



HAL
open science

Les polyuréthanes, “ couteau suisse ” des matériaux polymères

Françoise Méchin

► **To cite this version:**

Françoise Méchin. Les polyuréthanes, “ couteau suisse ” des matériaux polymères. L'Actualité Chimique, 2020. hal-03033767

HAL Id: hal-03033767

<https://hal.science/hal-03033767>

Submitted on 15 Dec 2020

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.

Les polyuréthanes : le « couteau suisse » des matériaux polymères

Polyurethanes, « all-in-one » polymer materials

Françoise Méchin, Chargée de Recherche CNRS, UMR 5223 Ingénierie des Matériaux Polymères IMP, INSA Lyon, Villeurbanne / francoise.mechin@insa-lyon.fr

Résumé : Parmi les polymères de grande diffusion, les polyuréthanes occupent la 6^e place. La polyvalence de la réaction alcool-isocyanate qui permet leur synthèse offre un éventail inégalable d'états et de propriétés possibles à ces matériaux que l'on retrouve partout parmi les objets du quotidien (automobile, ameublement, sport & loisirs, médical, construction, habillement, etc.) : pour quelque fonction que ce soit, il existe toujours un polyuréthane capable de l'assurer. Leurs principaux défauts résident premièrement dans la toxicité de certains précurseurs, ensuite dans la difficulté à bien recycler et/ou valoriser les déchets de polyuréthanes. Trouver des chimies de substitution avantageuses, qui permettent la préparation de polymères aussi performants que les matériaux actuels, tout en prenant en compte les possibilités d'auto-réparation et en rendant aisée une future re-mise en œuvre constituent les grands défis qui se présentent aux spécialistes des polyuréthanes.

Autre résumé possible : *Parmi les polymères de grande diffusion, les polyuréthanes occupent la 6^e place. Après avoir présenté les réactions chimiques à la base de ces matériaux, les grandes familles de précurseurs ainsi que quelques caractéristiques physico-chimiques essentielles, la répartition des polyuréthanes en termes de catégories de matériaux sera abordée, 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 seront 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 seront enfin données.*

Mots clés : polyuréthanes ; élastomères ; thermoplastiques ; mousses ; isocyanates ; recyclage

Abstract : Polyurethanes are the 6th most used polymers in the world. The versatility of their synthesis based on the isocyanate-alcohol reaction offers a unique range of possible states and properties for those materials that can be found everywhere in everyday life (automotive, furniture, sports & leisure, medical, construction, clothing, etc.): for any function, a polyurethane always exists that can handle it. Their main defects are first the toxicity of some precursors, and the difficulty in properly recycling polyurethane wastes. Finding valuable alternative chemistries, that would allow the preparation of polymers performing equally as current materials, while taking into account possible self-healing and enabling future reprocessing are the present greatest challenges for polyurethane experts.

Other possible abstract : *Polyurethanes are the 6th 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 will be 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 will be assessed that could overcome those issues. Prospects for the future of these materials in the current ecological transition climate will finally be given.*

Keywords : polyurethanes, elastomers; thermoplastics; foams; isocyanates; recycling

A 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

Les polyuréthanes : le « couteau suisse » des matériaux polymères

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 a pour structure -O-(C=O)-NH- ^[1-3] (Figure 1). Pour le chimiste, elle peut être obtenue par plusieurs voies à partir de 3 précurseurs principaux, isocyanates, chloroformiate et carbonates :

