

# Les polymères se réinventent sans cesse Quel avenir pour les plastiques?

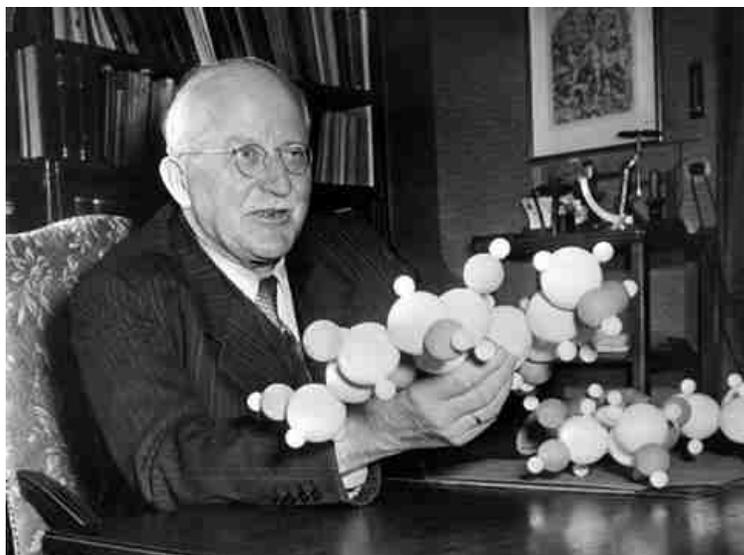
*Jean-François GERARD*

*Ingénierie des Matériaux Polymères – UMR CNRS 5223*

[jean-francois.gerard@insa-lyon.fr](mailto:jean-francois.gerard@insa-lyon.fr)



# 2020-21 / 100 ANS POUR LES POLYMERES – 50 ANS POUR LE GFP !



Staudinger 1920  
Notion de 'macromolécule'

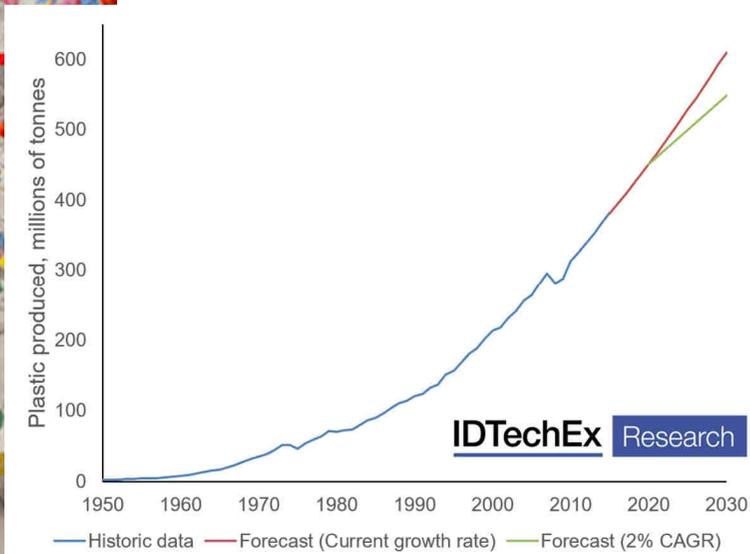
2020-2021  
Une année 'polymère'  
50<sup>ème</sup> anniversaire du GFP  
(Groupement Français  
d'Etudes & d'Applications des  
Polymères)



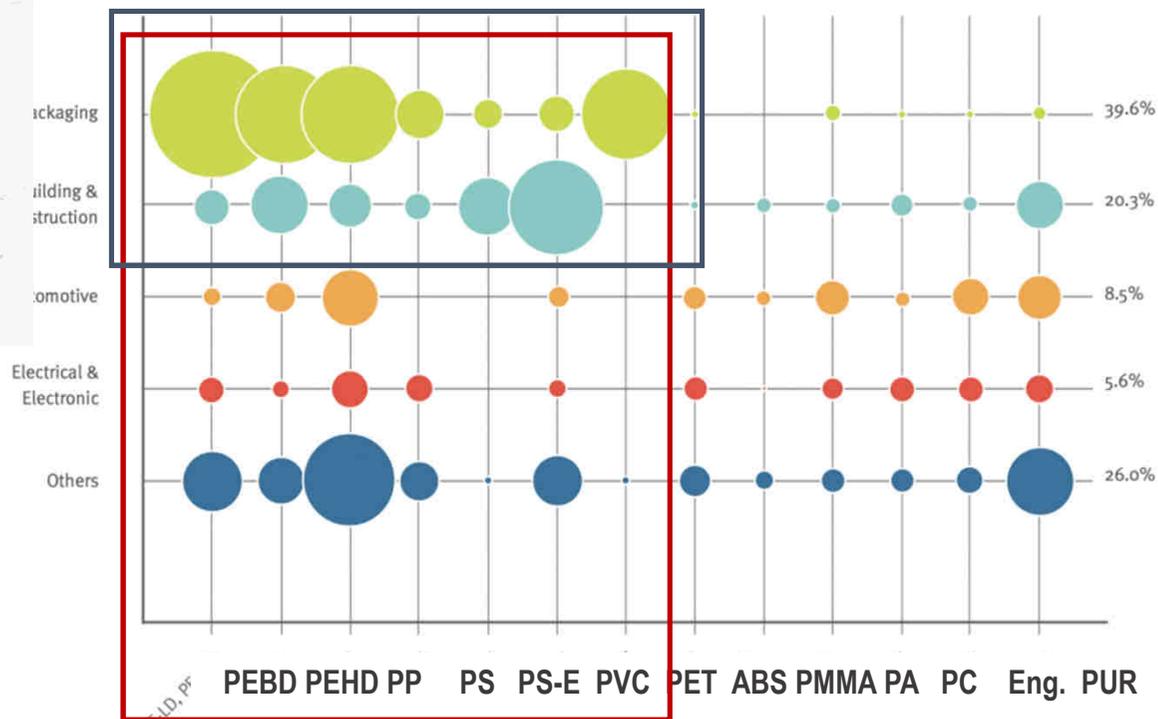
En France, dans les années 60  
MM. Champetier et C. Sadron



# ECONOMIE & PLACE DES POLYMERES



Le packaging, la construction et l'automobile les trois principaux marchés des polymères



European plastics demand\* by segment and polymer type 2013  
 Source: PlasticsEurope (PEMRG) / Consultic / ECEBD  
 \* EU-27+NO/CH

# ECONOMIE CIRCULAIRE & POLYMERES

L'avenir des polymères ... s'inscrire plus encore dans une démarche d'économie circulaire

Préserver et restaurer le capital naturel en contrôlant les stocks de ressources limitées et en équilibrant

## Principe 1

Leviers ReSOLVE : Régénérer, Dématérialiser, Echanger

Leviers ReSOLVE : Régénérer, Dématérialiser, Echanger



Régénérer    Matériaux de substitution    Dématérialiser    Restaurer

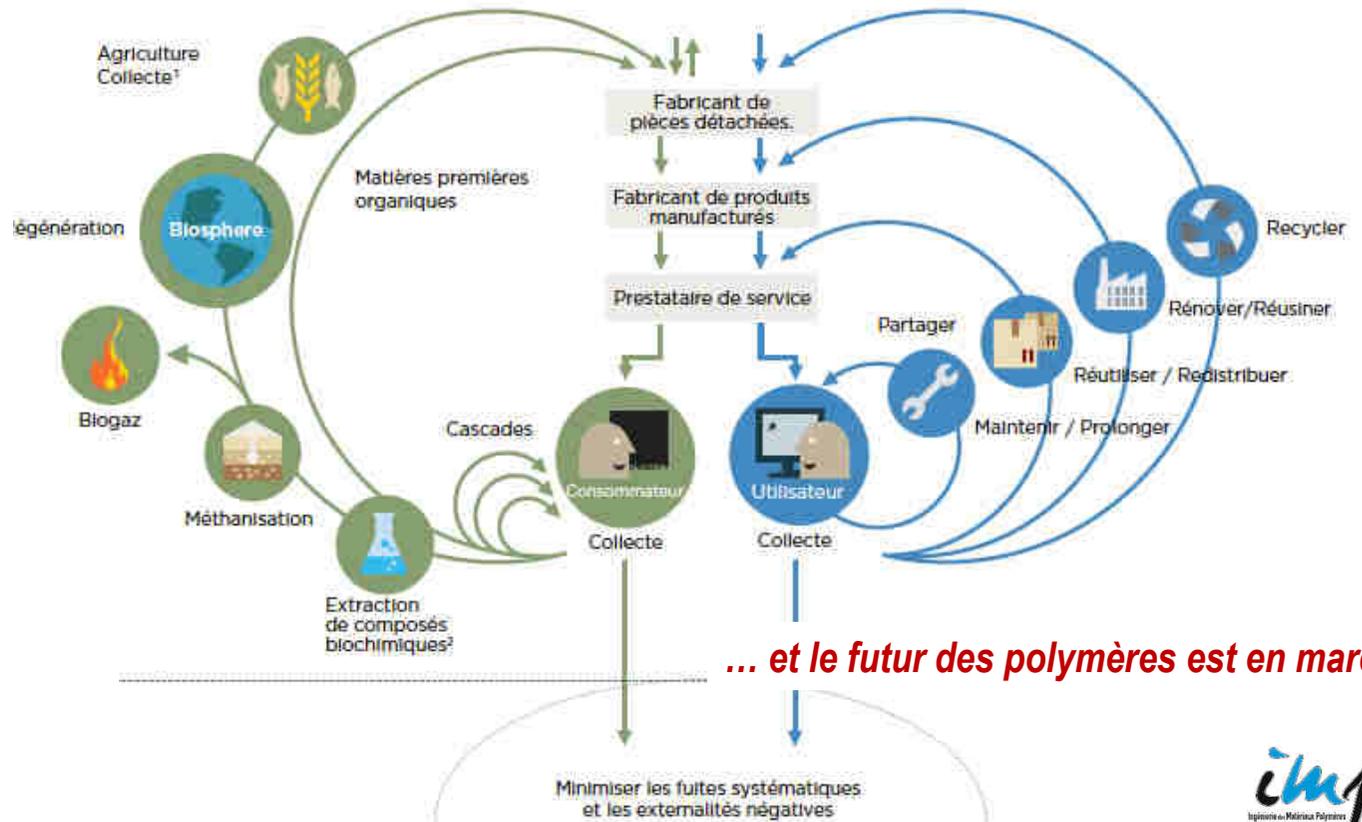
Gestion des flux renouvelables

Gestion des stocks

## Principe 2

Optimiser le rendement des ressources en favorisant la circulation des produits, des composants et des matériaux à leur niveau de fonctionnalité maximal à tout moment au cours des cycles techniques et biologiques

Levier ReSOLVE : Régénérer, Partager, Optimiser, Cycler



... et le futur des polymères est en marche ...

Favoriser l'efficacité du système en décelant et en éliminant les externalités négatives

Tous les leviers ReSOLVE

# ECONOMIE CIRCULAIRE & POLYMERES

## Et pour les polymères ?...

### **Pouvoir être ré-utilisé**

- . sous sa forme initiale
- . sous d'autres formes pour d'autres usages (avec l'empreinte la plus faible)

### **Etre capable de s'auto-réparer**

- . pouvoir se réparer sous un stimulus externe
- . savoir s'auto-réparer

### **Reconcevoir des polymères**

- . à base de ressources renouvelables
- . intégrant les étapes de fin de vie
- . Intégrant leur analyse du cycle de vie

### **Repenser leurs procédés de formulation et mise en forme**

- . économes en énergie et matières (sans solvants)
- . assemblage
- . permettant agilité/personnalisation

