

Le CO₂, véritable matière première pour une chimie verte des polymères

Henri Cramail et Thierry Tassaing

Résumé

En raison de son faible coût et de sa faible toxicité, le dioxyde de carbone est une source de carbone dans les procédés de synthèse industriels qui fait actuellement l'objet de recherches soutenues. Cela est illustré de manière spectaculaire par les millions de tonnes de CO₂ consommées chaque année dans la production industrielle de l'urée. L'un des débouchés qui fait actuellement l'objet de nombreux travaux concerne l'utilisation du CO₂ pour la synthèse de polymères, notamment les polycarbonates et les polyuréthanes. La synthèse industrielle actuelle de ces matériaux est principalement basée sur l'utilisation du phosgène, gaz hautement toxique. Parce que le CO₂ fournirait une alternative au phosgène plus économique et moins toxique, des efforts considérables sont en cours pour développer des synthèses axées sur cette source de carbone. L'objectif de cet article est de faire une présentation générale des recherches menées actuellement sur le développement de procédés de synthèse originaux pour deux principales classes de polymères susceptibles de valoriser des quantités importantes de CO₂ : les polycarbonates et les polyuréthanes.

Mots-clés

Dioxyde de carbone, CO₂, procédé, polymères, polycarbonates, polyuréthanes, chimie verte.

Abstract

CO₂, a raw material for polymers green chemistry

The use of carbon dioxide as a carbon source in industrial processes is currently the subject of ongoing research. This is illustrated by the fact that millions of tons of CO₂ are consumed each year for the industrial production of urea. One of the opportunities which is currently the subject of numerous works concerns the use of CO₂ for the synthesis of polymers including polycarbonates and polyurethanes. The current industrial synthesis of these materials is mainly based on the use of phosgene, a highly toxic gas. As CO₂ would provide a lower cost and less toxic alternative to phosgene, considerable efforts are underway for the development of these syntheses focused on the use of CO₂ as a carbon source. The objective of this article is to make a general presentation of the current research efforts on the development of original methods for the synthesis of the two main classes of polymers which would potentially allow using large amounts of CO₂: polycarbonates and polyurethanes.

Keywords

Carbon dioxide, CO₂, processes, polymers, polycarbonates, polyurethanes, green chemistry.

Parmi les processus proposés dans ce numéro pour la valorisation du dioxyde de carbone, la synthèse de polymères utilisant le CO₂ comme matière première représente une voie originale qui s'inscrit dans une démarche de chimie durable. La production mondiale de polymères (communément désignés « matières plastiques ») fait l'objet d'une activité industrielle toujours en pleine croissance (+ 4 % par an) et s'établit aujourd'hui aux alentours de 300 millions de tonnes par an [1]. Les matières premières les plus couramment utilisées pour la production de polymères sont presque exclusivement des dérivés d'origine fossile et représentent environ 7 % du pétrole et du gaz consommés annuellement dans le monde. Ces ressources, bien que techniquement renouvelables, sont vouées à être épuisées ou à devenir non rentables au cours du prochain siècle. En outre, les questions de sécurité d'approvisionnement, de coût et d'impact sur l'environnement suscitent le développement de voies de synthèse alternatives à partir de ressources renouvelables.

Le dioxyde de carbone représente une source de carbone intéressante, car en tant que gaz, il serait compatible avec de nombreux procédés de polymérisation actuels. En outre, on peut même imaginer de coupler les procédés de captage et de stockage (CSS) du CO₂ avec sa valorisation pour la synthèse de matériaux polymères. Bien que le CO₂ soit thermodynamiquement très stable, il peut, dans certaines conditions, réagir efficacement avec certaines molécules pour conduire à la formation de polymères. Ainsi, un certain nombre de copolymères différents peuvent être synthétisés par la copolymérisation de CO₂ et de monomères cycliques tels les époxydes, aziridines, épisulfures et oxétanes [2-4].

Dans cet article, nous discuterons principalement dans une première partie de la copolymérisation du CO₂ avec les époxydes pour produire des polycarbonates qui est, de loin, le procédé le plus étudié et le plus avancé à l'heure actuelle. La synthèse de polyuréthanes en utilisant le CO₂ comme

matière première, qui est un champ d'investigation original actuellement en plein essor, fera l'objet de la seconde partie. Nous terminerons par une présentation succincte des recherches actuelles sur le développement de procédés de synthèse de polymères à partir de précurseurs renouvelables issus de la biomasse.