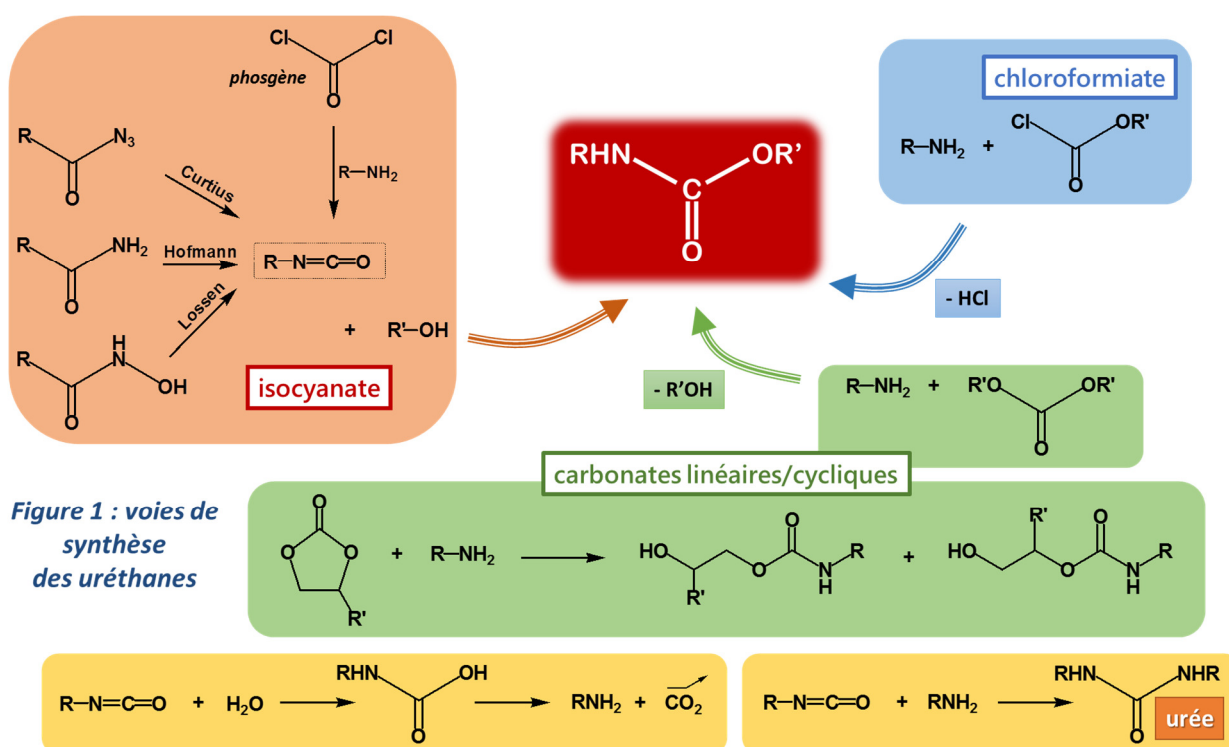


Figure 1 : voies de synthèse des uréthanes

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 (Tableau 1).

Structure de l'uréthane	Température maximale de stabilité °C (en moyenne)
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

Tableau 1 : Température moyenne de réversibilité de différents types de liaisons uréthane^[4] suivant leur structure chimique

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 40) 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 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 Etats-Unis qui sont devenus les acteurs majeurs du polyuréthane pendant la deuxième moitié du XXe 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).

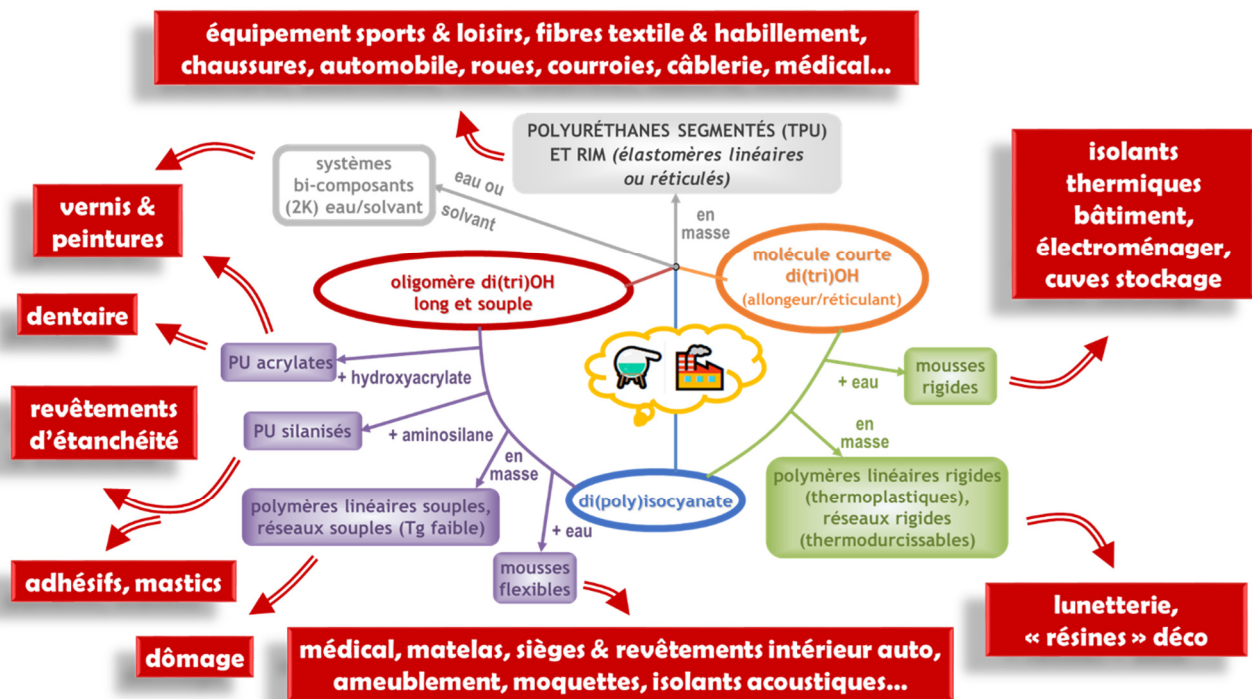


Figure 2 : à chaque application son polyuréthane

A 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 poly-isocyanates 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

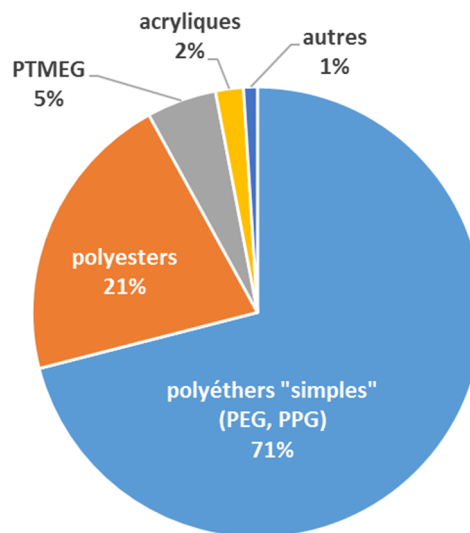
Macrodiols, polyols

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 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 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 5000 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.

Figure 3 : Répartition en volume des polyols produits dans le monde en 2011^[1]



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

Isocyanates

L'autre levier dont dispose le formulateur 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 1/3 de TDI et 2/3 de MDI 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). D'un point de vue quantitatif, la Figure 5 donne une idée des quantités globales de MDI consommées dans quelques régions du monde.