### **Répondre spécifiquement à un usage**

- . intégrer une multifonctionnalité
- . répondre à des stimuli externes

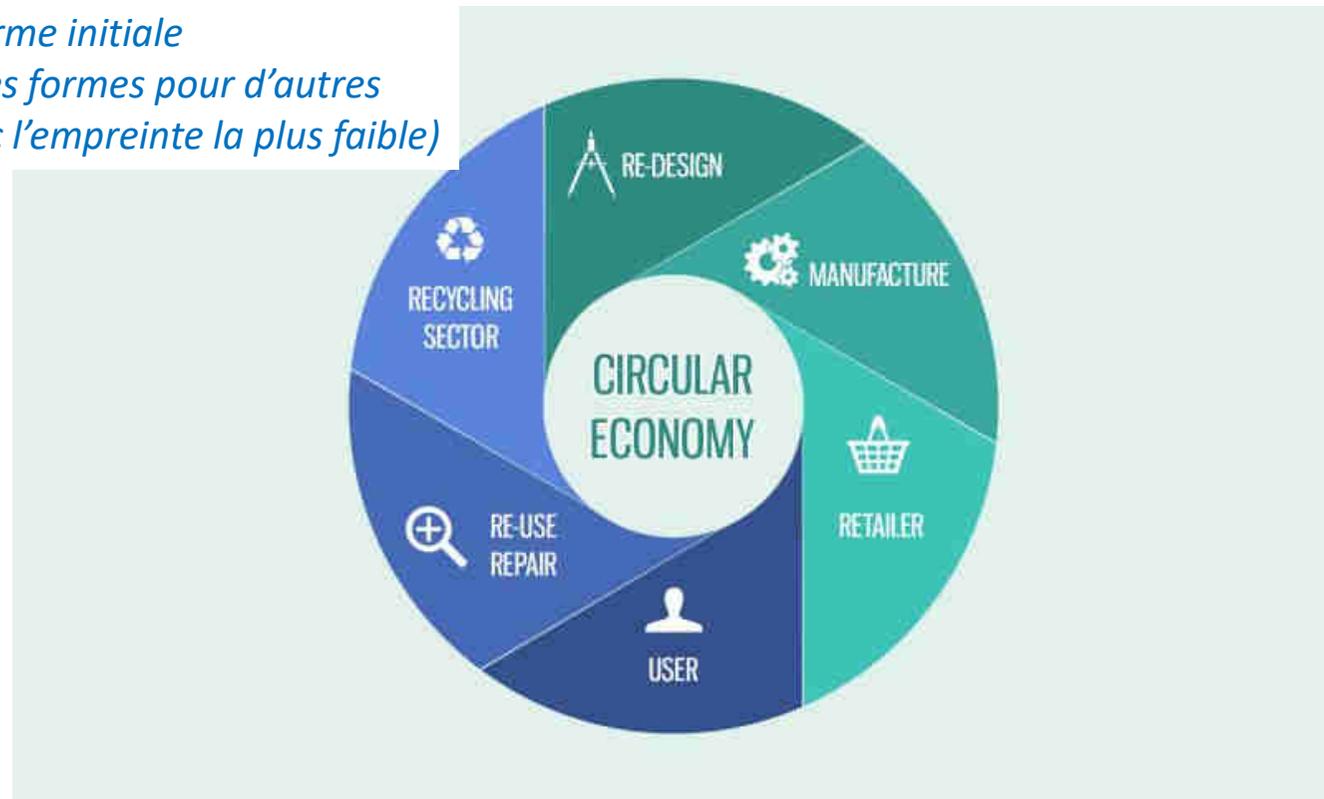


# ECONOMIE CIRCULAIRE & POLYMERES



## ***Pouvoir être ré-utilisés***

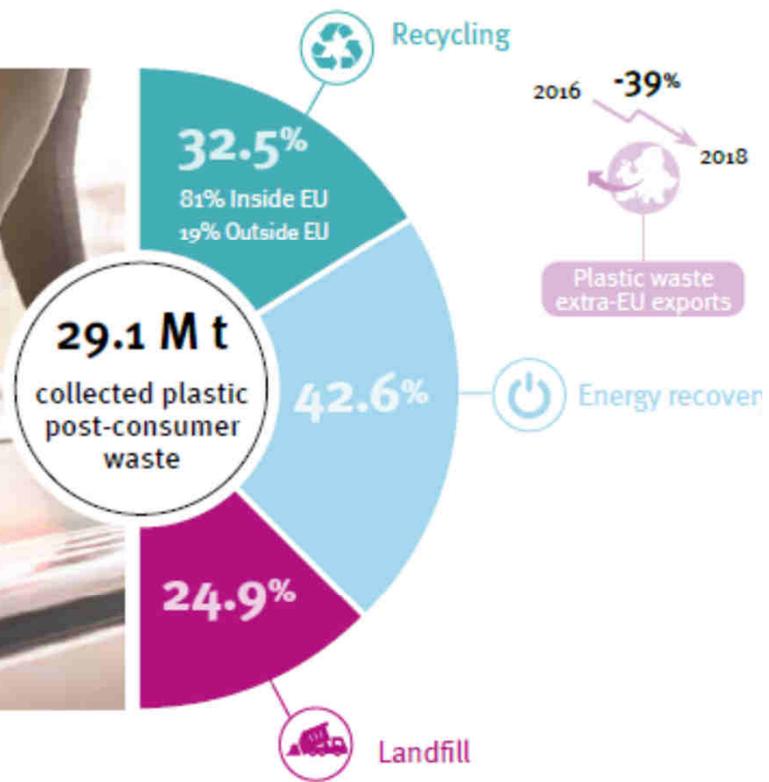
- . sous leur forme initiale*
- . sous d'autres formes pour d'autres usages (avec l'empreinte la plus faible)*



# DEVENIR DES POLYMERES - RECYCLAGE

Quelle situation actuelle pour le recyclage des polymères ?

Part méthodes de recyclage /pays EU (2018)

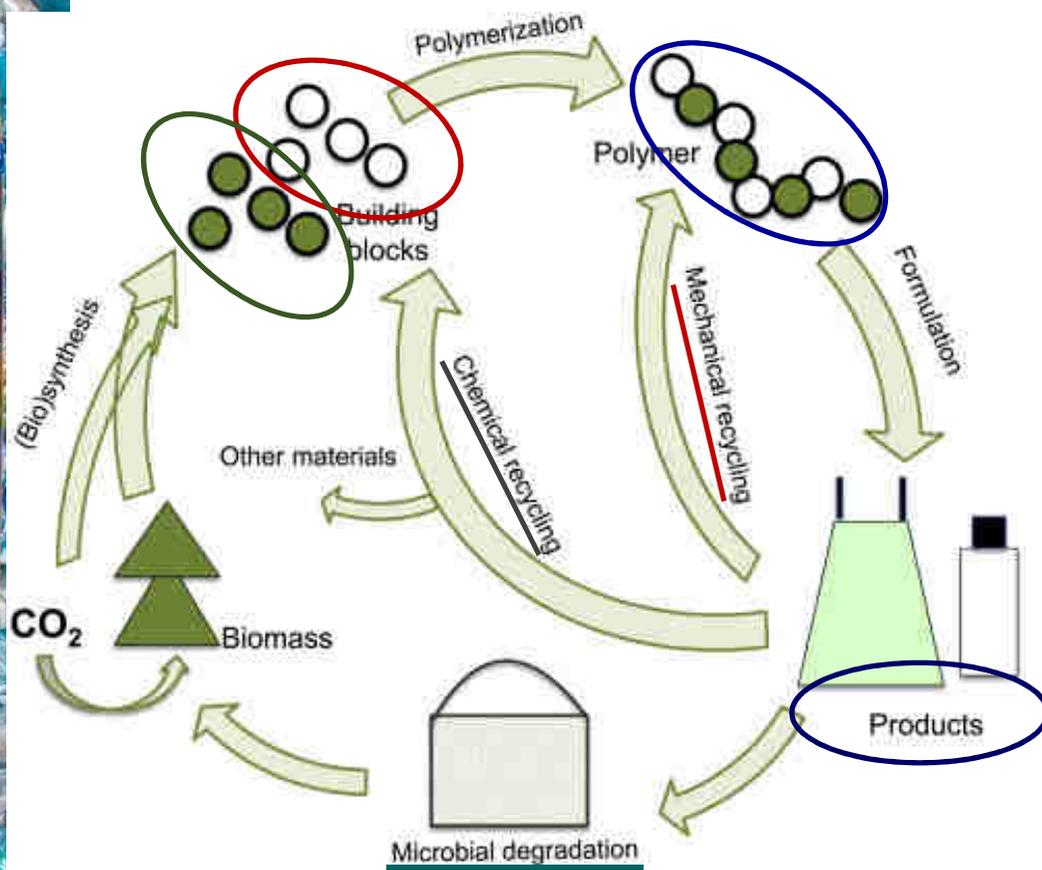


SOURCE: Convensio Market & Strategy GmbH

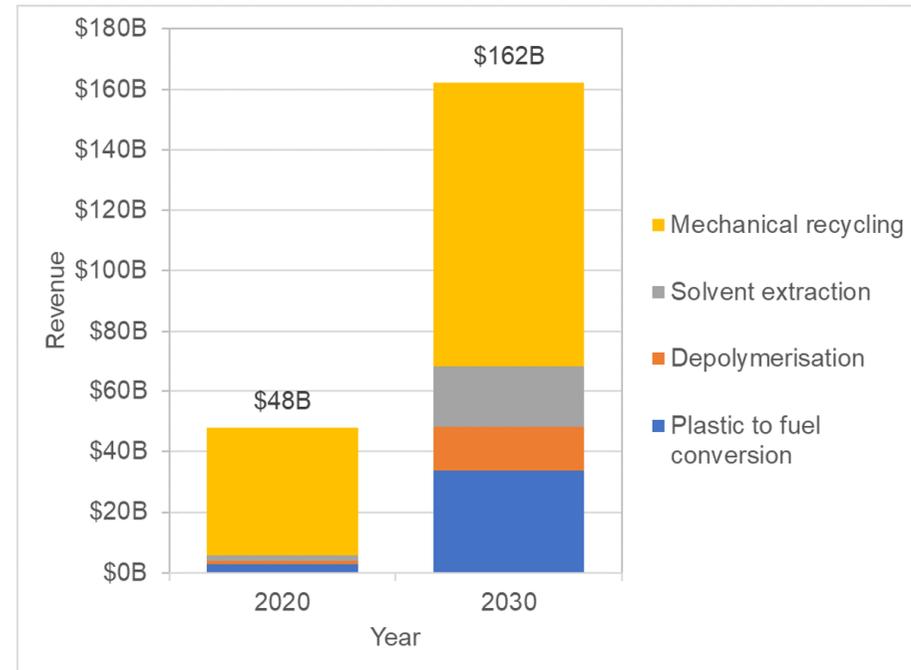


# DEVENIR DES POLYMERES - RECYCLAGE

Quelle situation actuelle et quelles voies offertes pour le recyclage des polymères ?



Trends in Biotechnology



# DEVENIR DES POLYMERES - RECYCLAGE

## Circularité: L'exemple du poly(éthylène téréphtalate) ...

Collecte bouteilles usagées



*eau / traitement eaux*



Paillettes - Séchage

Soufflage bouteilles  
'blow-molding'



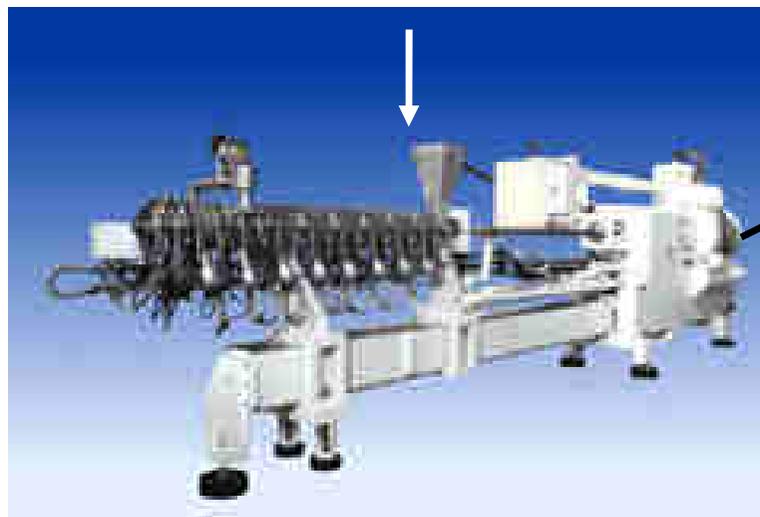
Injection  
pré-formes

SSP

Solid State Polymerization  
*énergie / extraits*

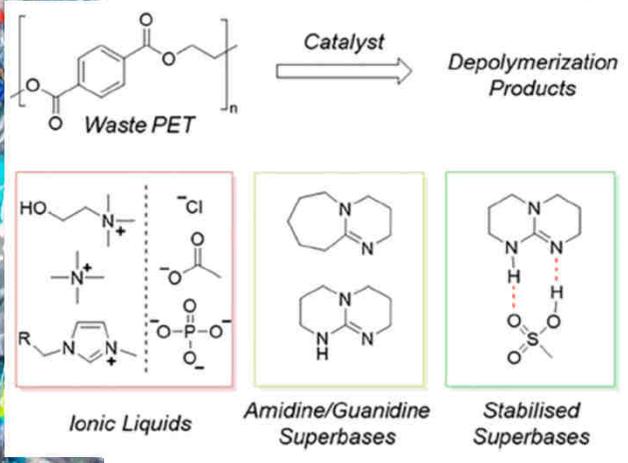
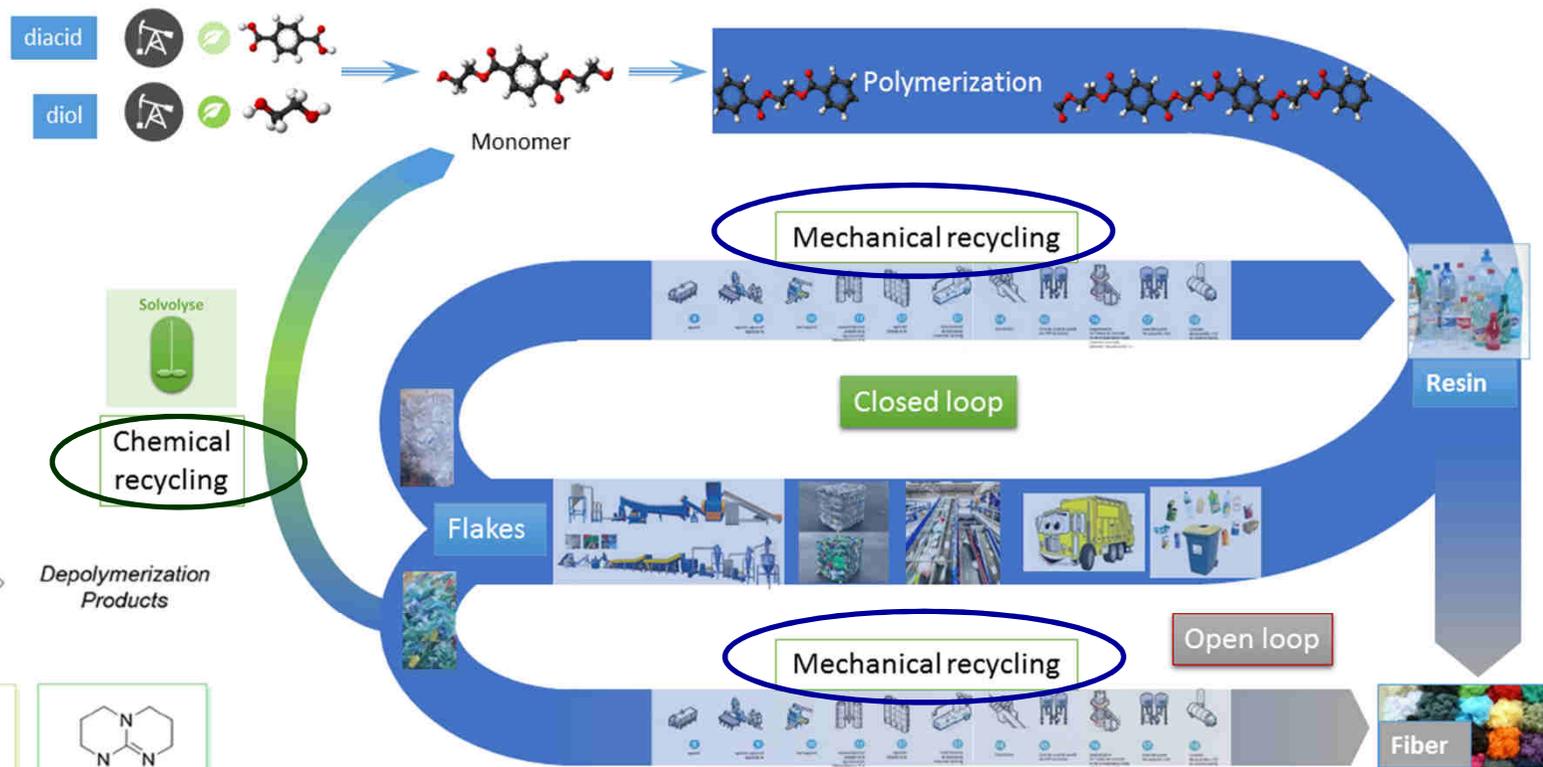
Extrusion  
Filtration fondu

