

Polyuréthane PU

Présentation du polymère

Les polyuréthanes sont présents dans notre quotidien sous diverses formes : mousses rigides ou souples, pièces rigides, élastomères, peintures, colles... Ils peuvent être thermoplastiques ou thermodurcissables.

La base de la chimie des polyuréthanes est la haute réactivité des isocyanates. Ils réagissent facilement avec tous les composés qui contiennent des atomes d'hydrogène "actifs". Les polyuréthanes sont notamment basés sur les réactions isocyanate-eau, isocyanate-polyol et isocyanate-isocyanate.

Les matières premières de base sont donc :

- Les composés à terminaison isocyanate :
 - Les isocyanates (Diisocyanate de tolylène (TDI), Diisocyanate de diphenylméthane (MDI), Diisocyanate d'hexaméthylène (HDI), diisocyanate d'isophorone (IPDI)...)
 - Les prépolymères d'isocyanates. Ils permettent d'avoir des fonctions isocyanates tout en diminuant la volatilité et donc les risques d'exposition à ces substances. Ils sont en revanche moins réactifs et contiennent une proportion de l'isocyanate de départ.
- Les polyols. La fonctionnalité des polyols augmente le nombre de liaisons lors de la réticulation améliorant la rigidité (diols, triols, hexols).
- Les amines qui permettent des extensions de chaîne ou des réticulations.
- L'eau qui neutralise les fonctions isocyanates et crée un dégagement de CO₂ qui sert à l'expansion des mousses.
- Des catalyseurs : amines secondaires ou tertiaires, des sels métalliques (octoate stanneux, dibutyldilaurate d'étain)
- Des tensio-actifs : ils sont importants pour l'élaboration des mousses. Ce sont en général des polysiloxanes.
- Des agents gonflants : des gaz fluorés comme les hydrofluorocarbures (HFC), le dioxyde de carbone ..

Numéro CAS _____ 9009-54-5

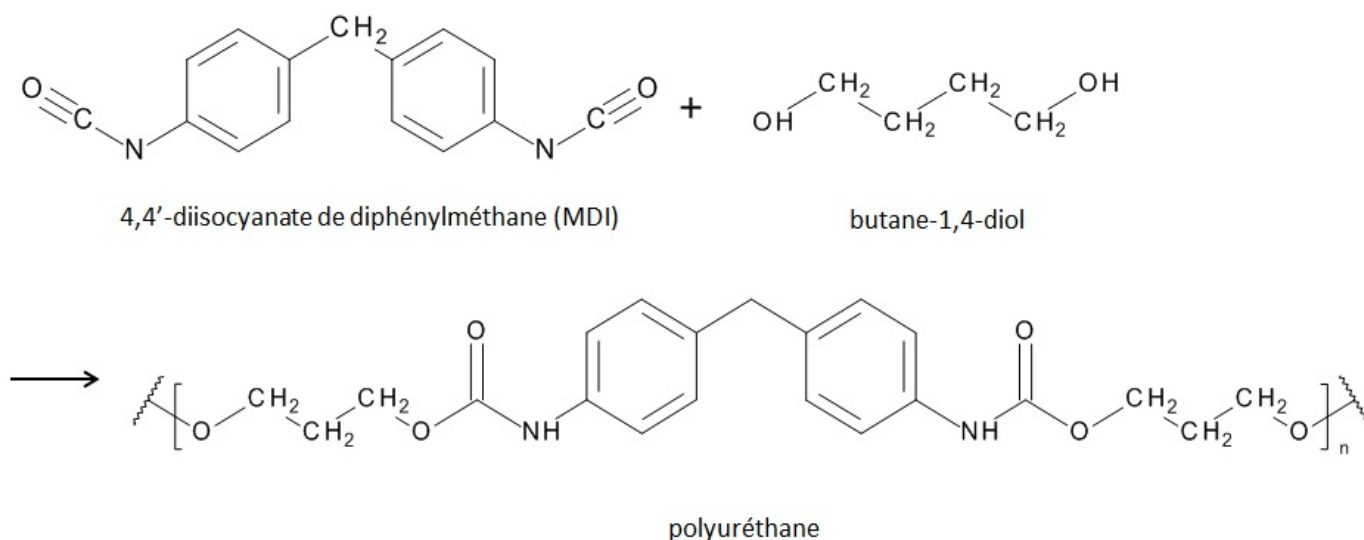
Famille du polymère _____ Polyuréthanes

Synonymes _____

- PUR
- TPU

Synthèse

Formule développée n°1



Caractéristiques

Propriétés physico-chimiques

[1 - 2]

Solubilité

La solubilité des polyuréthanes dépendra de nombreux paramètres du polymère formé : ramification, réticulation... Il est donc difficile de généraliser.