La copolymérisation du CO₂ avec les époxydes pour l'obtention de polycarbonates et de carbonates cycliques

La copolymérisation de CO₂ avec les époxydes se déroule selon un mécanisme de coordination-insertion illustré sur la *figure 1* qui met généralement en œuvre un catalyseur de type complexe organométallique (M-X) [5] jouant le rôle d'un acide de Lewis (*figure 2*).

Comme indiqué dans la *figure 1*, la formation du polymère est généralement accompagnée de la production de carbonates cycliques à cinq centres. De plus, les époxydes aliphatiques, tel l'oxyde de propylène, donnent lieu à de plus grandes proportions de carbonates cycliques que les époxydes alicycliques comme l'époxyde cyclohexane. Ceci est

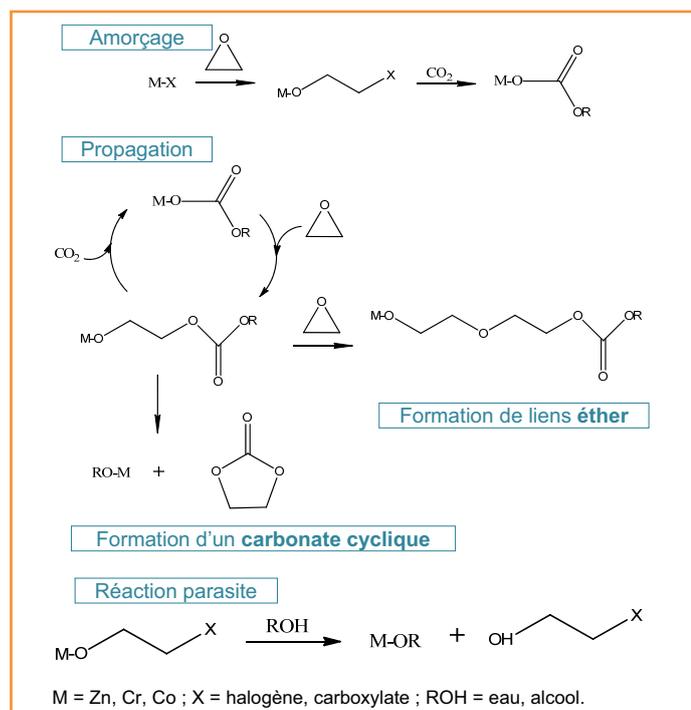


Figure 1 - Cycle catalytique proposé pour la copolymérisation du CO₂ avec un époxyde.

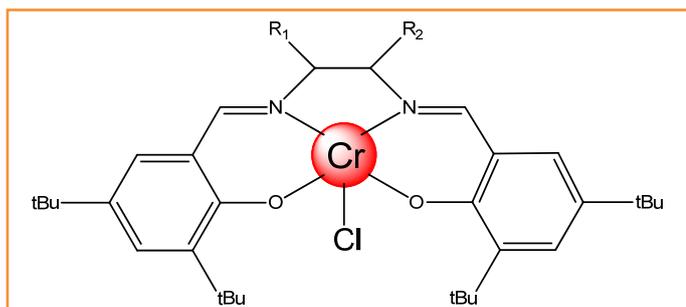
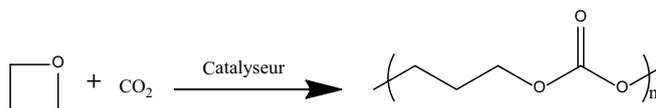


Figure 2 - Exemple de complexe organométallique Cr_{III}-salen utilisé pour la synthèse de carbonates à partir d'époxyde.

associé au fait que le cycle du carbonate cyclique est plus contraint et donc moins stable dans le cas des époxydes alicycliques en raison de la contrainte imposée par la conformation du substituant cyclohexyle [6]. De plus, certains catalyseurs peuvent entraîner une homopolymérisation des époxydes ou des phénomènes de décarbonatation conduisant à la formation de liens éther dans la chaîne polymère. Finalement, des réactions parasites dues à la présence d'eau ou d'alcool dans le milieu peuvent avoir lieu, produisant des oligomères possédant des groupements hydroxyle en bouts de chaîne.