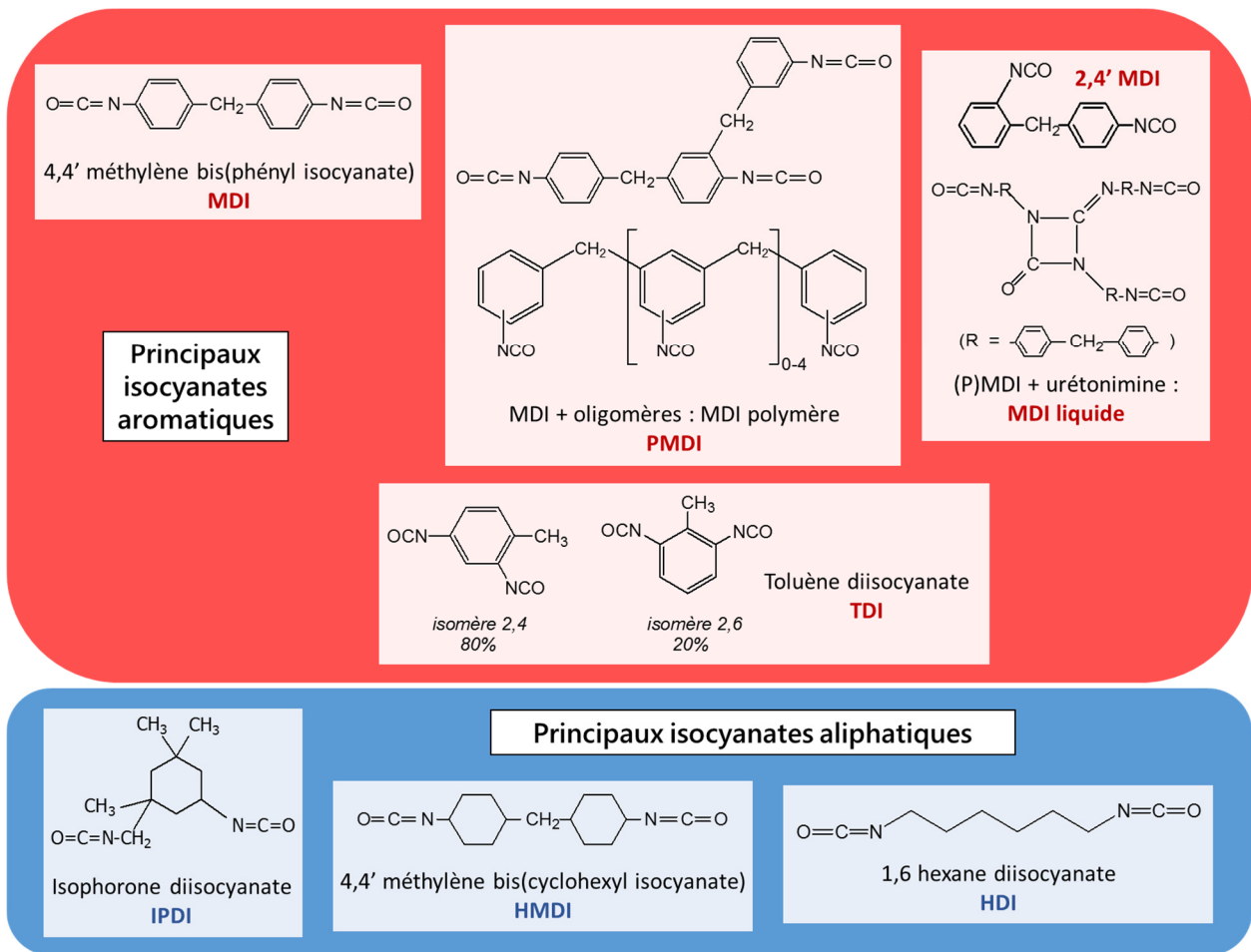


Figure 4 : les cinq isocyanates commerciaux les plus utilisés. Les trois isocyanates aliphatiques représentés ci-dessus constituent à eux seuls 95% de la production mondiale de cette catégorie, dont environ 50% pour le HDI, 30% pour l'IPDI et 20% pour le HMDI^[1].