Additifs

Classe de l'additif	Nom de l'additif
Charges	Craie
Charges	Graphites
Charges	Oxydes métalliques
Charges	Sulfate de baryum
Charges	Kaolin calciné
Retardateur de flamme	Composé phosphoré
Retardateur de flamme	Oxyde d'antimoine
Colorants	Organo-métallique
Divers	Sels organiques d'étain

Mise en oeuvre

Utilisation des polymères

Les mousses souples sont utilisées pour les articles de literie, coussins, les sièges et les isolants phoniques des voitures, etc...

Les mousses rigides sont utilisées pour l'isolation thermique notamment dans le bâtiment où elle sont coulées entre deux parements.

Les polyuréthanes rigides structuraux (RIM) peuvent être utilisés pour des pièces en moyennes séries type pare-chocs, carrosseries, matériel médical...

Les élastomères sont utilisés pour du matériel de sport, des accessoires automobiles ou dans l'industrie.

Les peintures à base de polyuréthane (mono ou bi-composants) ont une bonne résistance à l'eau et aux produits chimiques ainsi qu'une dureté élevée. Elles sont utilisées dans de nombreux domaines : sols industriels, cuves, revêtements de bois extérieur...

Les polyuréthanes peuvent également servir de colles ou de liants pour diverses applications.

Solvants intervenant dans les procédés

Pour les peintures, vernis, colles et pour le nettoyage des machines, on peut trouver divers solvants :

- Esters : acétate d'éthyle, de butyle, de méthylglycol
- Cétones : acétone, méthyléthylcétone, cyclohexanone
- Sulfate de méthyle, tétrahydrofurane (THF), diméthylformamide (DMF)
- Alcools
- Hydrocarbures aromatiques

Procédés mis en oeuvre

Il existe plusieurs méthodes de mélange et de mise en oeuvre.

Le mélange des composants peut être fait :

- Manuellement. C'est le cas principalement pour les préparations en laboratoire ou ponctuelles.
- Par des machines basse pression. Le dosage s'effectue par des pompes à engrenage. Une agitation mécanique est nécessaire.
- Par des machines haute pression. Le dosage s'effectue par des pompes à piston. Le mélange s'effectue grâce à des têtes de mélange.

Une fois le mélange effectué, différentes techniques sont utilisées pour obtenir le produit fini.

Procédé	Informations complémentaires
Coulée continue	La coulée continue est utilisée pour les mousses souples ou rigides. Le principe repose sur la coulée du mélange sur des bandes transporteuses. La montée de la mousse s'effectue alors que la courroie progresse. Pour les mousses rigides, la coulée s'effectue en général à l'intérieur de panneaux.
Coulée discontinue	La coulée discontinue est utilisée pour des polyuréthanes compacts. Le principe repose sur le passage de moules métalliques ou d'autres enveloppes sous la tête de mélange des machines haute ou basse pression. Le moule est ensuite fermé une fois rempli.
Injection	L'injection est utilisée pour des polyuréthanes compacts. Le moule à la sortie de la tête de mélange est alors fermé et verrouillé. La machine de mélange doit être une machine haute pression.
Projection	La projection est utilisée pour des polyuréthanes expansés ou compacts.
Fabrication laques et vernis	il peut s'agir de systèmes : - Mono composant. Il s'agit de prépolymères à terminaisons isocyanates généralement en solution qui réticulent sous l'action de l'humidité atmosphérique. - Bi composants. Ils sont constitués d'un prépolymère à terminaison isocyanate et d'un polyol ou d'une diamine plus ou moins complexes ; ces

composants sont en solution ; on les mélange en proportions déterminées au moment de l'application. Les charges et pigments, ainsi que les catalyseurs le cas échéant, sont incorporés dans le polyol, plus rarement dans l'isocyanate.