Ainsi, les catalyseurs mis en œuvre pour la copolymérisation époxyde-CO₂ sont essentiels à la fois pour contrôler la sélectivité de la réaction (polymère *versus* carbonate cyclique), le pourcentage d'incorporation de carbonate dans le polymère (en principe 100 %), et pour limiter les réactions parasites afin d'obtenir des polymères de masse molaire élevée. Les travaux de recherche visant à améliorer l'activité et la sélectivité des catalyseurs pour cette réaction représentent un enjeu majeur pour la production de polycarbonates ayant des propriétés physico-chimiques intéressantes pour des applications diverses, tout en offrant des coûts de production compétitifs.

Une autre source de polycarbonate concerne la copolymérisation d'oxétane et de CO₂ :



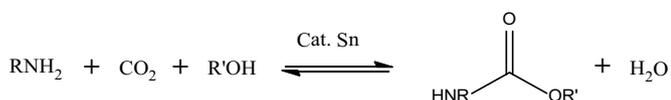
L'énergie liée à la contrainte du cycle à quatre centres d'un oxétane est plus faible (106,7 kJ.mol⁻¹) que celle associée à un époxyde à trois centres (114 kJ.mol⁻¹). Sa copolymérisation avec le CO₂ est donc moins favorisée thermodynamiquement. Néanmoins, la copolymérisation entre l'oxétane et le CO₂ peut avoir lieu dans les mêmes conditions catalytiques pour produire du poly(triméthylène carbonate) (PTMC). Une différence importante entre cette réaction de couplage et le processus faisant intervenir un époxyde et du CO₂ est que, dans ce cas, les carbonates cycliques à six centres sont thermodynamiquement instables par rapport au copolymère, favorisant alors la production du copolymère par rapport au carbonate cyclique.

Les polycarbonates aliphatiques sont actuellement des produits peu répandus, notamment car les coûts de production en sont élevés et que ces matériaux présentent une gamme restreinte de propriétés [7]. Cependant, les problèmes de sécurité et de toxicité que pose la production du principal polycarbonate commercial – le poly(carbonate de bisphénol A), issu du phosgène –, ainsi que la demande sociétale pour le développement de nouveaux polymères durables, devraient permettre d'envisager des applications plus répandues pour de tels matériaux. Jusqu'ici, les polycarbonates aliphatiques produits à partir du CO₂ ne possèdent pas les propriétés du poly(carbonate de bisphénol A) ; cependant, ils ont été proposés comme une alternative à certains polymères de commodité pour des applications dans le domaine de l'emballage ou comme base d'élastomères. Les coûts de production et les propriétés de ces matériaux doivent être améliorés pour qu'ils puissent donner lieu à des applications plus larges. Le développement récent des catalyseurs qui permettent la synthèse contrôlée de copolymères à blocs impliquant deux types d'époxydes différents et le contrôle de la stéréo- et de la régiosélectivité offre de nouvelles perspectives intéressantes. Ce domaine de recherche doit être

poursuivi afin de bien maîtriser les mécanismes de synthèse et de catalyse et ainsi permettre un meilleur contrôle des relations structure-propriétés des polycarbonates aliphatiques obtenus, lesquels pourraient remplacer certains thermoplastiques de spécialités et ouvrir de nouveaux marchés potentiels.

La synthèse de polyuréthanes à partir de bis-carbonates cycliques et de diamines

Les polyuréthanes font partie des polymères de spécialités les plus répandus, avec une production mondiale avoisinant les 16 millions de tonnes en 2009. En raison de leur polyvalence, ils sont utilisés dans un large éventail d'applications : mousses souples ou rigides, fibres élastiques, peintures, revêtements et adhésifs, pour ne citer que ces seuls exemples. La plupart des polyuréthanes sont obtenus par polyaddition entre polyols et di-isocyanates en présence d'un catalyseur à base d'étain. Dans ce procédé, l'un des inconvénients majeurs concerne l'utilisation d'isocyanates : reconnus comme étant cancérigènes, ils sont également obtenus à partir de phosgène hautement toxique et corrosif. Ainsi, pour des raisons évidentes de sécurité des procédés et de normes environnementales, le développement de procédés de synthèse plus écocompatibles fait actuellement l'objet de travaux de recherche. Plusieurs voies sont considérées afin de produire des polyuréthanes d'une manière durable. L'une des alternatives les plus élégantes à cette méthode est la synthèse directe de polyuréthanes à partir d'une diamine, d'un diol et de CO₂, ce dernier comme substitut du phosgène. Cependant, les seules études récentes proposant cette approche ont porté sur la réaction d'une mono-amine avec un alcool en présence de CO₂, qui conduit à la formation d'un uréthane (ou carbamate) [8] :