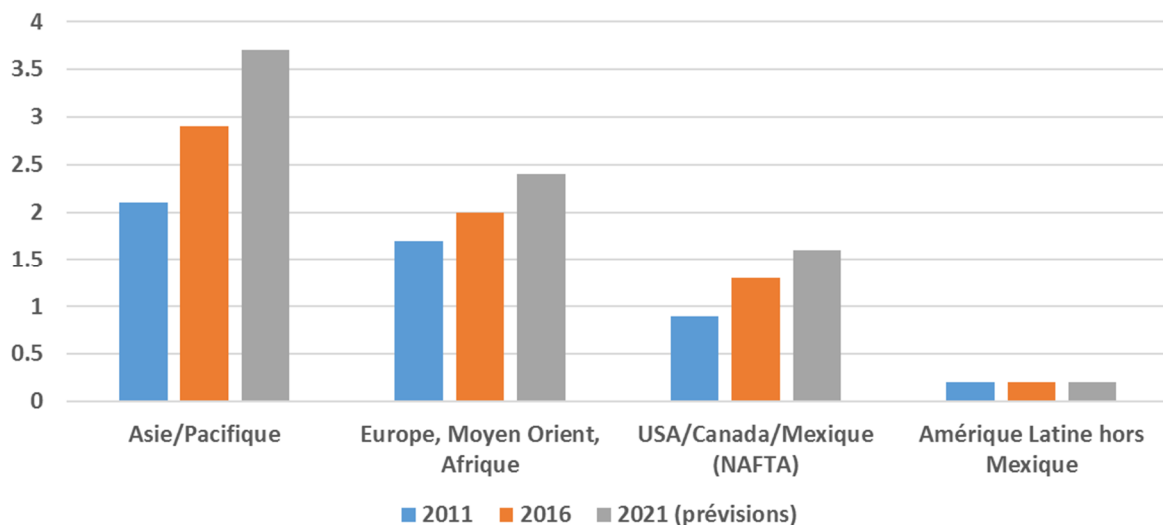
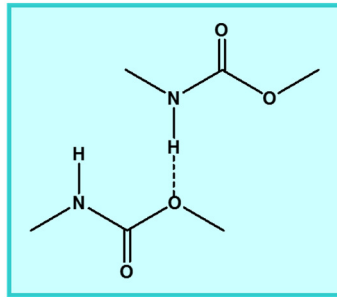
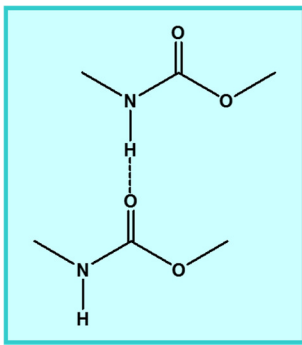
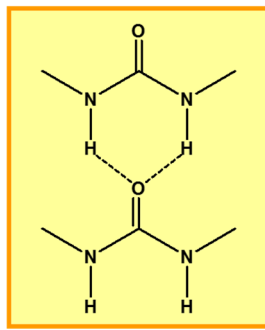
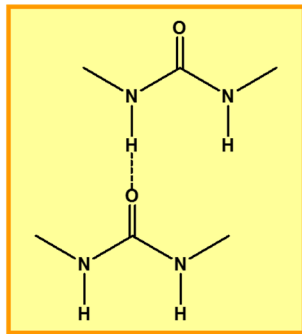


Figure 5 : évolution de la demande mondiale en MDI par zone géographique en millions de tonnes (données Covestro)



Liaisons H
entre
uréthanes

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]



Liaisons H
entre urées

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 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).

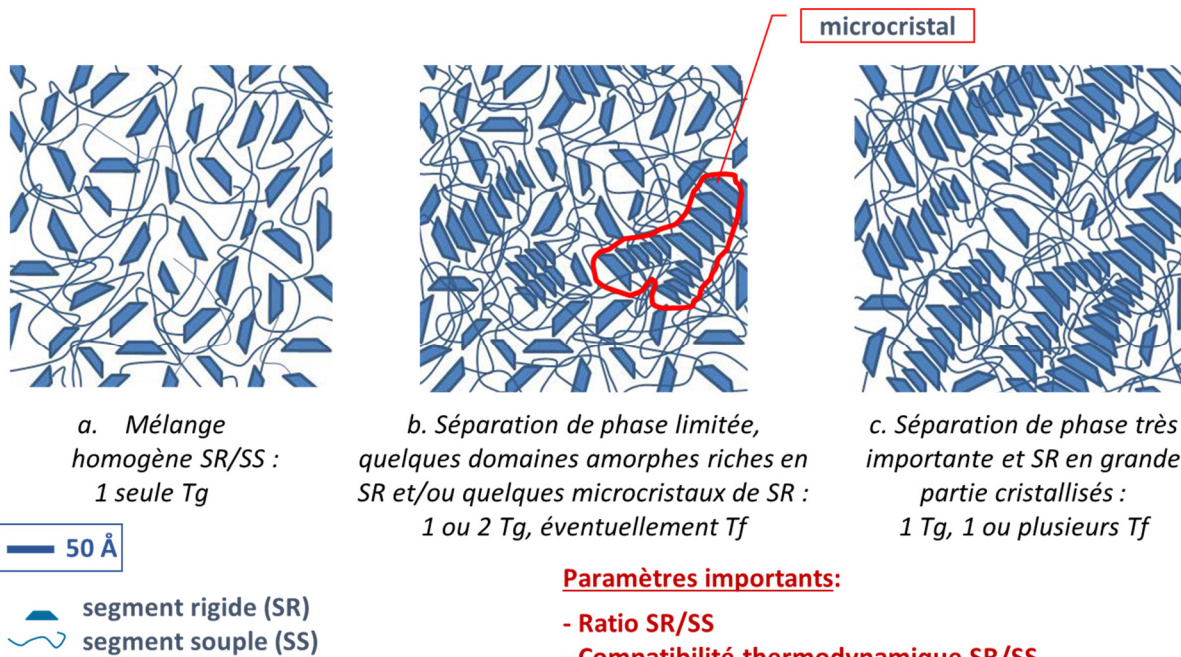


Figure 8 : différents types de morphologies observables dans les polyuréthanes segmentés^[8]

Parmi les allongeurs de chaînes les plus couramment utilisés, on peut citer le 1,4-butanediol, le 1,6-hexanediol, 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 vont 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 (Reaction Injection Molding : mélange fait à haute pression, 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 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, 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 + 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.