*énergie / sans solvant*



# DEVENIR DES POLYMERES - RECYCLAGE

Revenir aux composés initiaux ou d'intérêt en servant des liaisons 'maillons faibles'  
Cas du PET (liaisons ester)



**Dé-polymérisation enzymatique  
→ Présentation CARBIOS**



# DEVENIR DES POLYMERES - RECYCLAGE

Dépolymérisation des polyoléfines: une nécessité pour les ré-intégrer dans leurs applications usuelles ... mais quelle pertinence industrielle / énergétique ?

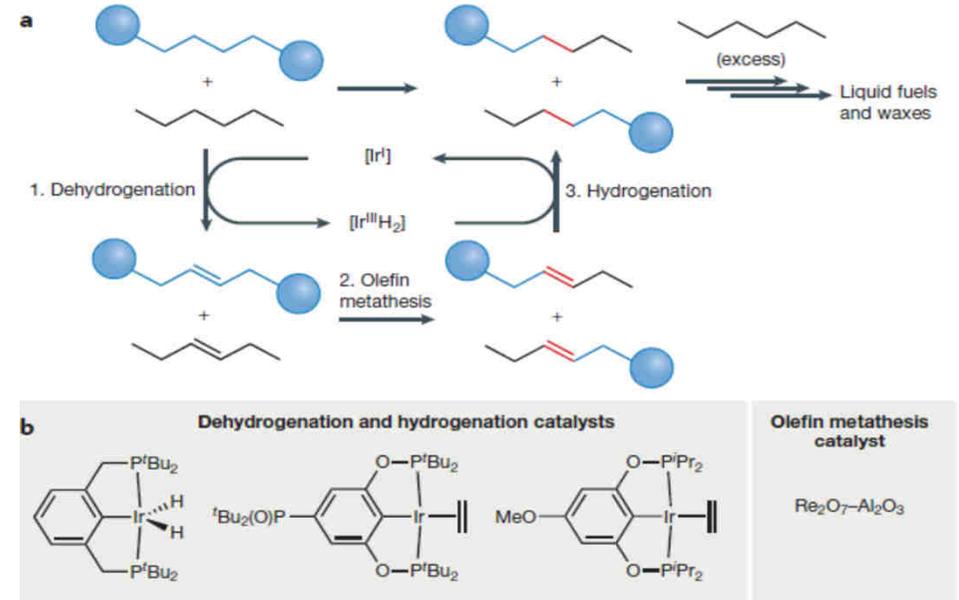
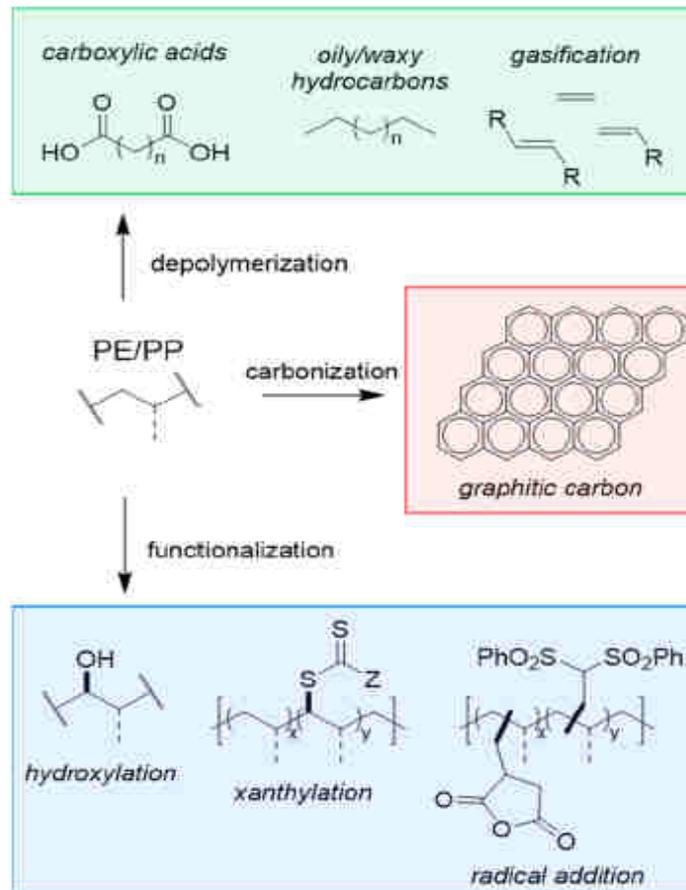
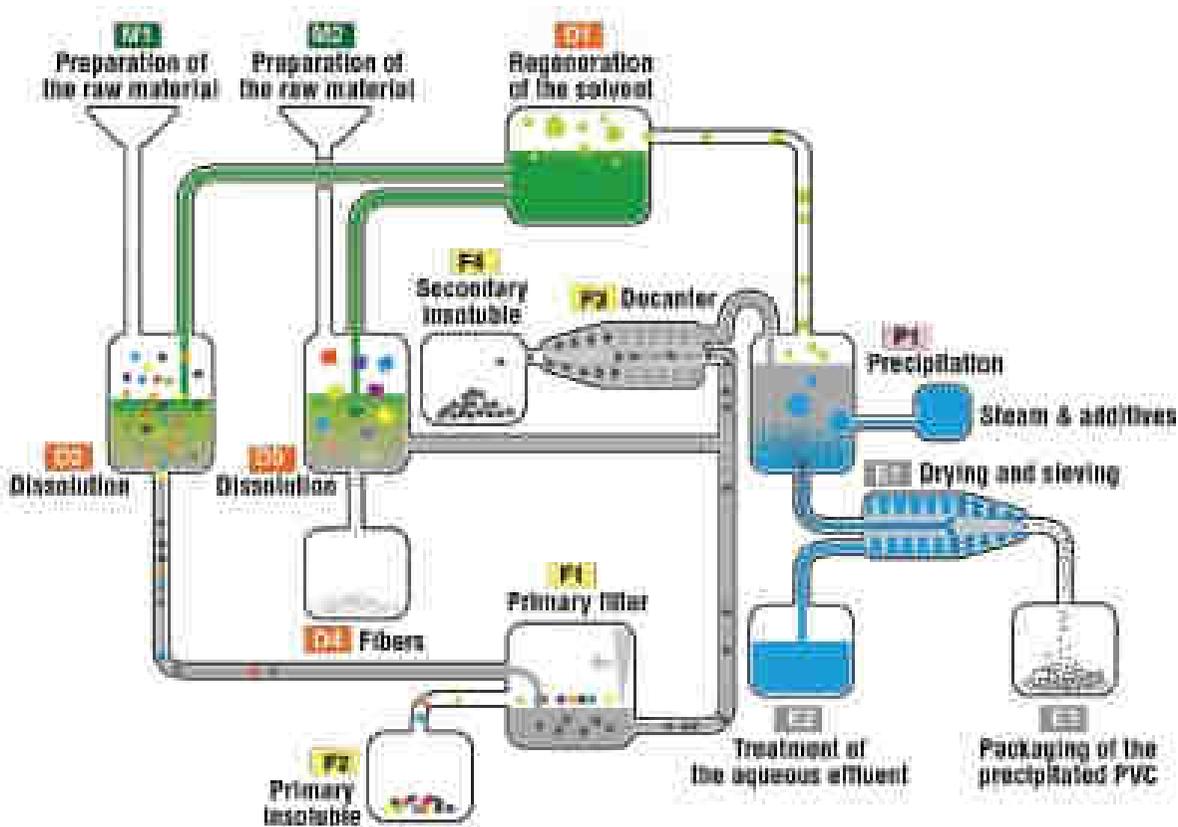


Figure 3 | **Depolymerization of polyethylene.** In the presence of short-chain alkanes, such as *n*-hexane, depolymerization of polyethylene occurs through dehydrogenation, olefin metathesis and hydrogenation. The overall result of these three reactions is cross-olefin metathesis. **a** | Dehydrogenation of polyethylene and *n*-hexane affords a long-chain olefin and hexene. Cross-olefin metathesis results in the scission of the polyethylene chain into shorter chains, which are hydrogenated to give back saturated hydrocarbons. Multiple cycles of the reaction sequence result in the conversion of polyethylene to short alkanes appropriate for use as transportation oil<sup>14</sup>. **b** | The iridium pincer complexes catalyse both the dehydrogenation and hydrogenation steps. Olefin metathesis is carried out by the mixed oxide catalyst  $Re_2O_7-Al_2O_3$ .

# DEVENIR DES POLYMERES - RECYCLAGE

Plus simplement, le recyclage par solubilisation pour des polymères de grande diffusion (PVC, PS, E-PS)



Vinyloop / Advanced Polymer Recycling - Chemical Engineering (2014)

**POLY VINYL CHLORIDE**  
(a carcinogen) outgasses from PVC products

**Additives in PVC products:**

- **Phthalates** (can cause cancer, kidney and liver damage, sperm damage and genital defects)
- **Lead** (damages brain and nervous system, causes developmental disabilities)
- **Organotins** (suppress immunity and disrupt endocrine system)
- **Cadmium** (potential neurotoxin, can cause cancer)

Vinyloop / Advanced Polymer Recycling  
Chemical Engineering (2014)

# ECONOMIE CIRCULAIRE & POLYMERES

Et pour les polymères ?...

## *Reconcevoir des polymères*

- . intégrant les étapes de fin de vie*
- . à base de ressources renouvelables*
- . Intégrant leur analyse du cycle de vie*

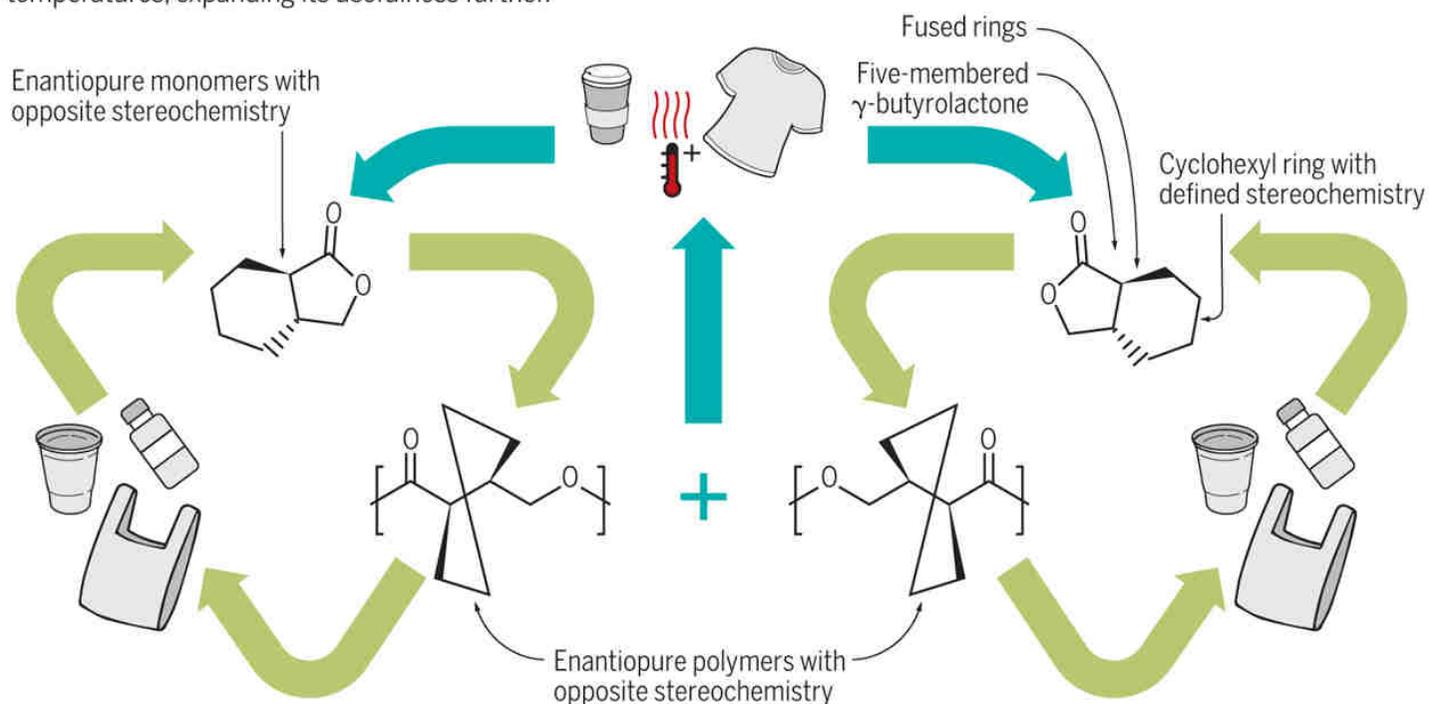


# DEVENIR DES POLYMERES – RECYCLABILITE

## Repenser leur architecture moléculaire pour anticiper leur recyclage

### Repeatedly recyclable polymers

Zhu *et al.* report production of a plastic that can be recycled repeatedly through chemical methods without loss of function. Blending of the two enantiopure polymers yields a plastic that can withstand higher temperatures, expanding its usefulness further.