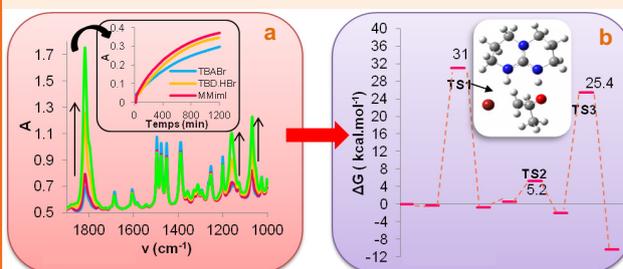


De plus, les rendements obtenus sont raisonnables, mais seulement pour des conditions de température et de pression élevées (200 °C, 30 MPa), en présence d'un acétal qui permet le captage de l'eau produite lors de la réaction.

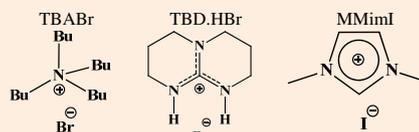
Une autre voie originale qui se fait en deux étapes consiste à synthétiser les polyuréthanes à partir de précurseurs époxydés. Ces derniers sont tout d'abord convertis en carbonates par ouverture de la fonction époxyde en présence de CO₂, réaction assistée par catalyse comme cela a été décrit dans la première partie de cet article. Dans ce cas, la catalyse doit favoriser la formation du carbonate cyclique au détriment du polycarbonate. Ceci peut être atteint en jouant d'une part sur les conditions de température et de pression du milieu réactionnel, et d'autre part sur la nature du catalyseur [9] (voir encadré). L'addition nucléophile d'une polyamine sur le dérivé carbonaté peut être alors réalisée dans une deuxième phase par chauffage du mélange dans des conditions douces (60-100 °C) en l'absence de catalyseurs pour produire un poly(hydroxyuréthane), linéaire ou réticulé selon la fonctionnalité des précurseurs (figure 3) [10-13]. Il est important de noter que cette transformation est conforme au concept d'économie d'atome, chaque atome introduit avec les précurseurs (bis-époxyde, diamine, CO₂) étant retrouvé dans le polymère final. Par ailleurs, la fonction

La compréhension des mécanismes réactionnels pour un design rationnel de nouveaux catalyseurs : apports des spectroscopies vibrationnelles et de la modélisation moléculaire

Différents types de systèmes moléculaires ont été proposés dans la littérature pour catalyser la réaction époxyde-CO₂ pour la synthèse de carbonates cycliques tels que des complexes organométalliques, des oxydes de métaux de transition et plus récemment les liquides ioniques. Pour un catalyseur donné, les rendements obtenus peuvent être très variables selon la nature de l'époxyde utilisé. De plus, les synthèses effectuées en conditions CO₂ supercritique permettent d'obtenir des rendements plus élevés. Ainsi, bien que ce domaine de recherche ait fait l'objet de nombreux travaux, l'efficacité des catalyseurs doit être améliorée tout en proposant des systèmes plus respectueux des normes environnementales. En ce sens, les liquides ioniques offrent des perspectives intéressantes car il est possible de moduler les propriétés catalytiques de ces systèmes par un choix judicieux de couples anion/cation. Ainsi, afin de déterminer les mécanismes moléculaires intervenant au niveau du catalyseur et de ses interactions/réactions avec les réactifs, une méthode originale consiste à effectuer d'une part des analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) ou diffusion Raman, afin de suivre *in situ* les cinétiques de réactions chimiques et de regarder l'influence de différents paramètres tels que la température, la pression, la nature de l'époxyde et du catalyseur sur les rendements et les vitesses de réaction. D'autre part, en utilisant les méthodes de modélisation moléculaire (calculs semi-empiriques et DFT), il est possible de « tester » différents mécanismes réactionnels pouvant intervenir lors de la réaction (chemin de réaction, état de transition, hauteur de barrière énergétique). Au final, la confrontation des résultats expérimentaux et théoriques permet de proposer un schéma réactionnel réaliste et de voir quels sont les paramètres clés de la structure moléculaire du catalyseur qui conditionnent l'efficacité de ce dernier.