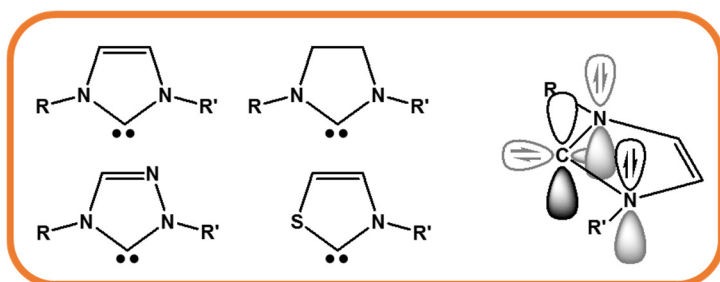


Figure 9 : Structure générale des carbènes NHC. La présence des atomes d'azote ou de soufre en α du carbone carbénique stabilise l'orbitale vide par résonance, conférant aux NHC une exceptionnelle stabilité (d'après^[11])

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. Ces réactions (Figure 10) conduisent à diverses liaisons (allophanates, biurets, urétidiones, isocyanurates, carbodiimides, urétonimines...) qu'il est possible de retrouver au sein du matériau (Figure 10). 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). 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 (urétidiones) sont instables thermiquement et libèrent deux groupements isocyanate au-delà d'une température caractéristique, ce qui par contre peut être un bon moyen de disposer de fonctions isocyanate masquées lors d'une synthèse un peu compliquée.

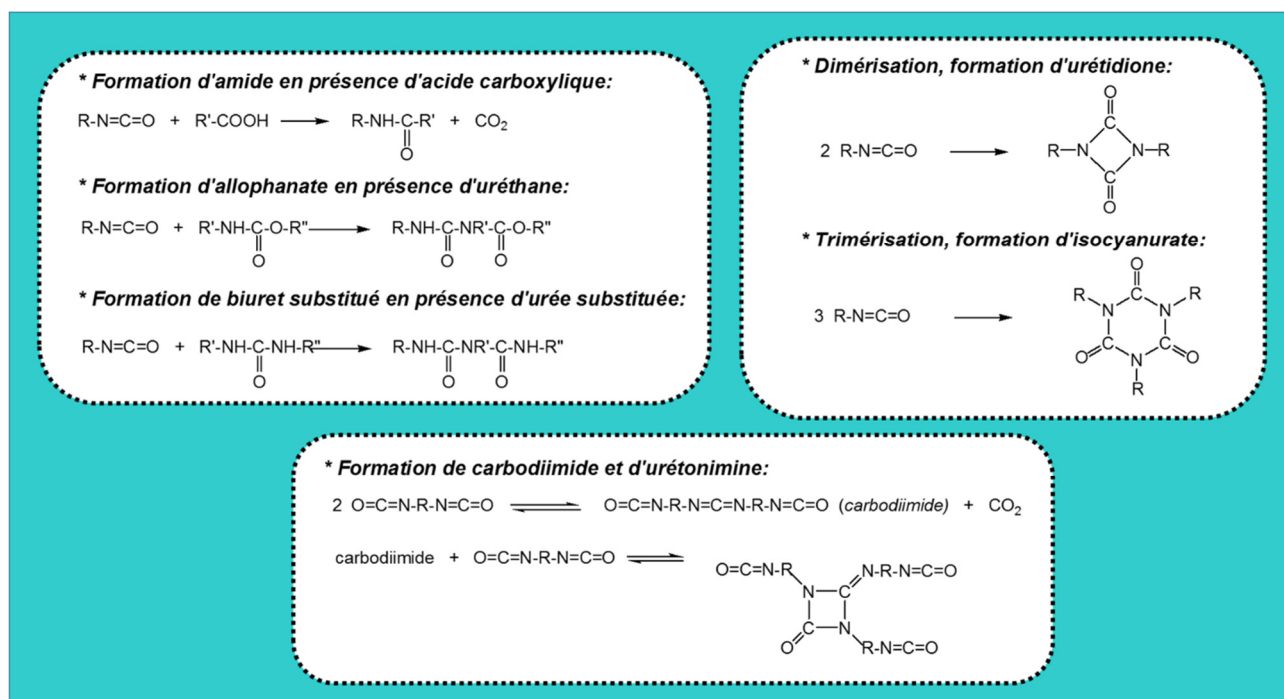


Figure 10 : quelques structures chimiques secondaires rencontrées dans les polyuréthanes

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 (1 molécule d'eau consomme 2 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, soit 7%, de la consommation mondiale de polymères au côté des autres polymères de grande diffusion (Figure 11). Avec environ 18 millions de tonnes produites (2011)^[12], ils se placent en 6^e position :

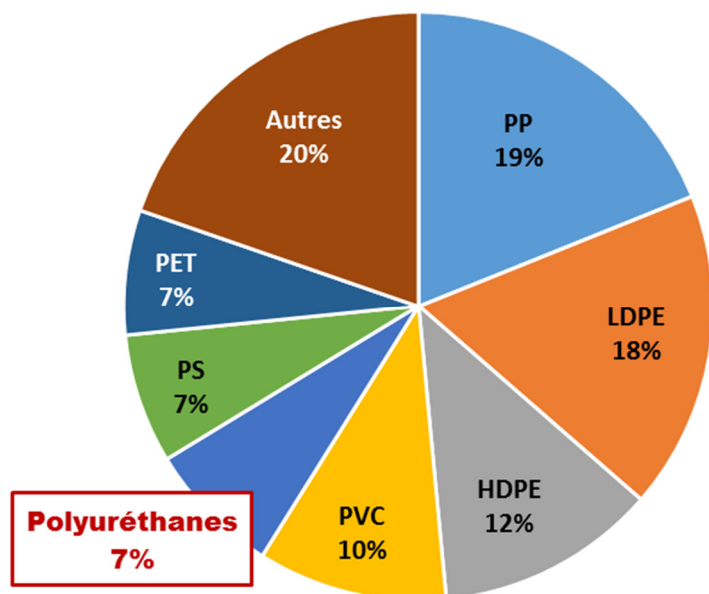


Figure 11 : Répartition de la consommation mondiale de matériaux polymères en 2018^[13]