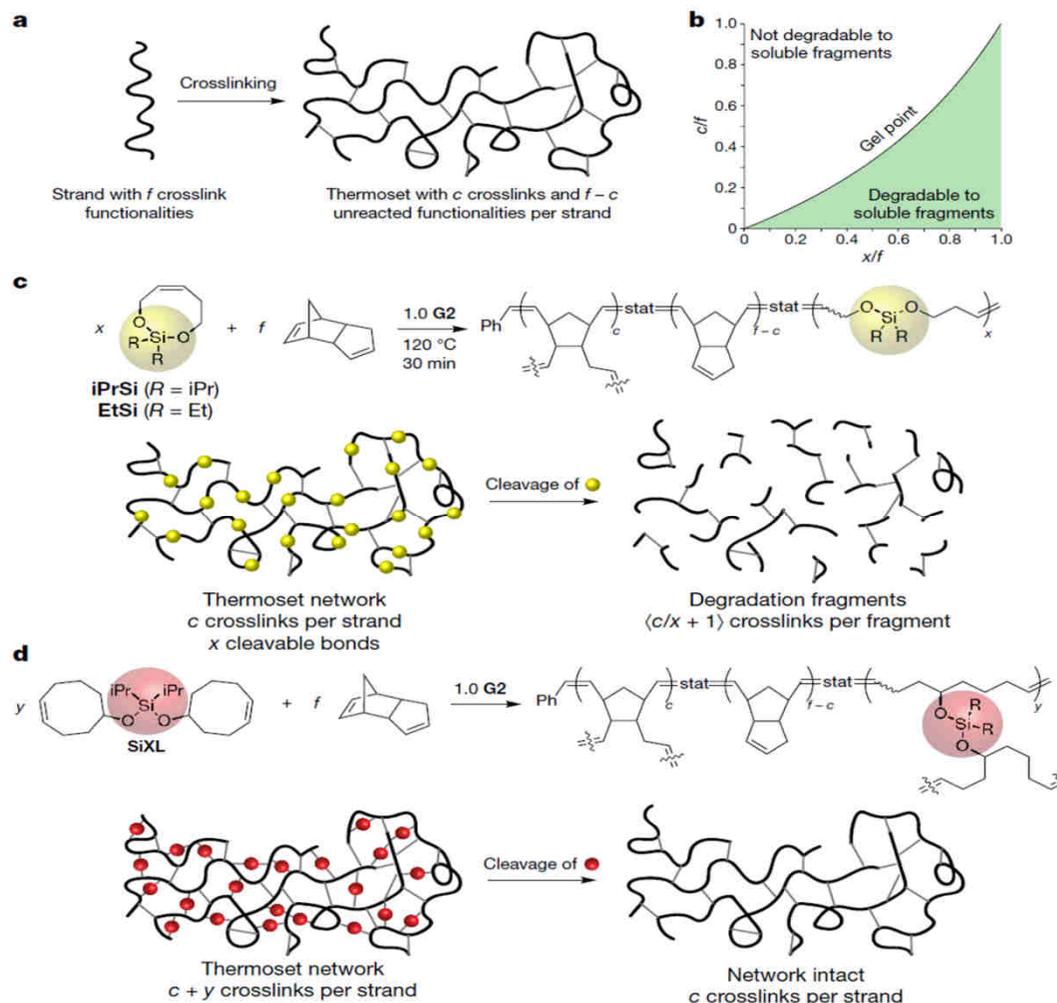
H. Sardon et al., Science (2018)

# DEVENIR DES POLYMERES – RECYCLABILITE

## Repenser leur architecture moléculaire en intégrant des liaisons clivables

### Conception de polymères aux liaisons réversibles / clivables ( $T^\circ$ , échanges, etc)

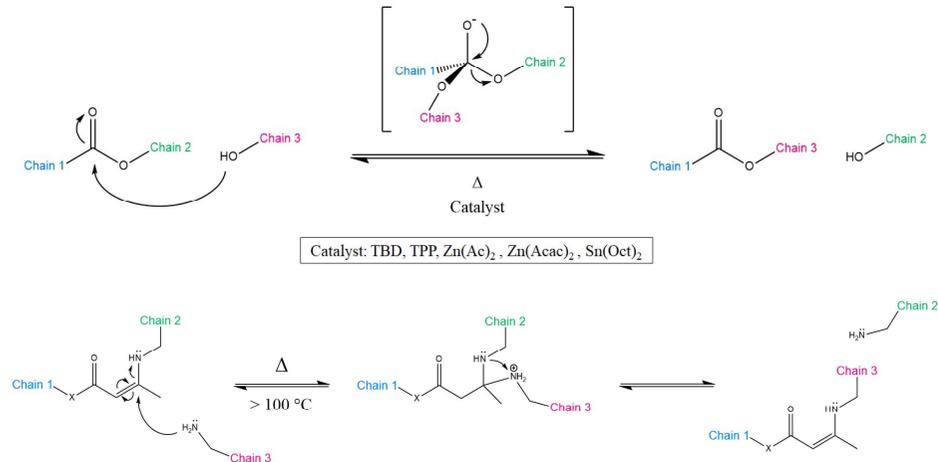
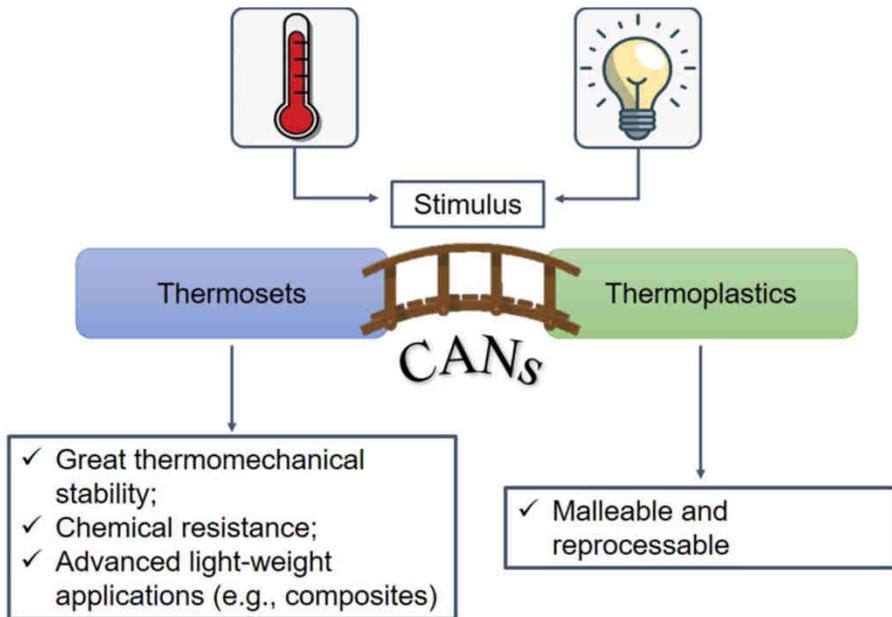
- Nombreuses chimies de polymères proposées
- Retour à espèces ré-utilisables pour préparation mêmes ou différents polymères
- Remise en forme après usage





# DEVENIR DES POLYMERES – RECYCLABILITE

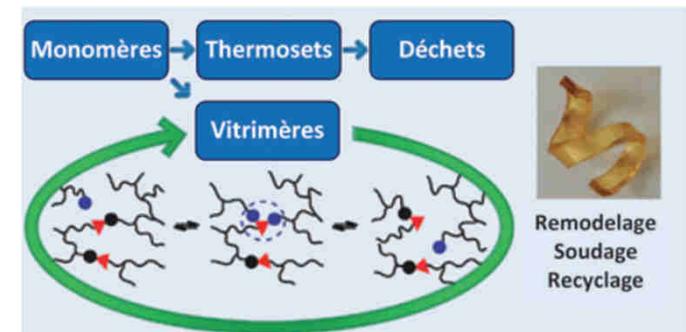
Repenser la distinction thermodurcissables-thermoplastiques  
Des polymères thermodurcissables re-processables



W. Dimesse et al., Chem. Sci. (2016)

**Conception de polymères aux liaisons réversibles / clivables (T°, échanges, etc)**

Effacer la frontière entre polymères thermoplastiques et thermodurcissables (vitrimères)

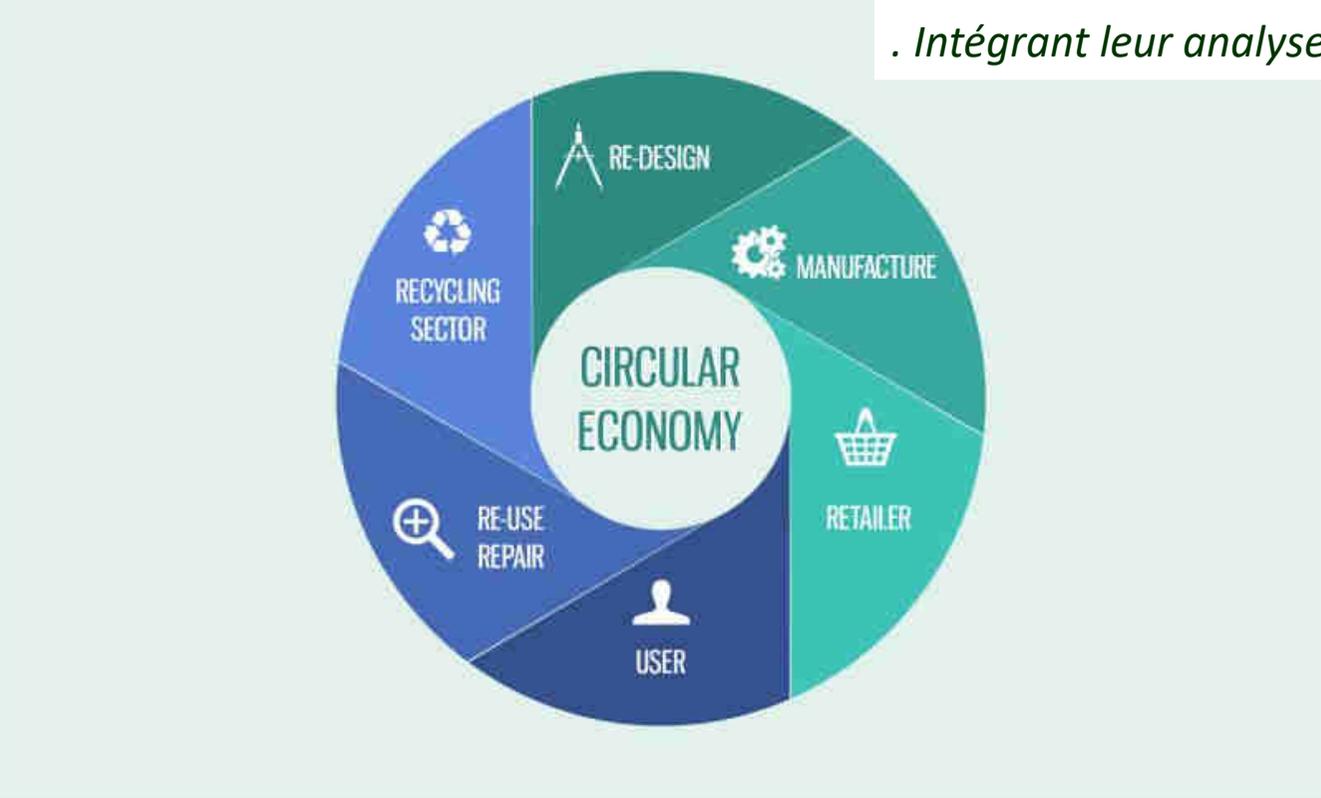


# ECONOMIE CIRCULAIRE & POLYMERES

Et pour les polymères ?...