a) Suivi cinétique par IRTF *in situ* de la synthèse de carbonate catalysée par différents liquides ioniques : TBABr, TBD.HBr et MMimI ; b) Chemin réactionnel calculé par DFT pour la réaction époxyde/CO₂ catalysée par TBD.HBr.



carbamate (ou uréthane) est générée grâce à l'incorporation du CO₂, permettant d'éviter l'utilisation des isocyanates potentiellement cancérigènes. Notons que la réaction entre carbonate et amine génère à chaque étape une fonction hydroxyle par unité répétitive qui peut donner lieu à des interactions par liaisons hydrogène avec le groupement carbonyle de l'uréthane. Soulignons que ces liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires donnent lieu à un matériau polyuréthane qui est un et demi à deux fois plus résistant aux solvants organiques que le matériau à structure chimique

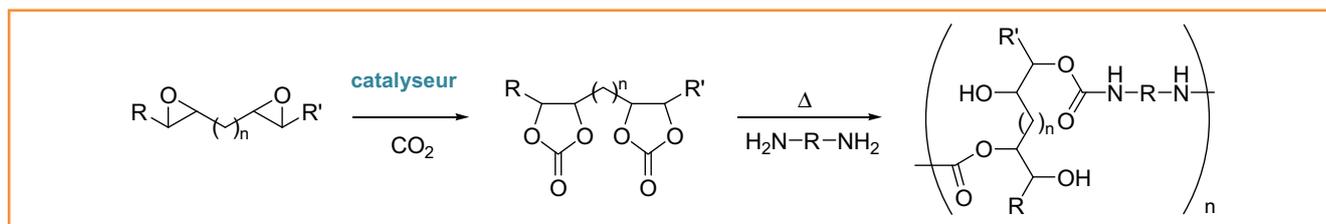


Figure 3 - Synthèse de polyuréthanes à partir de bis-époxydes, de diamines et de CO₂.

identique en l'absence de telles liaisons hydrogène [14]. De plus, ces matériaux présentent une meilleure stabilité thermique que les polyuréthanes usuels en raison de l'absence de bis-urées et d'allophanates thermiquement instables. Néanmoins, du fait de la présence des groupements hydroxyle, ces polyuréthanes absorbent plus facilement l'eau que les polyuréthanes dérivés des isocyanates, ce qui peut limiter leur utilisation pour des applications où l'absorption d'eau n'est pas souhaitable.

Des polymères totalement verts à partir de synthons biosourcés ?

Il existe une très large gamme de précurseurs commerciaux de type époxyde et amine d'origine pétrochimique à partir desquels il est possible d'envisager la conception de nouveaux matériaux polyuréthanes aux propriétés physico-chimiques appropriées pour des applications industrielles. Toutefois, face à l'épuisement annoncé des réserves de pétrole et l'augmentation avérée des gaz à effet de serre, l'utilisation de ressources renouvelables non concurrentes de la chaîne alimentaire est une voie de recherche en plein essor. Dans ce contexte, les huiles végétales telles que les huiles de soja, colza ou tournesol, qui sont principalement composées de triglycériles, peuvent être utilisées comme précurseurs de polymères [15]. En revanche, ces triglycériles doivent être préalablement fonctionnalisés par voie chimique *via* principalement les insaturations qu'ils comportent. La réactivité des doubles liaisons permet d'introduire des fonctions chimiques telles que des groupements hydroxyle et des époxydes. Dans ce dernier cas, il est possible alors de convertir l'huile époxydée en huile carbonatée (figure 4). Ce précurseur triglycérile carbonaté peut alors réagir avec différentes diamines pour obtenir des réseaux polyuréthanes [11-12]. Il est également possible d'envisager la fonctionnalisation d'huile végétale avec des fonctions amine afin d'atteindre des polyuréthanes totalement biosourcés.