Ainsi aux Etats Unis en 2017, on pouvait considérer qu'un emploi dans l'industrie des polyuréthanes au sens large (matières premières + objets manufacturés) en généralit 4 autres dans de multiples secteurs économiques, soit un total de plus de 270 000 (55 600 + 214 500, respectivement)^[14].

La quantité globale de polyuréthanes consommée annuellement dans le monde est en augmentation constante (Figure 12).

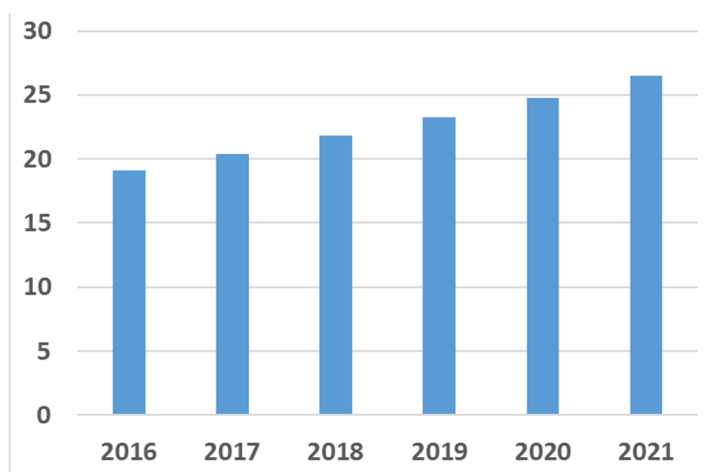


Figure 12 : Prévision de l'évolution du marché mondial des polyuréthanes en millions de tonnes^[15]

Environ 2/3 des polyuréthanes consommés dans le monde, soient environ 14 Mt, sont utilisés sous forme de mousses souples (literie, 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 élastomères trouvant de nombreuses applications dans les domaines de la chaussure (notamment semelles), du textile (élasthane, membranes), des équipements auto ou de sport & 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 (1400 t), les pansements (2300 t) ou encore les équipements de protection individuelle (gants, préservatifs) (4500 t)^[1,2].

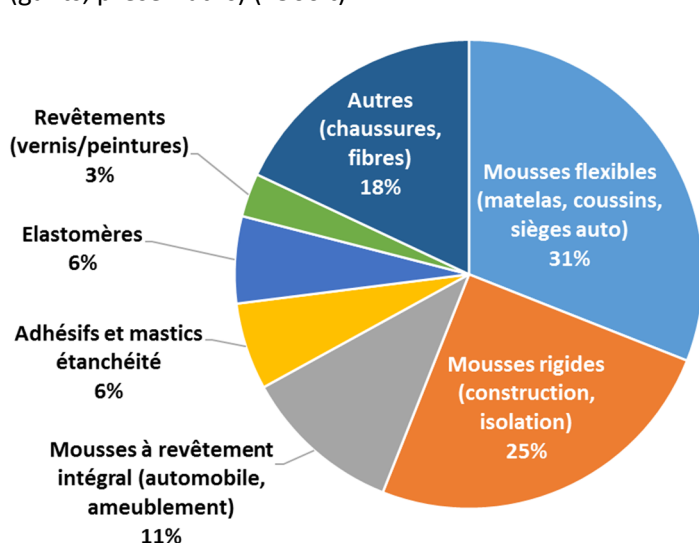


Figure 13 : Répartition des polyuréthanes consommés dans le monde par type de matériau (2016)^[16]

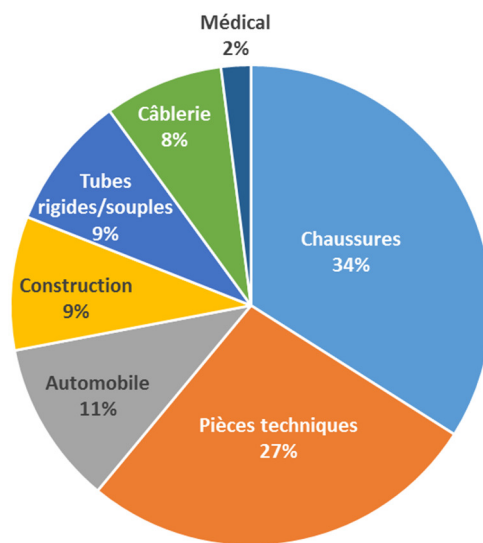


Figure 14 : Répartition des TPU consommés dans le monde par application (2015)^[17]

Premier enjeu : des polyuréthanes plus « durables »

Il s'avère donc que l'essentiel des polyuréthanes utilisés dans le monde sont des thermodurcissables (mousses, revêtements, une partie des adhésifs, mastics et élastomères) : leur recyclage n'est donc pas simple, et la valorisation des déchets de polyuréthane encore assez peu pratiquée, 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 production¹². 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 « bi-composants » 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. A cela plusieurs obstacles : le coût plus élevé des autres voies de synthèse ; la lenteur de certaines réactions de remplacement ; enfin, la difficulté par ces réactions d'obtenir certaines structures chimiques pourtant à la base de nombreux matériaux à hautes performances.

