39-93.
- [26] G.M. Scheutz, J.J. Lessard, M.B. Sims, B.S. Sumerlin, Adaptable crosslinks in polymeric materials: resolving the intersection of thermoplastics and thermosets, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, p. 16181-16196.
- [27] X. Chen, S. Hu, L. Li, J.M. Torkelson, Dynamic covalent polyurethane networks with excellent property and crosslink density recovery after recycling and potential for monomer recovery, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2020**, *2*, p. 2093-2101.
- [28] W. Denissen, G. Rivero, R. Nicolaj, L. Leibler, J.M. Winne, F.E. Du Prez, Vinylogous urethane vitrimers, *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, *25*, p. 2451-2457.
- [29] B. Eling, Ž. Tomović, V. Schädler, Current and future trends in polyurethanes: an industrial perspective, *Macromol. Chem. Phys.*, **2020**, *221*, art. 2000114.

Françoise MÉCHIN,

Chargée de recherche au CNRS, UMR 5223 Ingénierie des Matériaux Polymères, IMP, INSA Lyon, Villeurbanne.

*francoise.mechin@insa-lyon.fr



50 ans du Groupe Français des Polymères

49^e Colloque national du GFP

15-19 novembre 2021

Lyon

Thème 1 : Ingénierie macromoléculaire : Chimie et Procédés

Nouveaux développements en synthèse : chimie et procédés, polymères et chimie supramoléculaire, modification chimique et mise en œuvre des matériaux polymères, polymères biosourcés et polymères naturels, éco-conception

Thème 2 : Physique des Polymères, Physique avec des Polymères

Dynamique de l'état liquide à l'état solide, hétérogénéités structurales et dynamiques, surfaces, interfaces et polymères nanostructurés, fonctions et propriétés physiques, mécanismes d'endommagement, modélisation et simulation

Thème 3 : Polymères pour la Santé

Encapsulation, vectorisation et relargage de principes actifs, diagnostic, biocapteurs et bioimageries, Ingénierie tissulaire, biomatériaux et bioconjugués, matériaux et surfaces bioactifs, bioimpression 3D

Thème 4 : Polymères et Transition énergétique

Polymères à conduction ionique ou électronique, électrolytes polymères, membranes, séparateurs, cellules photovoltaïques, piles à combustible, batteries

Thème 5 : Polymères et Environnement

Devenir/dégradation des polymères en milieu naturel (milieu marin...), économie circulaire / recyclage (mécanique, chimique...) des polymères, analyse de cycle de vie

Thème 6 : Polymères et Industrie

Industries, applications, marchés, collaborations, suivi en ligne, industrialisation

Thème 7 : Histoire(s) des Polymères : 50 Ans du GFP

Histoire des polymères en France, histoire(s) du GFP

(Ré)ouverture des inscriptions et dépôts des résumés : janvier 2021.

• <http://gfp2020.univ-lyon1.fr/fr/pages/gfp-2020-programme>