- Non réactif. Ce sont des polyuréthanes finis en solution.
- Aux isocyanates bloqués. Ce sont des prépolymères dont la fonction isocyanate est bloquée par un phénol. Par chauffage, le phénol est libéré, les fonctions isocyanates sont régénérées et peuvent réagir avec l'agent de réticulation choisi.

Risques chimiques

Risques spécifiques liés au polymère

[3 à 7 - 9 à 12 - 14 à 16]

Totalement polymérisés, les produits finis sont inertes. Toutefois, ils peuvent renfermer des restes de catalyseurs (voir les risques ci-dessous) et pendant quelques heures après leur fabrication certains dégagent des vapeurs d'isocyanates qui peuvent être progressivement neutralisées par la vapeur d'eau atmosphérique. Au cours de leur fabrication et de leur mise en œuvre, par contre, les polyuréthanes entraînent des risques, notamment lors du moulage, de la projection par pistolet pour enduction des moules, de la coulée, de l'application des mousses par projection et des peintures par pulvérisation, de la préparation des mélanges, etc. Ces risques sont différents suivant les postes de travail et sont liés en particulier à la dangerosité des produits de départ et des additifs.

a) Isocyanates et prépolymères.

Les isocyanates sont particulièrement dangereux. Ils sont classés sensibilisants cutané et respiratoire de catégorie 1 par le règlement CLP. Leur inhalation peut provoquer des accidents pulmonaires aigus graves et des cas d'asthme. Ils représentent le premier sensibilisant de nature chimique comme source de maladies professionnelles. Les 2,4 et 2,6-toluène diisocyanate (TDI, **FT-46**¹) et l'hexaméthylène diisocyanate (HDI, **FT-164**²) sont les plus volatils. Le diphenylméthane diisocyanate (MDI, **FT-129**³) est moins volatil mais il peut pénétrer dans les voies respiratoires sous forme de vapeurs quand il est chauffé ou sous forme de gouttelettes quand il est pulvérisé. C'est aussi souvent le cas des prépolymères qui se comportent comme des isocyanates à masses molaires plus ou moins élevées. Leur dangerosité dépend également de leur teneur en monomère libre.

¹ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_46

² http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_164

³ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_129

L'exposition aux diisocyanates intervient aussi bien lors de la préparation des mélanges que lors de l'application des produits notamment à la brosse ou au pistolet (peintures, vernis, colles, etc.) et lors des opérations de finition (ponçage, découpe de matières en polyuréthane...). Depuis le 24 août 2023, le règlement (UE) n°2020/1149 du 3 août 2020 est venu compléter l'annexe XVII du règlement (CE) n°1907/2006, dit "Reach", concernant les restrictions applicables à la mise sur le marché de produits chimiques. Il introduit une obligation de formation des utilisateurs industriels et professionnels de produits contenant des substances de la famille des diisocyanates à 0,1 % et plus en masse, c'est-à-dire de tout travailleur salarié ou travailleur indépendant qui manipule des diisocyanates tels quels, comme constituant d'autres substances ou dans des mélanges pour usage industriel et professionnel, ou qui supervise ces tâches.

b) Polyols.

Ce sont des produits stables à haut point d'ébullition donc relativement peu dangereux lorsqu'ils sont purs. Cependant, ils sont souvent livrés en mélange avec les catalyseurs parmi lesquels figurent des amines, ou avec d'autres additifs (agents d'expansion notamment) qui peuvent présenter une dangerosité propre.

c) Amines.

Les amines sont irritantes et parfois corrosives pour la peau. Certaines peuvent être sensibilisantes. Les amines aromatiques sont à l'origine de troubles sanguins et certaines sont responsables de cancers. La 4,4'-méthylènebis(2-chloroaniline) (MOCA, **FT-292**⁴) notamment est classée cancérigène de catégorie 1B par le règlement CLP et fait l'objet de restrictions d'utilisation (Annexe XIV du règlement REACH).

⁴ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_292

d) Catalyseurs.