## **Reconcevoir des polymères**

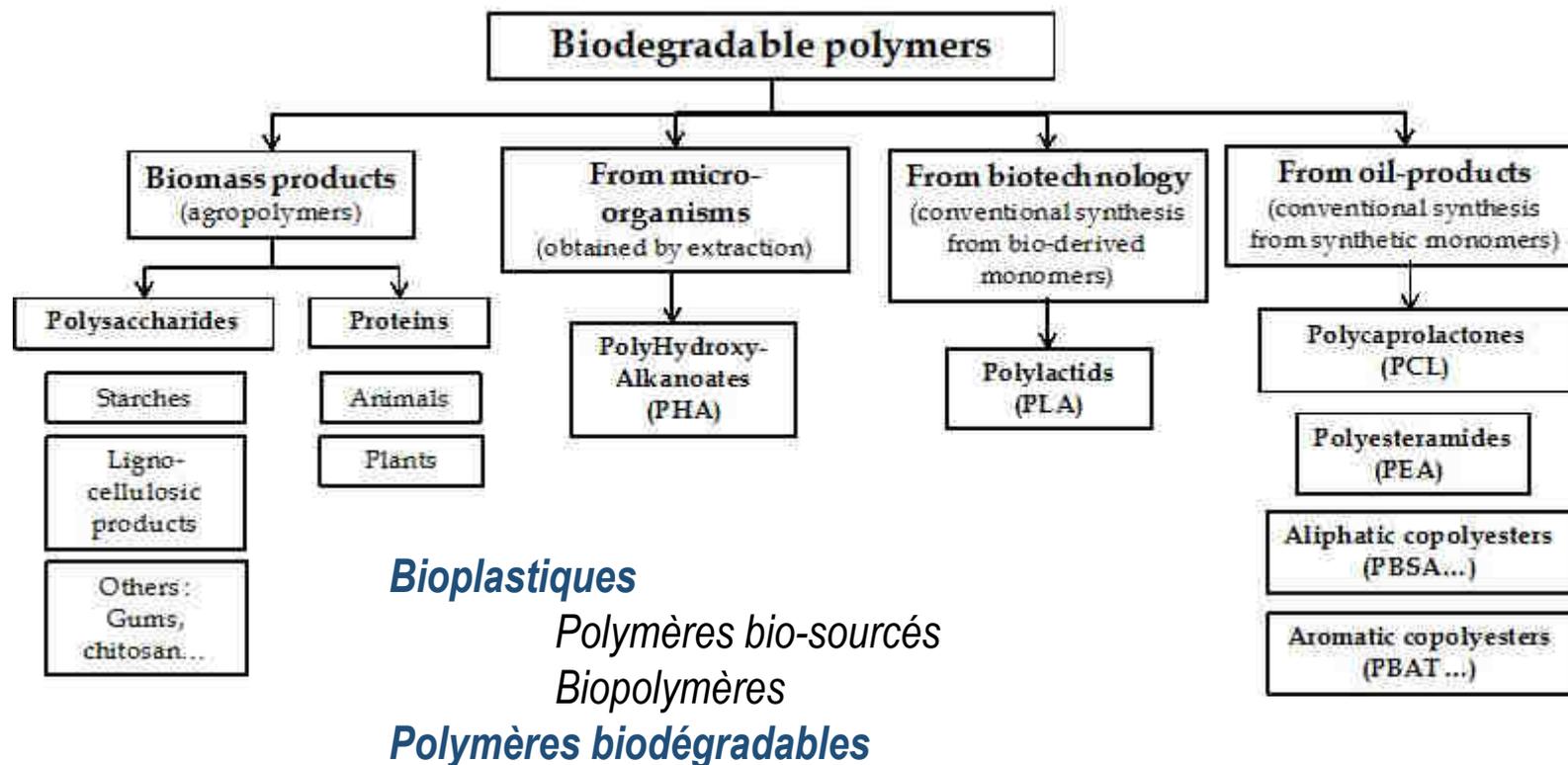
- . intégrant les étapes de fin de vie
- . à base de ressources renouvelables
- . Intégrant leur analyse du cycle de vie





# DEVENIR DES POLYMERES – POLYMERES BIODEGRADABLES

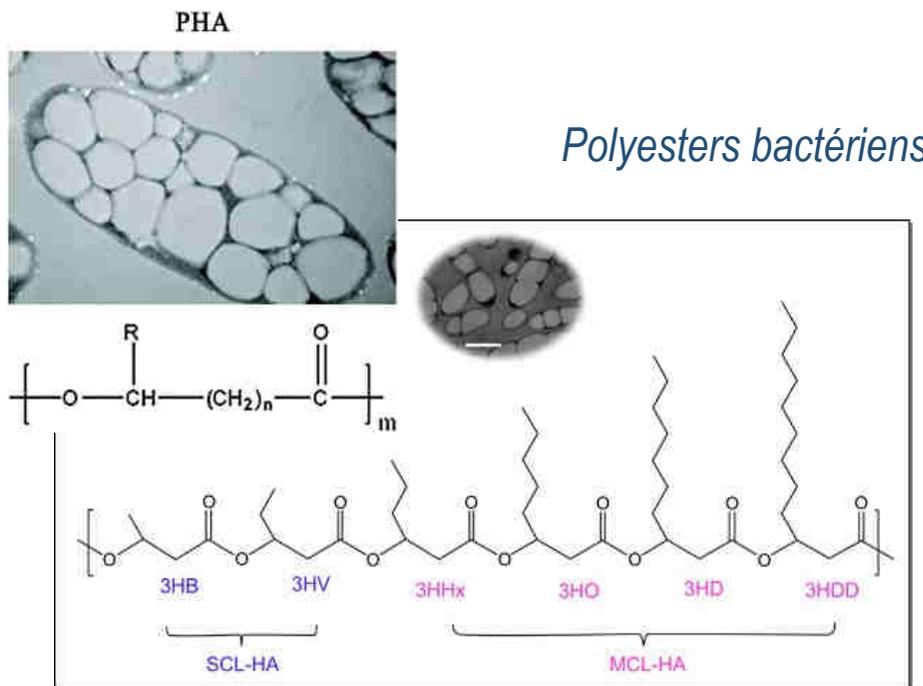
La capacité de biodégradation comme une fin de vie possible des polymères



**Biodégradabilité = chimie → Conditions requises !**

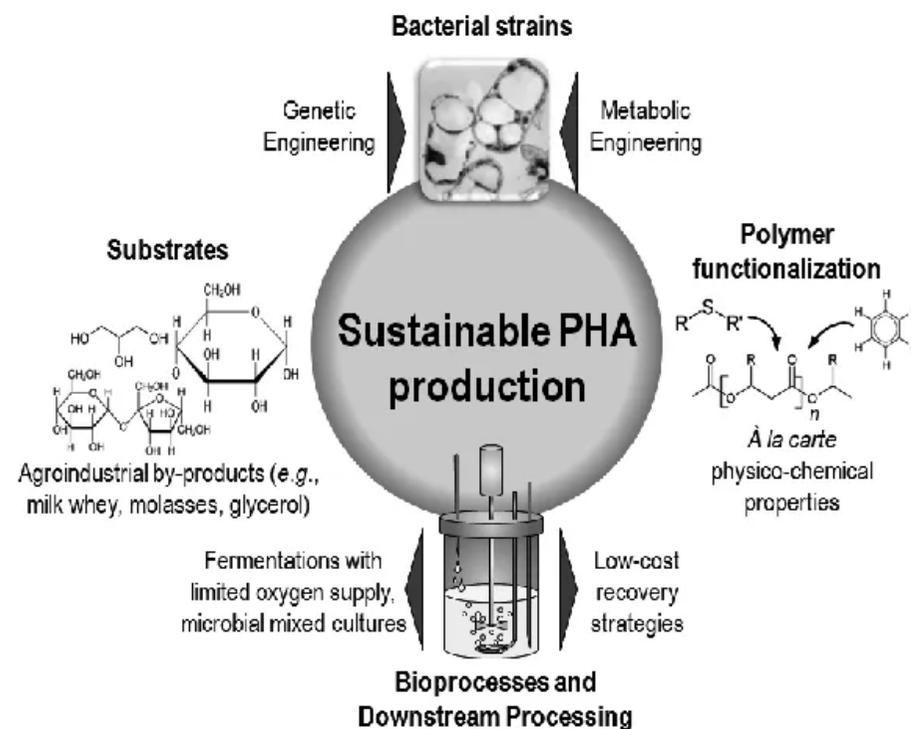
# DEVENIR DES POLYMERES – POLYMERES BIODEGRADABLES

## Des polymères biodégradables issus de la bio-synthèse: *Les polyhydroxyalcanoates*



T. Dan et al., Current Developments in Biotechnology and Bioengineering (2017)  
Z. Li et al., NPG Asia (2016)

Biodégradabilité utilisée dans domaine biomédical  
Antimicrobiens, régénération osseuse / derme  
Emballage (cosmétique)



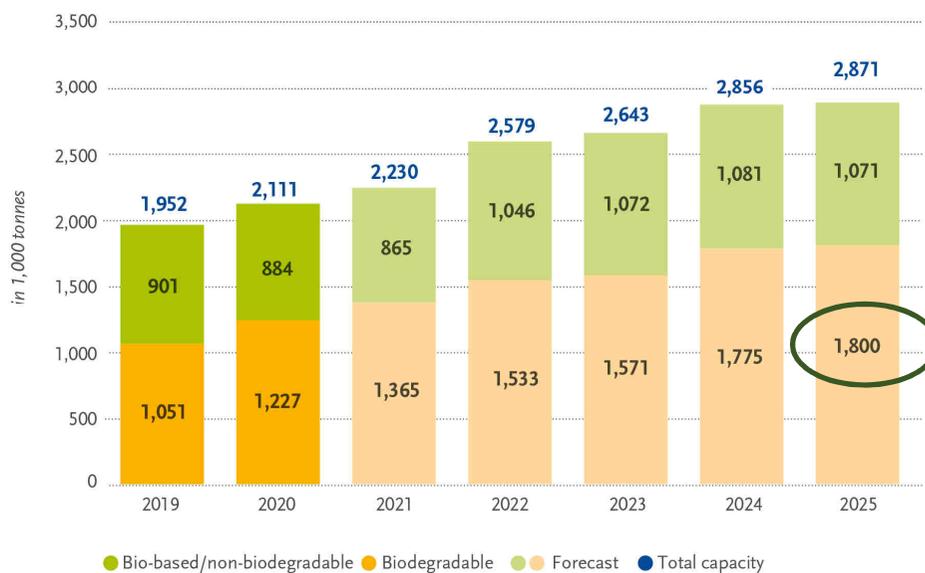
Production à partir sous-prod. agroalim. (1,3 g/L – 40 h)



# DEVENIR DES POLYMERES – POLYMERES BIODEGRADABLES

## Les capacités actuelles de production de polymères biodégradables ...

Global production capacities of bioplastics

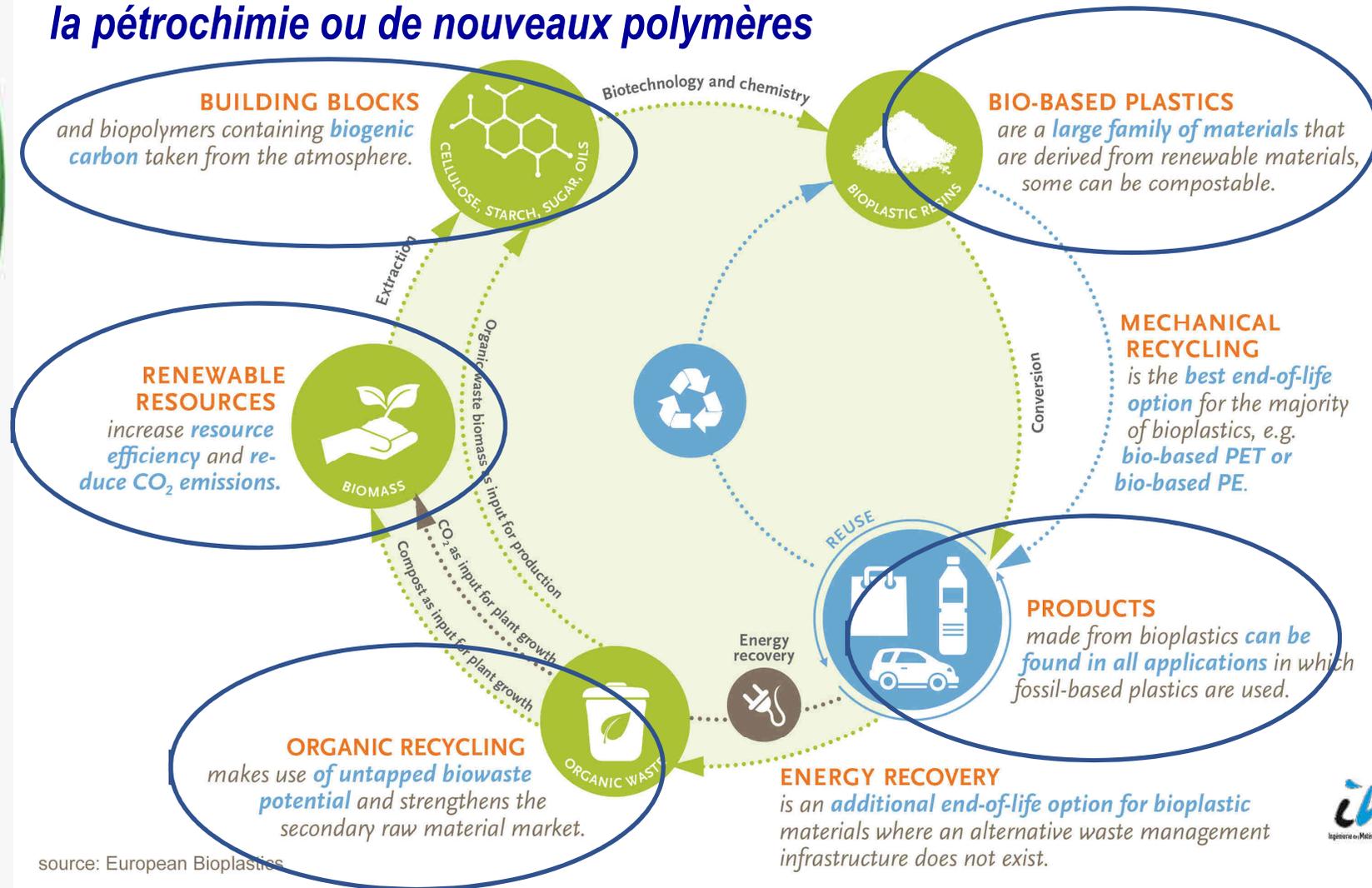


Source: European Bioplastics, nova-Institute (2020)  
More information: [www.european-bioplastics.org/market](http://www.european-bioplastics.org/market) and [www.bio-based.eu/markets](http://www.bio-based.eu/markets)