Innovations et tendances actuelles pour les polyuréthanes : 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).

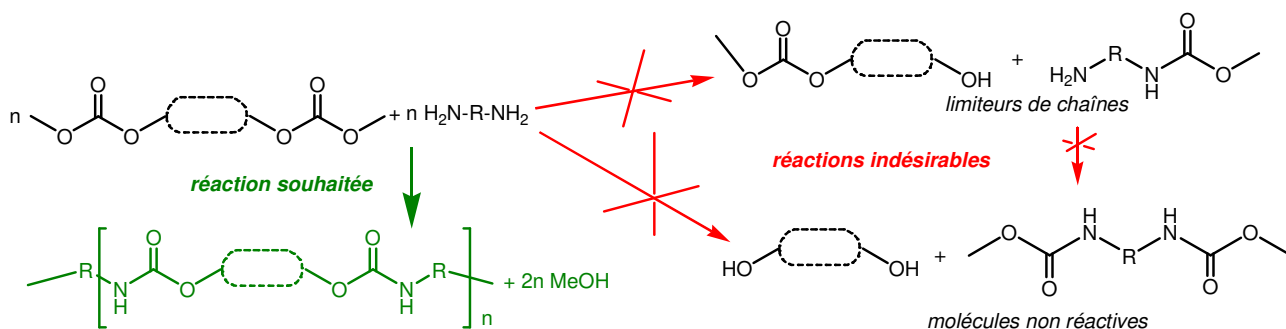


Figure 15 : Réaction souhaitée et réactions indésirables entre dicarbonates et diamines

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 CO_2 et d'oxiranes (un bon moyen de consommer un peu de CO_2 !). 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 d'atomes... de même que la difficulté à synthétiser ces composés cycliques et leur coût. Ce sont donc bien les cycles à 5 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 des élastomères à morphologies microséparées, avec domaines souples et rigides si favorables aux propriétés mécaniques par ce biais ? 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 classique¹

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 (Paraloid™ Edge Technology), principalement en tant que vernis industriels (bois, automobile, bâtiment).

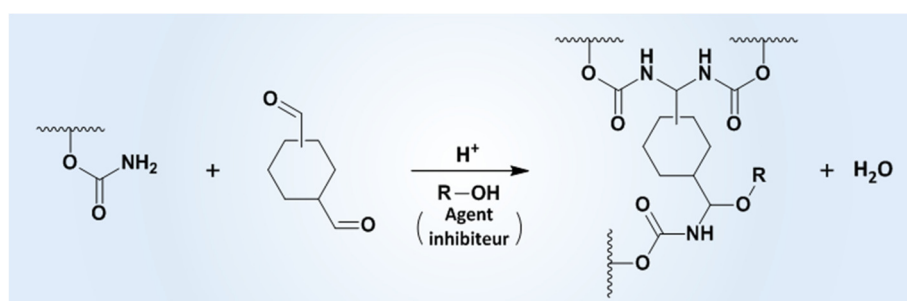
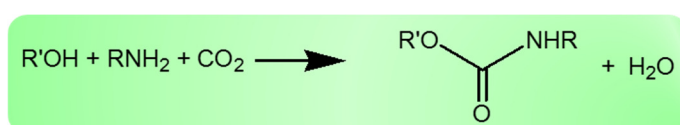


Figure 16 : synthèse de réseaux polyuréthane par réaction carbamate-aldéhyde^[21]

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 CO₂ ou de carbonates...

Le procédé le plus élégant serait sans conteste la réaction directe entre un alcool, une amine et CO₂ (Figure 17).

Figure 17 : réaction « idéale » alcool-amine-CO₂



Moyennant d'opérer à haute pression (typiquement 5 à 15 MPa), haute température (180-200°C) et

éventuellement en présence d'un catalyseur organométallique adéquat (hélas souvent toxique), la réaction semble bien fonctionner sur 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] et 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 ou CANs en anglais)^[25,26], qui regroupe les différents types de réseaux pouvant être « retravaillés » grâce à une élévation de température et cumulent 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 PU et notamment des mousses^[27].

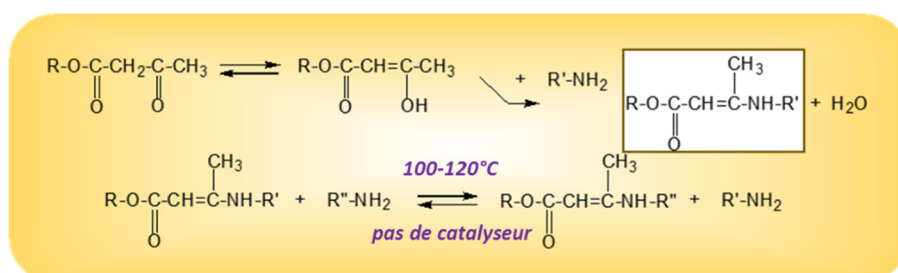


Figure 18: liaisons uréthane « vinylogues » à la base de réseaux CAN associatifs

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 « vinylogous urethanes » résultent de la réaction entre une amine et un acétate 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 totalement en à peine plus d'une minute à $170^\circ C$. 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. A 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 CO_2) ; 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 (éco-conception) 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 ; 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 !