Parmi les sels organiques d'étain, les dérivés dibutyles, le dilaurate de dibutylétain notamment, sont généralement nocifs, ils peuvent contenir de faibles quantités de dérivés de tributylétain, toxiques pour le système nerveux.

e) Agents d'expansion.

Les chlorofluorocarbones (CFC) ne sont plus utilisés à cause de leur toxicité pour l'environnement (couche d'ozone). Quand l'eau est utilisée pour libérer du CO₂ en réagissant sur les fonctions isocyanates disponibles, l'amine correspondante est formée. Ainsi l'action de l'eau sur le MDI et le TDI produit respectivement la méthylène dianiline (MDA, **FT-218**⁵), et le **diaminotoluène**⁶ classés ou suspectés d'être CMR. Le HDI est donc souvent le diisocyanate de choix pour les mousses afin d'éviter la production de diamine aromatiques toxiques lors de l'expansion de la mousse.

⁵ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_218

⁶ https://www.inrs.fr/publications/bdd/cm2020/InventaireCMRAG.html?refINRS=ICMR_SUBSTANCE_267

f) Solvants.

Ils interviennent à des quantités relativement importantes et s'évaporent d'autant plus facilement que beaucoup d'opérations sont réalisées à chaud. Le tétrahydrofurane (**FT-42**⁷) est un irritant des voies respiratoires et des muqueuses. Le sulfate de diméthyle (**FT-78**⁸) est particulièrement toxique par inhalation. Il est classé cancérigène de catégorie 2 par le règlement CLP.

⁷ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_42

⁸ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_78

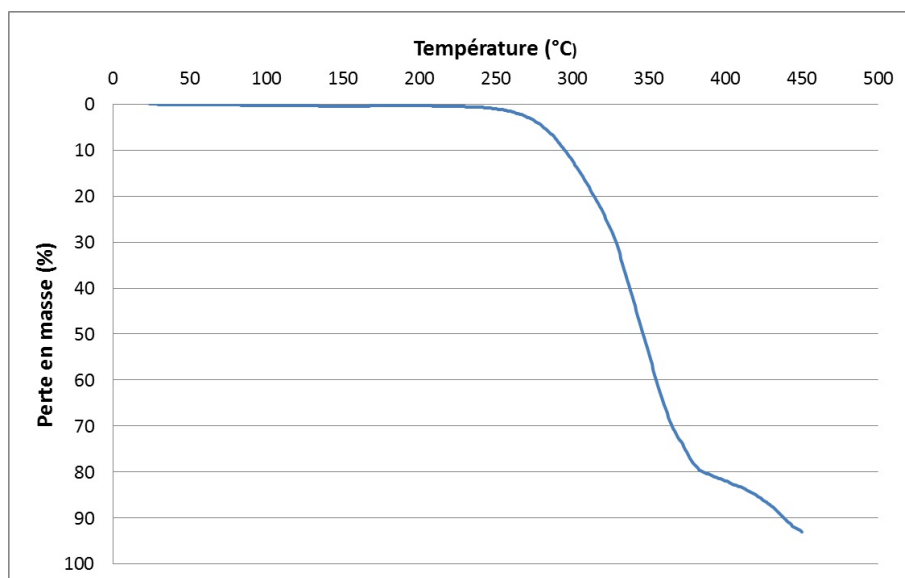
Dégradation thermique : résultats expérimentaux

Protocole de dégradation thermique⁹

⁹ http://www.inrs.fr/dms/plastiques/DocumentCompagnonPlastiques/PLASTIQUES_DocCompagnon_6-1/Protocole%20DgtTh%20avril%202019.pdf

Thermogramme

Le polyuréthane étudié ici est un thermoplastique.



Le polymère se dégrade à partir de 250 °C.

A 450 °C, il est dégradé à 92 %.