**mais aussi de nécessité d'une analyse des capacités d'installations de biodégradation à grande échelle ...**

# CONCEVOIR DES POLYMERES A PARTIR DE BIORESSOURCES

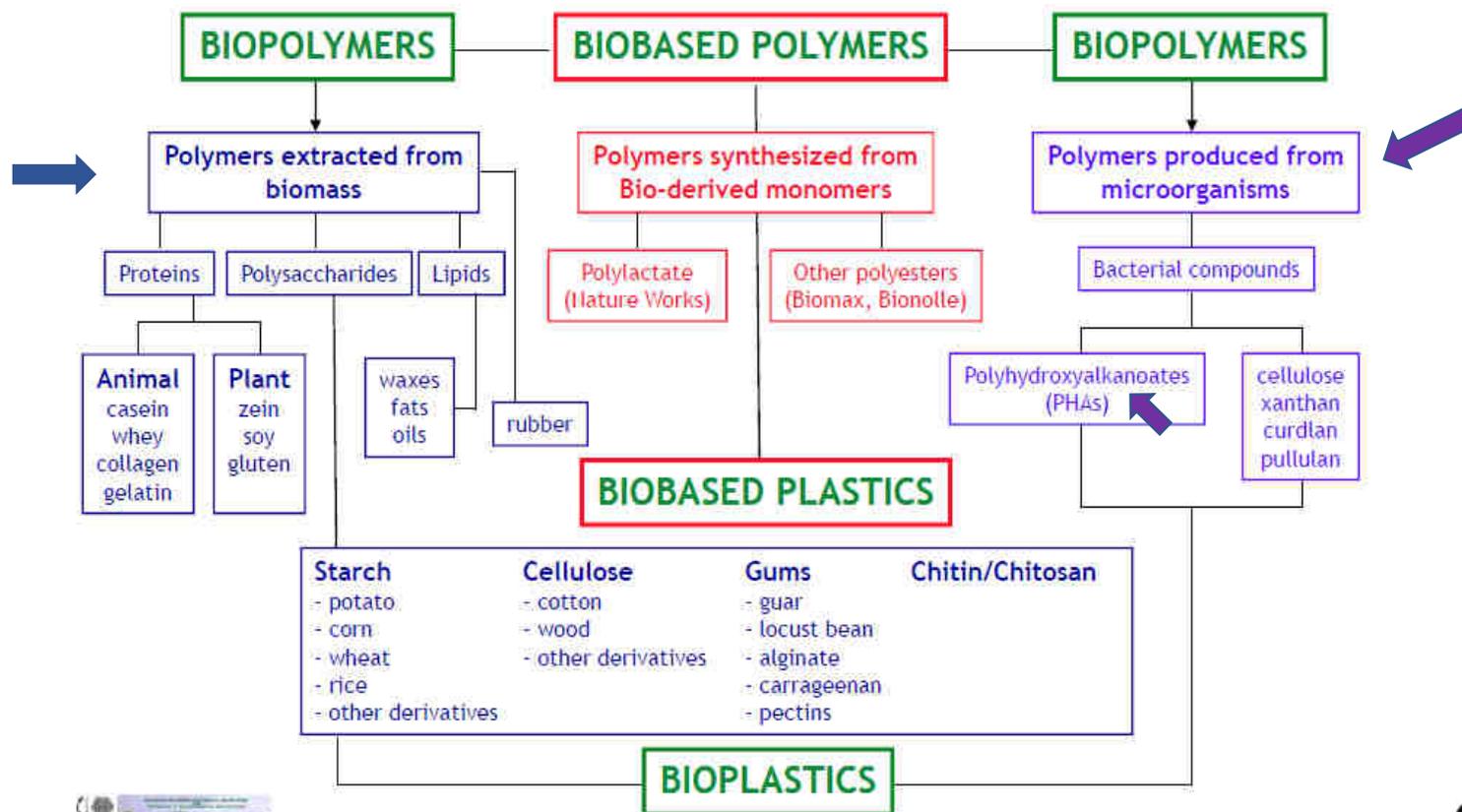
*Des briques biosourcées pour les mêmes polymères que la pétrochimie ou de nouveaux polymères*



source: European Bioplastics

# CONCEVOIR DES POLYMERES A PARTIR DE BIORESSOURCES

*Préparer les mêmes polymères que la pétrochimie, substituer partiellement ou designer de nouveaux polymères à partir de la biomasse*



# CONCEVOIR DES POLYMERES A PARTIR DE BIORESSOURCES

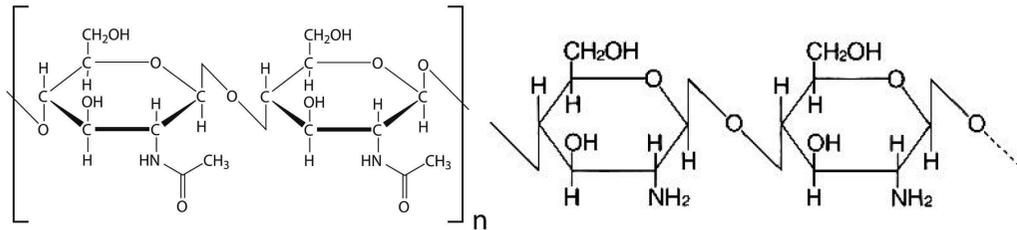
## Extraire de la biomasse des (bio)polymères

Polysaccharides (cellulose, chitine/chitosane)

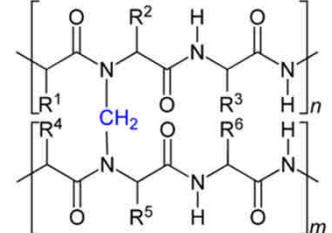
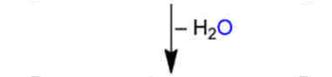
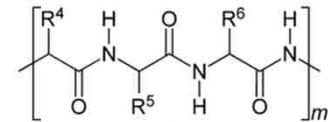
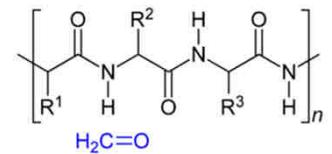
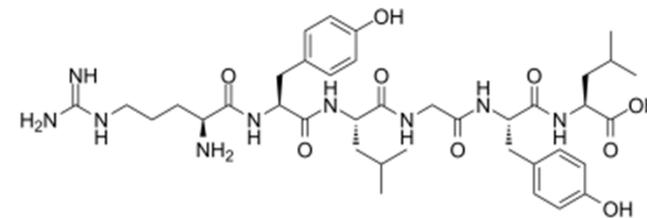
Biomédical (ingng. tissulaire, delivering, ...)

Packaging

Matériaux leurres milieux biologiques



Protéines (caséine  $\alpha$ : lait, soja)

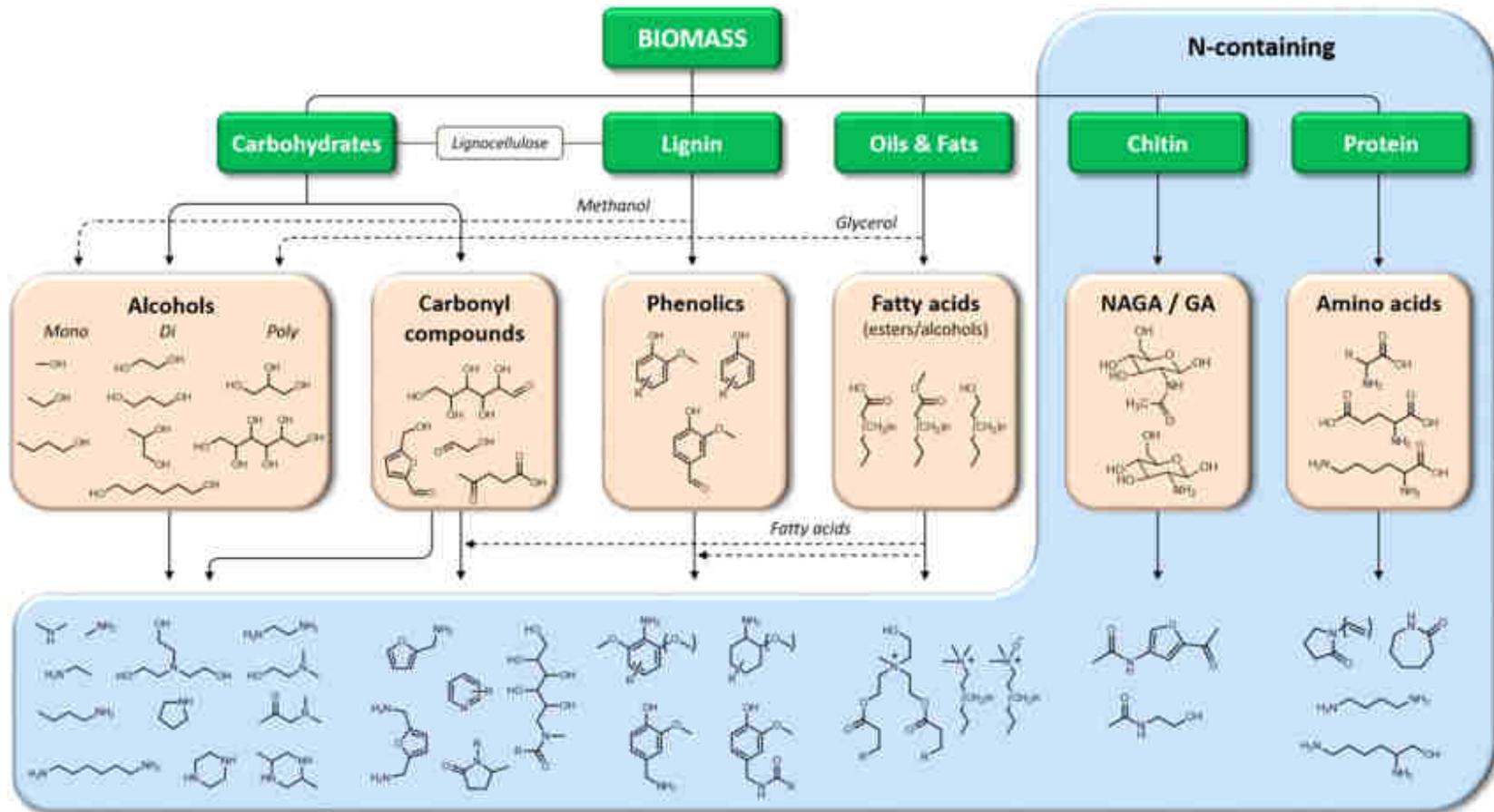


Galatithe



# CONCEVOIR DES POLYMERES A PARTIR DE BIORESSOURCES

Bioraffineries comme sources de molécules 'plateforme' extraites de la biomasse



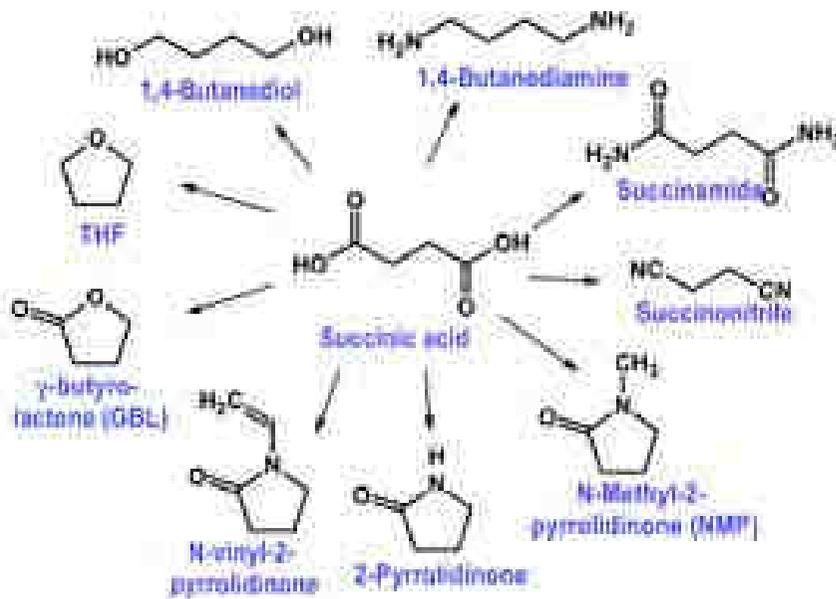
Spécificité des synthons issus de la biomasse: polarité (-OH, -COOH), aromatiques