Conclusion

La copolymérisation de CO₂ avec les époxydes est une voie prometteuse pour préparer des matériaux nouveaux et durables. Bien que cette réaction ait été découverte il y a quarante ans, un nombre limité de copolymères issus du CO₂ est disponible commercialement, en raison principalement de problèmes de coûts et de performances mécaniques peu satisfaisantes. Le succès et la viabilité de ce procédé sont liés au développement de catalyseurs toujours plus performants. La synthèse de polyuréthanes en utilisant le CO₂ comme précurseur est un domaine de recherche plus récent, mais qui semble très prometteur du fait d'un choix de substrats renouvelables plus large qui doit permettre l'accès à de nouveaux polymères aux propriétés modulables pour de nombreuses applications. Enfin, l'utilisation de ressources naturelles végétales comme précurseurs de polymères est une approche

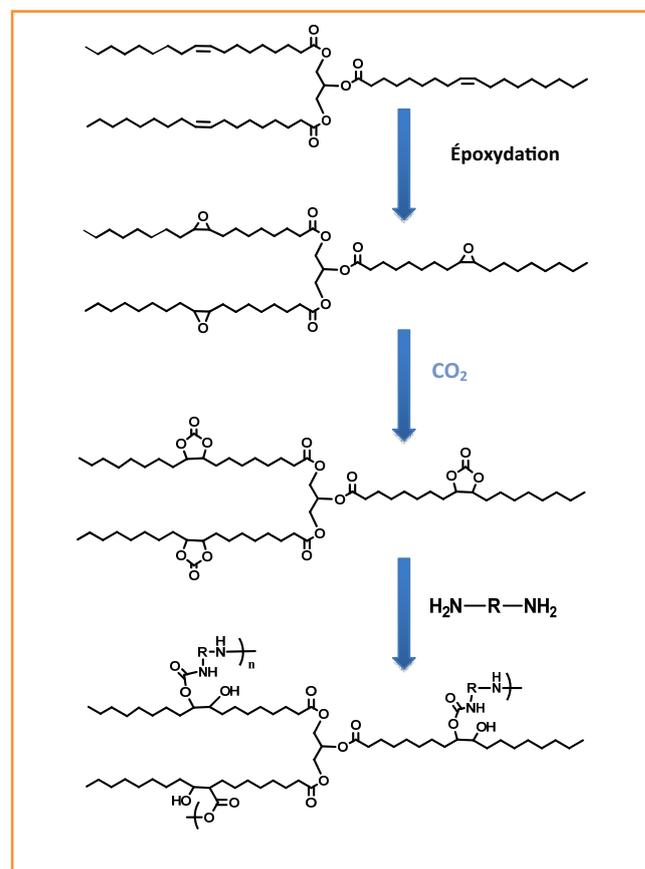


Figure 4 - Synthèse de polyuréthanes à partir de triglycériles issus d'huiles végétales.

totalement durable, mais qui suppose que ces molécules soient produites dans des conditions agronomiques et de rendement acceptable, qu'elles puissent être fractionnées et purifiées par des procédés simples et propres et ne concurrent pas la chaîne alimentaire.

Enfin, les principaux verrous technologiques qui demeurent dans ces procédés de synthèse reposent sur le développement de nouveaux systèmes catalytiques (organiques, enzymatiques et métalliques). Ainsi, les approches mécanistiques combinant les spectroscopies avec les méthodes de modélisation moléculaire pour la description des chemins réactionnels joueront un rôle essentiel dans la compréhension des mécanismes de réaction et permettront l'élaboration de nouveaux catalyseurs plus spécifiques, notamment à ces réactions de polymérisation.

Références

- [1] www.plasticseurope.org
- [2] Kuran W., Coordination polymerization of heterocyclic and hetero-unsaturated monomers, *Prog. Polym. Sci.*, **1998**, 23, p. 919.