Tableau des produits de dégradation thermique

Famille	250 °C	350 °C	450 °C	Lien Fiche Toxicologique	Lien Méthode METROPOL
Aldéhydes	Butoxybutanol, Butanol, Propanol, Butanediol, Tétrahydrofuranol	Butoxybutanol, Heptanol, Propanol, Butanol, Butanediol	Formaldéhyde (2,2%), Acéaldéhyde (0,8%), Propanal (1,1%), Butanal	FT-7 FT-120	M-4, M-66
Aldéhydes aromatiques	Butyrolactone, Diméthylhydroxyhexanone	Butyrolactone, Diméthylhydroxyhexanone	Benzaldéhyde (0,8%)		
Alcools	Acide butanoïque		Butoxybutanol, Heptanol, Propanol, Butanol, Butanediol	FT-80 FT-211	M-83, M-81
Cétones	Monoacrylate de 1,4-butanediol	Monoacrylate de 1,4-butanediol	Acétone, Butyrolactone, Diméthylhydroxyhexanone	FT-3 FT-247	M-37, M-192 M-142
Acides	Furane, Tetrahydrofurane, 2,3-Dihydrofurane	Furane, Tetrahydrofurane, 2,3-Dihydrofurane	Acide butanoïque		
Esters			Monoacrylate de 1,4-butanediol		
Hydrocarbures aromatiques			Benzène (<0,1%), Toluène(<0,1%), Styrene (<0,1%)	FT-49, FT-74, FT-2, FT-266	M-243, M-237, M-40 M-240, M-41, M-256, M-239, M-266
Hydrocarbures saturés			Butane		
Autres			Furane, Tetrahydrofurane, 2,3-Dihydrofurane	FT-42	M-44

Produits de dégradation décrits dans la bibliographie

a) Aux températures de mise en œuvre (jusqu'à 250 °C environ)

L'action de la chaleur augmente les risques de volatilisation des produits de départ (isocyanates monomères, pré-polymères...) et des autres réactifs utilisés lors de la fabrication ou encore présents au cours de la transformation.

En outre, il a été constaté pour des mousses ne contenant pas de composés de départ résiduels, une possibilité de dépolymérisation, parfois dès 200 °C, avec formation d'isocyanates et libération d'amines et de diols.

On peut également observer pour certains polyuréthanes, à partir de 180-200°C, une libération de traces d'acide cyanhydrique (FT-4¹⁰), de nitriles aliphatiques, d'amines aromatiques et de monoxyde de carbone (FT-47¹¹).

¹⁰ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_4

¹¹ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_47

Certains modes de transformation tel que la découpe au fil chaud peuvent accélérer cette décomposition.

Dans certains cas où les polyisocyanates sont remplacés par des phényluréthanes (vernis au four livrés prêts à l'emploi), du phénol (FT-15¹²), produit corrosif toxique et mutagène, peut se libérer.

¹² http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_15

b) En cas de pyrolyse ou de combustion

Les principaux produits de décomposition sont le dioxyde de carbone (FT-238¹³), le monoxyde de carbone, des nitriles (acétonitrile (FT-104¹⁴), benzonitrile, acrylonitrile (FT-105¹⁵)) et l'acide cyanhydrique (FT-4¹⁶). La dégradation s'accompagne également de la production de fumées composées de diisocyanates, de leurs dimères ou oligomères et de molécules possédant des terminaisons isocyanates. Si la résine contient des retardateurs de flamme ou des polyols halogénés ou phosphorés, des acides corrosifs chlorhydrique (FT-13¹⁷) ou bromhydrique (FT-311¹⁸) notamment, ou des produits phosphorés peuvent se dégager lors de la pyrolyse ou de la combustion.

¹³ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_238

¹⁴ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_104

¹⁵ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_105

¹⁶ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_4

¹⁷ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_13

¹⁸ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_311

Risques en cas d'incendie / explosion

[8 - 13]

Combustible _____ oui

Pouvoir calorifique (Kcal/Kg) _____ 10000

Descriptif :

Les polyuréthanes compacts sont combustibles mais propagent mal la flamme. Par contre, les produits alvéolaires (mousse) sont facilement inflammables. Leur pouvoir calorifique est élevé. Leur combustion est assez vive et provoque une forte élévation de température. Certaines qualités ignifugées s'enflamment moins facilement mais brûlent aussi rapidement que les mousses non traitées ; les mousses à base d'isocyanurates sont également moins inflammables. La réaction de polymérisation conduisant à la fabrication des polyuréthanes est exothermique et peut se poursuivre plusieurs heures après le mélange. Par conséquent, une attention particulière doit être portée aux blocs de mousse épais qui sont susceptibles de s'enflammer spontanément pendant quelques heures après leur fabrication, notamment s'ils sont empilés aussitôt.