# CONCEVOIR DES POLYMERES A PARTIR DE BIORESSOURCES

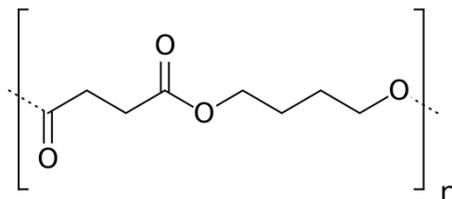
Bioraffineries comme sources de molécules 'plateforme' extraites de la biomasse

Acide succinique

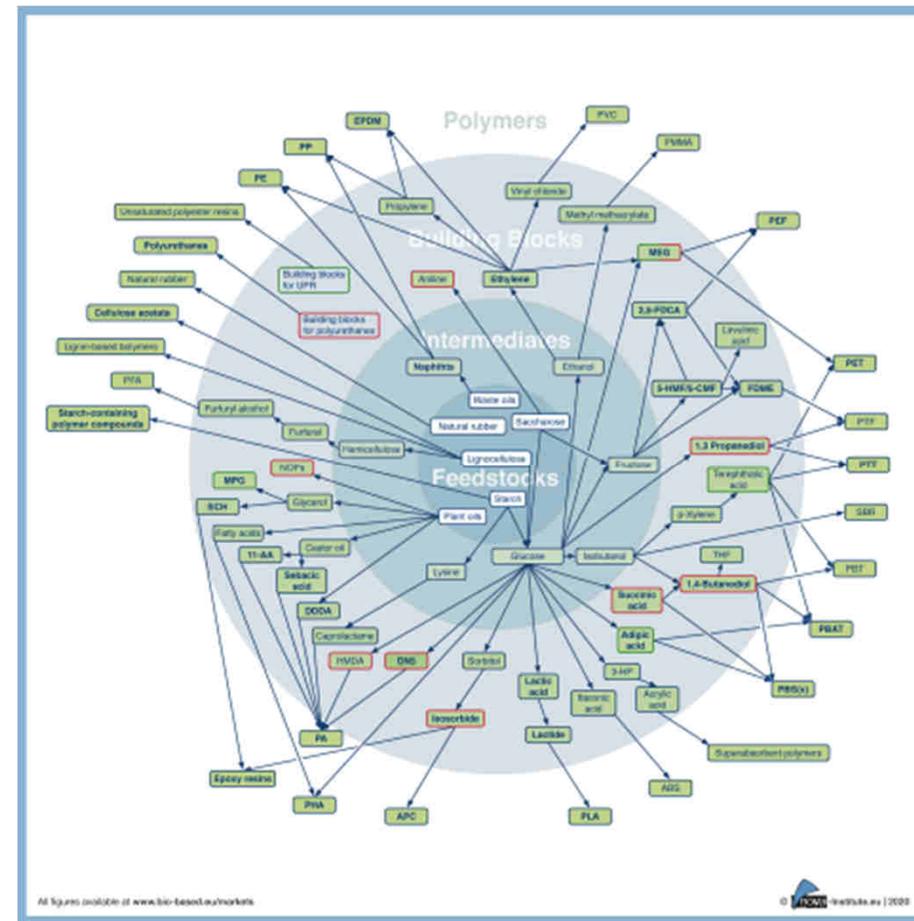
► Très grande variété de polymères biosourcés (ou part<sup>ti</sup>)



Polysuccinate de butyle



Biomass Magazine (2018)



# CONCEVOIR DES POLYMERES A PARTIR DE BIORESSOURCES

## Le poly(acide lactique) PLA: un polymère désormais mûre industriellement



Main PLA application areas



Bottles



Films



Thermoforming



Fibers



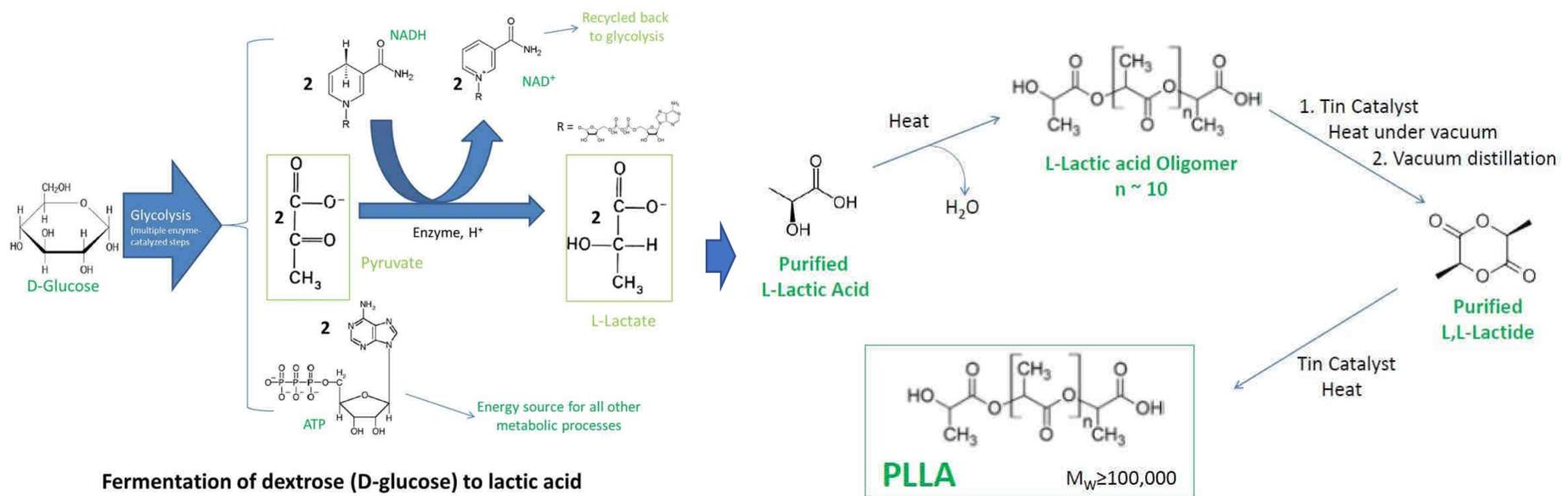
Nonwovens



3D printing

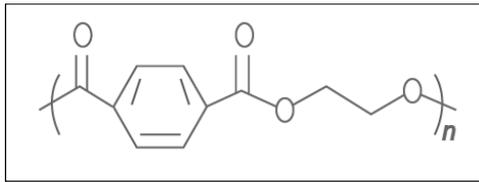


Injection molding /  
Rotomolding

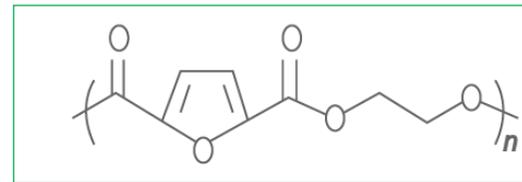


# CONCEVOIR DES POLYMERES A PARTIR DE BIORESSOURCES

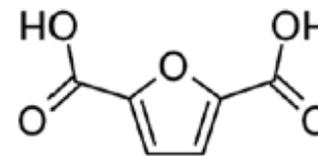
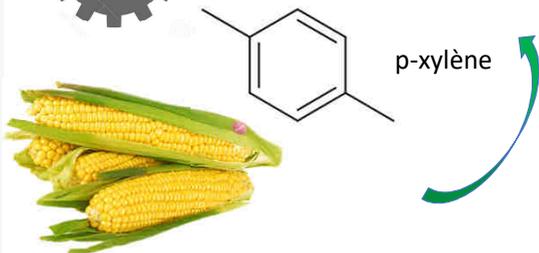
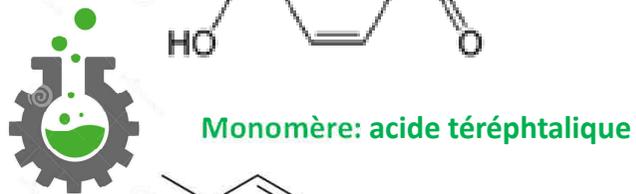
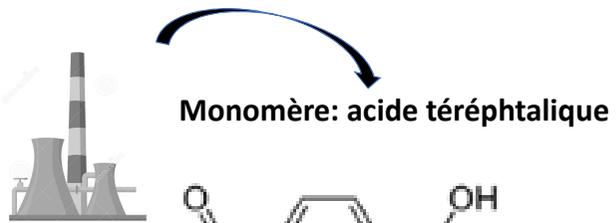
## Le poly(furanoate d'éthylène) PEF vs. poly(éthylène téréphthalate) PET



Polyéthylène téréphthalate (PET)

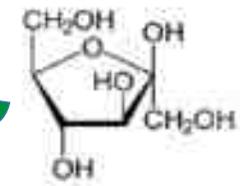


Polyéthylène Furanoate (PEF)



Monomère: furandicarboxylic acid

F Fructose



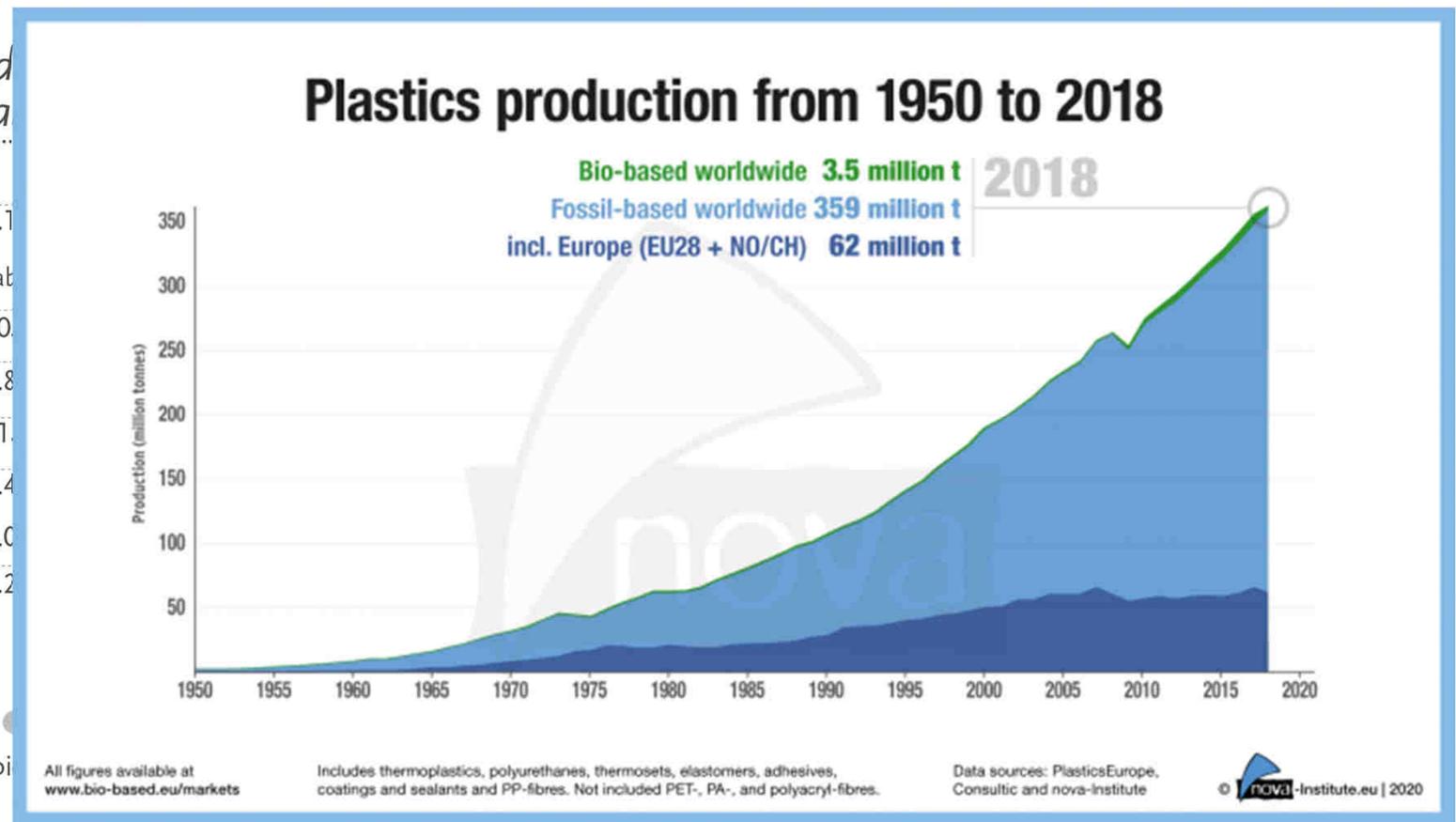
# CONCEVOIR DES POLYMERES A PARTIR DE BIORESSOURCES

## Bioplastiques et industrie

Global prod  
(by materia

Other (bio-based/non-biodegradab	1.1
PE	10
PET	7.8
PA	11
PP	1.4
PEF*	0.0
PTT	9.2

Bio-based/non-bi  
41.9%



\*PEF is currently in development and predicted to be available in commercial scale in 2023.