Références

- [1] Sonnenschein M.F. *"Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends"* John Wiley and Sons, **2015**
- [2] Szycher M. in *"Szycher's Handbook of Polyurethanes, Second Edition"* CRC Press, Taylor & Francis Group, **2013**
- [3] Delebecq E., Pascault J.-P., Boutevin B., Ganachaud F., On the versatility of urethane/urea bonds: reversibility, blocked isocyanate, and non-isocyanate polyurethane *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, p. 80.
- [4] Yang W. P., Macosko C. W., Wellinghoff S. T., Thermal degradation of urethanes based on 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and 1,4-butanediol (MDI/BDO) *Polymer*, **1986**, *27*, p. 1235.
- [5] IG Farben Industrie AG, *Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen bzw. Polyharnstoffen*, DE Patentschrift 728981 (priorité **1937**)
- [6] Mattia J., Painter P., 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.
- [7]. Sami S., Yildirim E., Yurtsever M., Yurtsever E., Yilgor E. *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.

- [8] Koberstein J. T., Russell T. P., Simultaneous SAXS-DSC study of multiple endothermic behavior in polyether-based polyurethane block copolymers *Macromolecules*, **1986**, *19*, p. 714.
- [9] Alsarraf J., Robert F., Cramail H., Landais Y., Latent catalysts based on guanidine templates for polyurethane synthesis, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, p. 904.
- [10] Coutelier O., El Ezzi M., Destarac M., Bonnette F., Kato T., *et al.*, N-Heterocyclic carbene-catalysed synthesis of polyurethanes, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, p. 605.
- [11] Smith C. A., Narouz M. R., Lummis P. A., Singh I., Nazemi A. *et al.*, N-Heterocyclic carbenes in materials chemistry, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, p. 4986.
- [12] *Panorama du marché du polyuréthane et état de l'art de ses techniques de recyclage*, ADEME, Février 2014.
- [13] Crippa M., De Wilde B., Koopmans R., Leyssens J., Muncke J., *et al.*, *A circular economy for plastics – Insights from research and innovation to inform policy and funding decisions* (M. De Smet & M. Linder, Eds.). European Commission, Brussels, Belgium, **2019**.
- [14] Swift T. K., Gilchrist Moore M., Sanchez E., Rose-Glowacki H. – <https://polyurethane.americanchemistry.com/Resources-and-Document-Library/Economic-Benefits-of-Polyurethane-Full-Report.pdf>, downloaded 10-06-20
- [15] Plastics Insight, Ceskaa, décembre 2015 via la base Statista (<https://fr.statista.com/>) interrogée le 10/06/2020.
- [16] Essential Chemical Industry, avril 2017 via la base Statista (<https://fr.statista.com/>) interrogée le 10/06/2020.
- [17] IAL Consultants, Global overview of the thermoplastic polyurethane (TPU) market, janvier 2016, via la base Statista (<https://fr.statista.com/>) interrogée le 10/06/2020.
- [18] Simón D., Borreguero A. M., de Lucas A., Rodríguez J. F., Recycling of polyurethanes from laboratory to industry, a journey towards the sustainability, *Waste Manage.*, **2018**, *76*, p. 147.
- [19] Blain M., Yau H., Jean-Gérard L., Auvergne R., Benazet D., *et al.*, Urea- and thiourea-catalyzed aminolysis of carbonates, *ChemSusChem*, **2016**, *9*, p. 2269.
- [20] Besse V., Camara F., Méchin F., Fleury E., Caillol S., *et al.*, How to explain low molar masses in PolyHydroxyUrethanes (PHUs), *Eur. Polym. J.*, **2015**, *71*, p. 1.
- [21] Anderson J. R., Spilman G. E., Popa P. J., Argyropoulos J. .N., Crosslinkable composition, a method of making the same and a crosslinked composition produced therefrom, US Patent 2015/0166828 (priorité **2013**)
- [22] Abila M., Choi J. C., Sakakura T., Nickel-catalyzed dehydrative transformation of CO₂ to urethanes, *Green Chem.*, **2004**, *6*, p. 524.
- [23] Jiang S., Cheng H. Y., Shi R. H., Wu P. X., Lin W. W., *et al.*, Direct synthesis of polyurea thermoplastics from CO₂ and diamines, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, *11*, p. 47413.
- [24] Capelot M., Montarnal D., Tournilhac F., Leibler L., Metal-catalyzed transesterification for healing and assembling of thermosets, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, p. 7664.
- [25] Zhang Z. P., Rong M. Z., Zhang M. Q., Polymer engineering based on reversible covalent chemistry: a promising innovative pathway towards new materials and new functionalities, *Prog. Polym. Sci.*, **2018**, *80*, p. 39.

- [26] Scheutz G. M., Lessard J. J., Sims M. B., Sumerlin B. S., Adaptable crosslinks in polymeric materials: resolving the intersection of thermoplastics and thermosets, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, p. 16181.
- [27] Chen X., Hu S., Li L., Torkelson J. M., 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.
- [28] Denissen W., Rivero G., Nicolaÿ R., Leibler L., Winne J. M., *et al.*, Vinylogous urethane vitrimers, *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, *25*, p. 2451.
- [29] Eling B., Tomović Ž., Schädler V., Current and future trends in polyurethanes: an industrial perspective, *Macromol. Chem. Phys.*, **2020**, *221*, n°2000114.