Risques associés aux additifs

Composé phosphoré :

Nocifs et irritants pour la peau et les muqueuses.

Oxyde d'antimoine :

Le trioxyde de diantimoine est classé comme cancérigène de catégorie 2 par le règlement CLP. Il est principalement absorbé par voie pulmonaire et, très faiblement, par voie digestive. Il est largement distribué dans l'organisme puis lentement éliminé, essentiellement dans les selles et plus faiblement dans l'urine. Chez l'homme, il existe un passage transplacentaire et dans le lait maternel.

FT-198

Kaolin calciné :

Le kaolin est susceptible de contenir des quantités variables de silice cristalline, pouvant provoquer la silicose et jouant également un rôle certain dans le développement de cancers pulmonaires.

Bibliographie générale

1 | -BERTHIER J-C. *Polyuréthanes PUR*, **Technique de l'ingénieur**¹⁹, publier le 10 janvier 2009, ref :AM3425V2.

¹⁹ <https://www.techniques-ingenieur.fr/res/pdf/encyclopedia/42146210-am3425.pdf> www.techniques-ingenieur.fr.

2 | TROTIGNON JP, VERDU J, DOBRACZYNSKI A, PIPERAUD M. *Matières plastiques. Structures propriétés, mise en oeuvre, normalisation*. Nathan 2 éd., 2006. 231 p.

- 3 | Encyclopédie de sécurité et de santé au travail. Librairie du BIT, 2000. mult. p.
- 4 | Matières plastiques. Polyuréthanes. Cahiers de médecine interprofessionnelle. 1983, vol. 23, n° 91, pp. 9
- 5 | RAISON-PEYRON N. - Le diagnostic des eczémas professionnels. Revue française d'allergologie et d'immunologie clinique. 2006, vol. 46, n° 1 (suppl.), pp. S45-S50
- 6 | HARRIS RL, BINGHAM E, CORHSEN B, POWELL CH. - Patty's industrial hygiene and toxicology. CD-ROM. John Wiley and Sons, 5e édition, 2005. mult. p.
- 7 | FOUSSEREAU J, CAVELIER C. - Les dermatites de contact par irritation et par allergie aux constituants de matières plastiques. Documents pour le médecin du travail. 1992, vol. 2e trim., n° 50, pp. 261-291
- 8 | Comportement au feu des matières plastiques. Face au risque. 1988, 241, mars, pp. 33-34.
- 9 | ARFI C, C. R-L, RENACCO E, PASTOR J. - Gaseous toxic emission from plastic materials during their thermal decomposition. Extrait de : Geosciences and water resources : environmental data modeling. 1997, pp. 125-135.
- 10 | KRZYMIEN ME. - Analysis of the effluents from polyurethane foam heated at 80°C. American Industrial Hygiene Association Journal. 1987, vol. 48, n° 1, pp. 67-72
- 11 | CONSO F. - *Cancers de la vessie d'origine professionnelle*. Revue du praticien. 2004, vol.54, n°15, pp. 1665-1670.
- 12 | AZIZ HM, SAAD A. - Cardiorespiratory effects of occupational exposure to polyurethane thermal degradation products. 2005, vol. 11, n° 3, pp. 169-177
- 13 | HILADO CJ. - Flammability handbook for plastics. Westport (CO), Technomic Publishing Company, 1982. 191 p.
- 14 | Dermatoses professionnelles chez les peintres, Documents pour le Médecin du Travail, n°115, 3ème trimestre 2008, P413-426
- 15 | Affections respiratoires professionnelles allergiques dans le secteur des plastiques, Documents pour le Médecin du Travail n°118, 2ème trimestre 2009, P 235-251
- 16 | Produits de dégradation thermique des matières plastiques. INRS, ND2097, Hygiène et sécurité du travail - n°174, 1er trimestre 1999.

Historique

Version	Date	Modification(s) faisant l'objet de la nouvelle version
Polyuréthane V01	Mars 2024	Création