- [3] Ihata O., Kayaki Y., Ikariya T., Aliphatic poly(urethane-amine)s synthesized by copolymerization of aziridines and supercritical carbon dioxide, *Macromolecules*, **2005**, *38*, p. 6429.
- [4] Lu X.B., Darensbourg D.J., Cobalt catalysts for the coupling of CO₂ and epoxides to provide polycarbonates and cyclic carbonates, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, p. 1462.
- [5] Decortes A., Castilla A.M., Kleij A.W., Metallosalen mediated coupling between epoxides and CO₂ to form cyclic carbonates, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, p. 9822.
- [6] Darensbourg D.J., Yarbrough J.C., Ortiz C., Fang C.C., Comparative kinetic studies of the copolymerization of cyclohexene oxide and propylene oxide with carbon dioxide in the presence of chromium salen derivatives. *In situ* FTIR measurements of copolymer vs cyclic carbonate production, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, p. 7586.
- [7] www.empowermaterials.com ; www.novomer.com
- [8] Abia M., Choi J.-C., Sakakura T., Nickel-catalyzed dehydrative transformation of CO₂ to urethanes, *Green Chem.*, **2004**, *6*, p. 524.
- [9] North M., Pasquale R., Young C., Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂, *Green Chem.*, **2010**, *12*, p. 1514.
- [10] Rokicki G., Piotrowska A., A new route to polyurethanes from ethylene carbonate, diamines and diols, *Polymer*, **2002**, *43*, p. 2927.
- [11] Boyer A., Cloutet E., Tassaing T., Gadenne B., Alfos C., Cramail H., Solubility in CO₂ and carbonation studies of epoxidized fatty acid diesters: towards novel precursors for polyurethane synthesis, *Green Chem.*, **2010**, *12*, p. 2205.
- [12] Javni I., Doo P.H., Petrovic Z.S., Soy-based polyurethanes by nonisocyanates route, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2008**, *108*, p. 3867.
- [13] Tang C.N., Nulwala H.B., Damodaran K., Kaur P., Luebke D.R., Tunable poly(hydroxyl urethane) from CO₂-based intermediates using thiol-ene chemistry, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **2011**, *49*, p. 2024.
- [14] Figovsky O.L., Shapovalov L.D., Features of reaction amino-cyclocarbonate for production of new type nonisocyanate polyurethane coatings, *Macromol. Symp.*, **2002**, *187*, p. 325.
- [15] Foltran S., Maisonneuve L., Cloutet E., Gadenne B., Alfos C., Tassaing T., Cramail H., Solubility in CO₂ and swelling studies by *in situ* IR spectroscopy of vegetable-based epoxidized oils as polyurethane precursors, *Polym. Chem.*, **2012**, *3*, p. 525.



H. Cramail

Henri Cramail

est professeur à l'Université Bordeaux 1 et directeur du Laboratoire de chimie des polymères organiques (LCPO), IPB-ENSCBP Bordeaux*.

Thierry Tassaing

est directeur de recherche au CNRS dans le Groupe Spectroscopie Moléculaire, Institut des Sciences Molé-



T. Tassaing

liaires, Université de Bordeaux**.

* Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO), UMR 5629, Université Bordeaux/CNRS, 16 avenue Pey-Berland, F-33607 Pessac Cedex.

Courriel : crmail@enscbp.fr

** Institut des Sciences Moléculaires, UMR 5255, Université Bordeaux/CNRS, 351 cours de la Libération, F-33405 Talence Cedex.
Courriel : t.tassaing@ism.u-bordeaux1.fr



Laboratoire Catalyse et Spectrochimie

www-lcs.ensicaen.fr

Le Laboratoire Catalyse et Spectrochimie prépare, étudie et évalue des catalyseurs hétérogènes dans le domaine de l'environnement et du développement durable. Le LCS est réputé pour la spectroscopie *operando* du catalyseur et pour la conception et la préparation des nanomatériaux poreux. Avec un pôle très fort en spectroscopie infrarouge (*in situ* et *operando*, avec des résolutions spatiale et temporelle inégalées), mais aussi en RMN et en spectroscopie Raman, le LCS occupe une place unique dans les domaines de la dépollution automobile (catalyseurs d'échappement), de la production d'énergie (raffinage, biocarburants) et des bio-ressources. A travers la cellule de prestations Valoris, le LCS fournit des solutions aux entreprises.

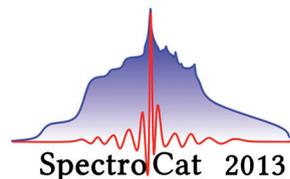
SPECTROCAT2013 à Caen du 9 au 13 septembre 2013

Ecole de formation par le leader mondial du domaine

Analyse par spectroscopie vibrationnelle des solides divisés pour identifier et quantifier les sites de surface et leurs fonctionnalités.

Apprendre l'état de l'art des connaissances, l'approche méthodologique unique du LCS et les développements les plus récents.

Cours théoriques le matin, formations pratiques l'après midi.



SpectroCat 2013

Les méthodes spectroscopiques sont des outils essentiels pour la compréhension du fonctionnement des catalyseurs à l'échelle moléculaire et le développement de nouveaux matériaux, plus performants et durables. Des développements récents, comme la caractérisation durant la réaction (*operando*), le couplage multi-techniques, la création de nouvelles cellules-réacteurs et l'apport du génie chimique aux calculs de l'écoulement des gaz dans les milieux ont conduit à des avancées significatives dans le domaine de la catalyse et de l'adsorption (capteurs, membranes,..).