Source: European Bioplastics, nova-Institute (2020)

More information: [www.european-bioplastics.org/market](http://www.european-bioplastics.org/market) and [www.bio-based.eu/markets](http://www.bio-based.eu/markets)

# ECONOMIE CIRCULAIRE & POLYMERES

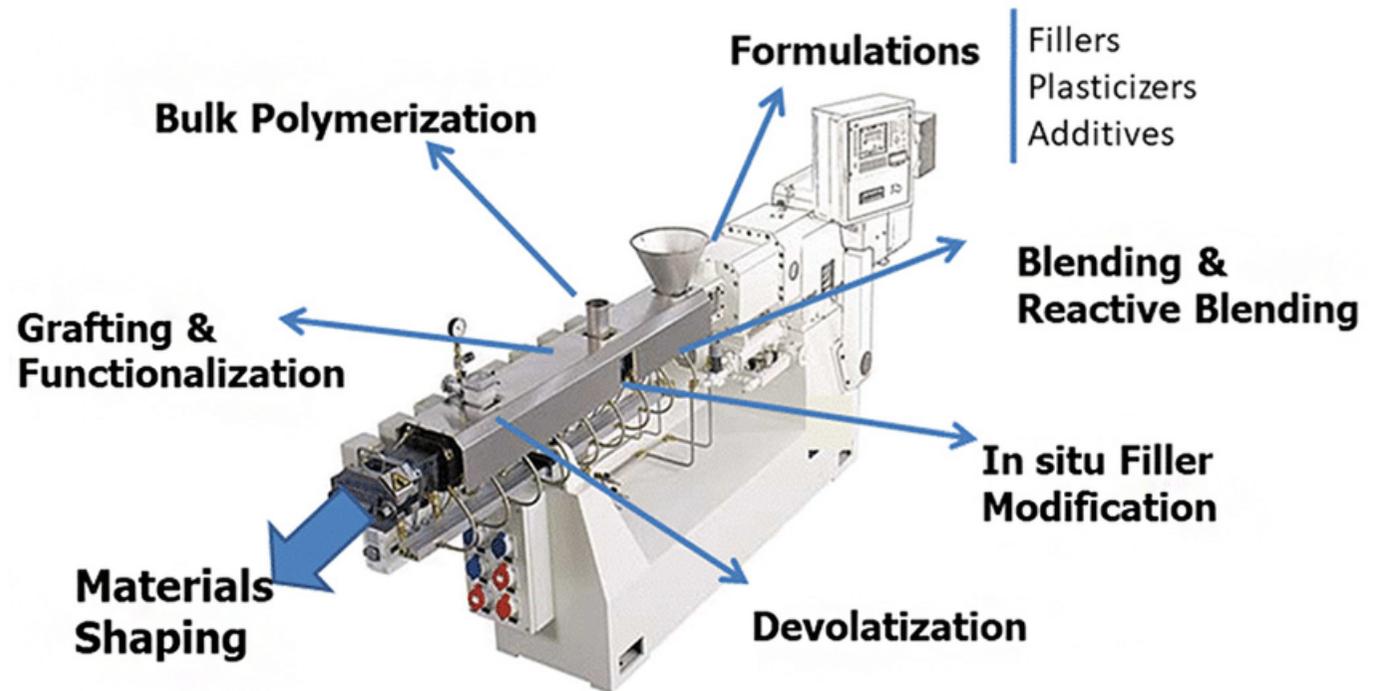


***Repenser leurs procédés de formulation et mise en forme***  
*. économes en énergie et matières (sans solvants)*  
*. assemblage*  
*. permettant agilité/personnalisation*

# CONCEVOIR DES POLYMERES AVEC DES PROCEDES ECONOMES EN ENERGIE

*Utiliser industriellement des procédés de synthèse et de formulation sans usage de solvants*

## Extrusion réactive

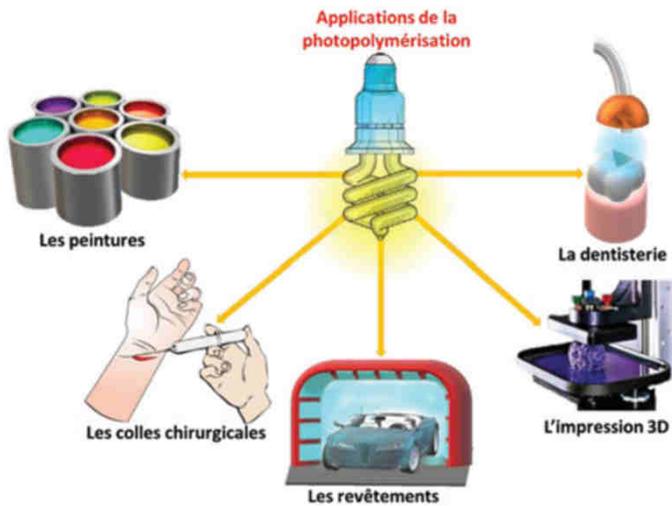
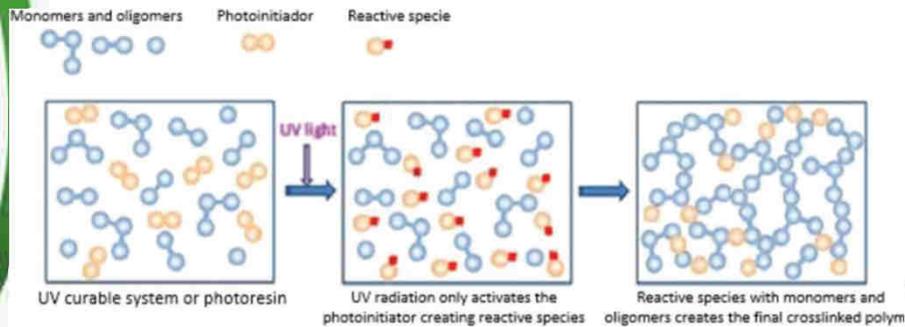


Procédé continu

- Mise en ligne pour production 'personnalisée' de formulations (output)
- Combinaison avec diversité entrants (input) : application recyclage avec couplage procédé identification entrants (recyclage et IA)

# CONCEVOIR DES POLYMERES AVEC DES PROCÉDES ÉCONOMES EN ÉNERGIE

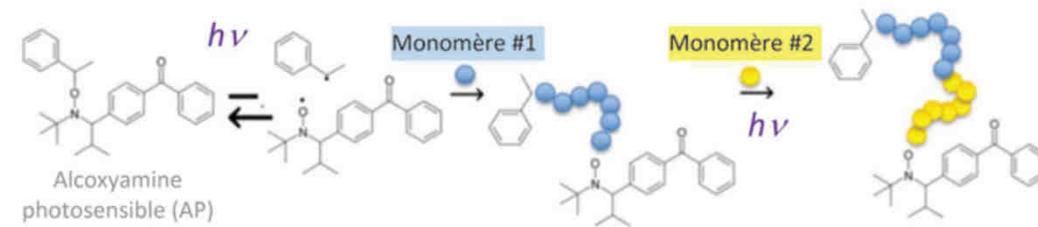
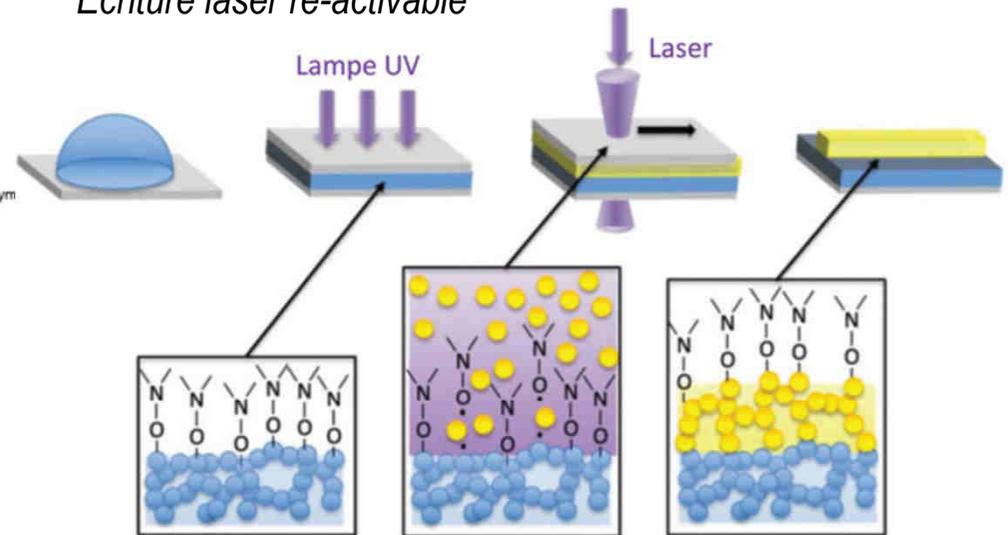
## Utiliser industriellement des procédés économes en énergie : photopolymérisation



J. Lalevée et al., Actualité Chim. (2020)

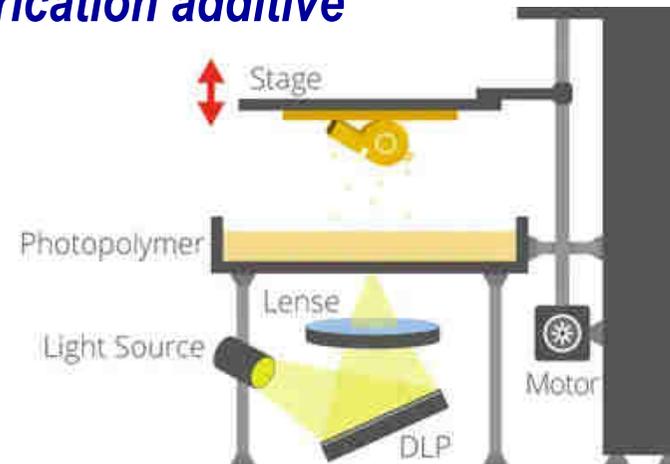
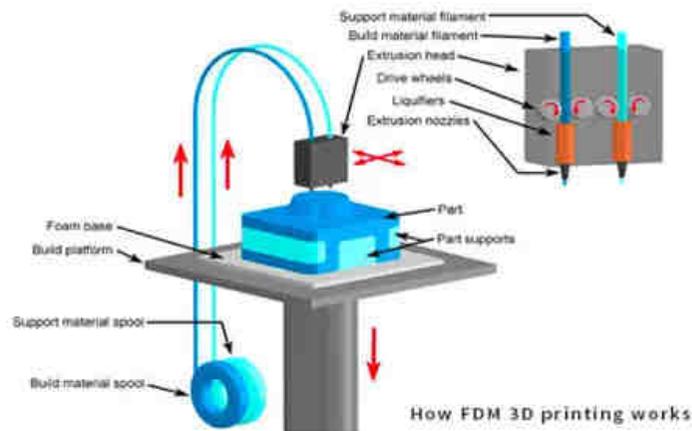
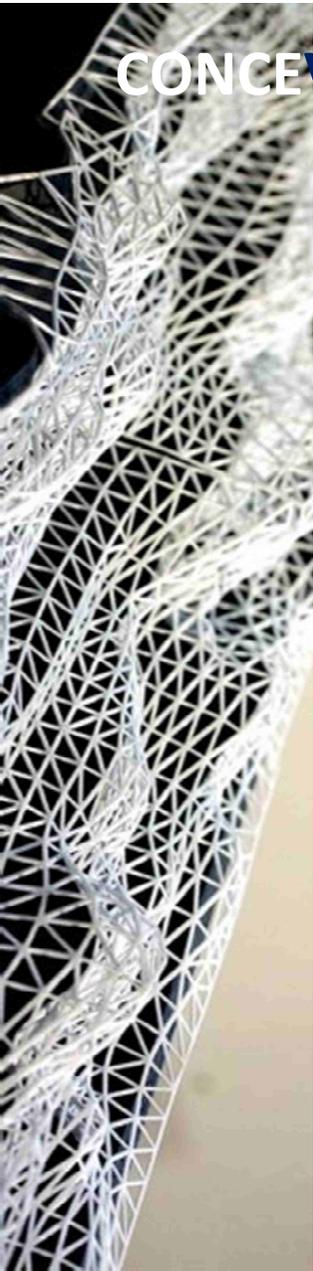
Nombreuses applications  
Impression 3D (stéréolithographie UV)

Écriture laser ré-activable

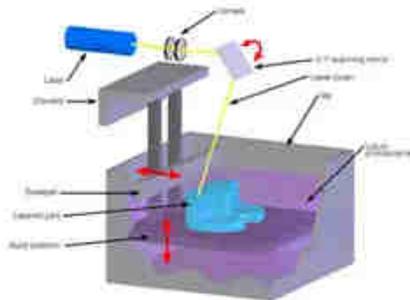


# CONCEVOIR DES OBJETS PERSONNALISES AVEC LES POLYMERES

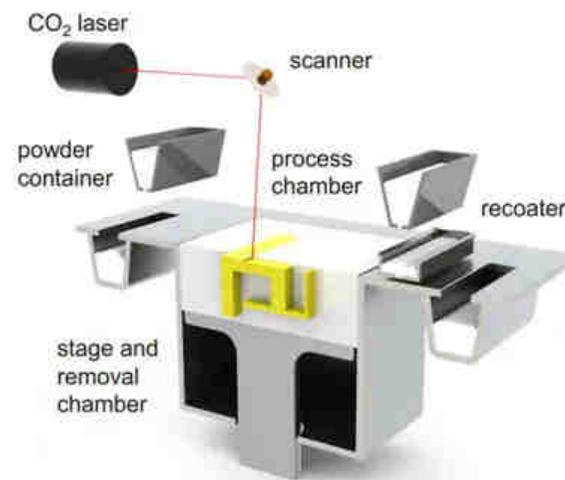
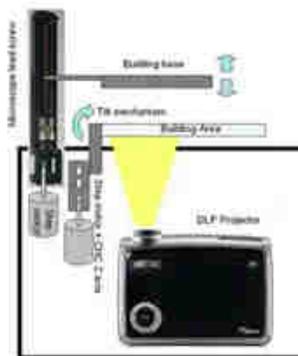
## Des matériaux pour les procédés de fabrication additive 3D-printing



SLA



DLP



<https://www.aniwaa.fr>

# ECONOMIE CIRCULAIRE & POLYMERES

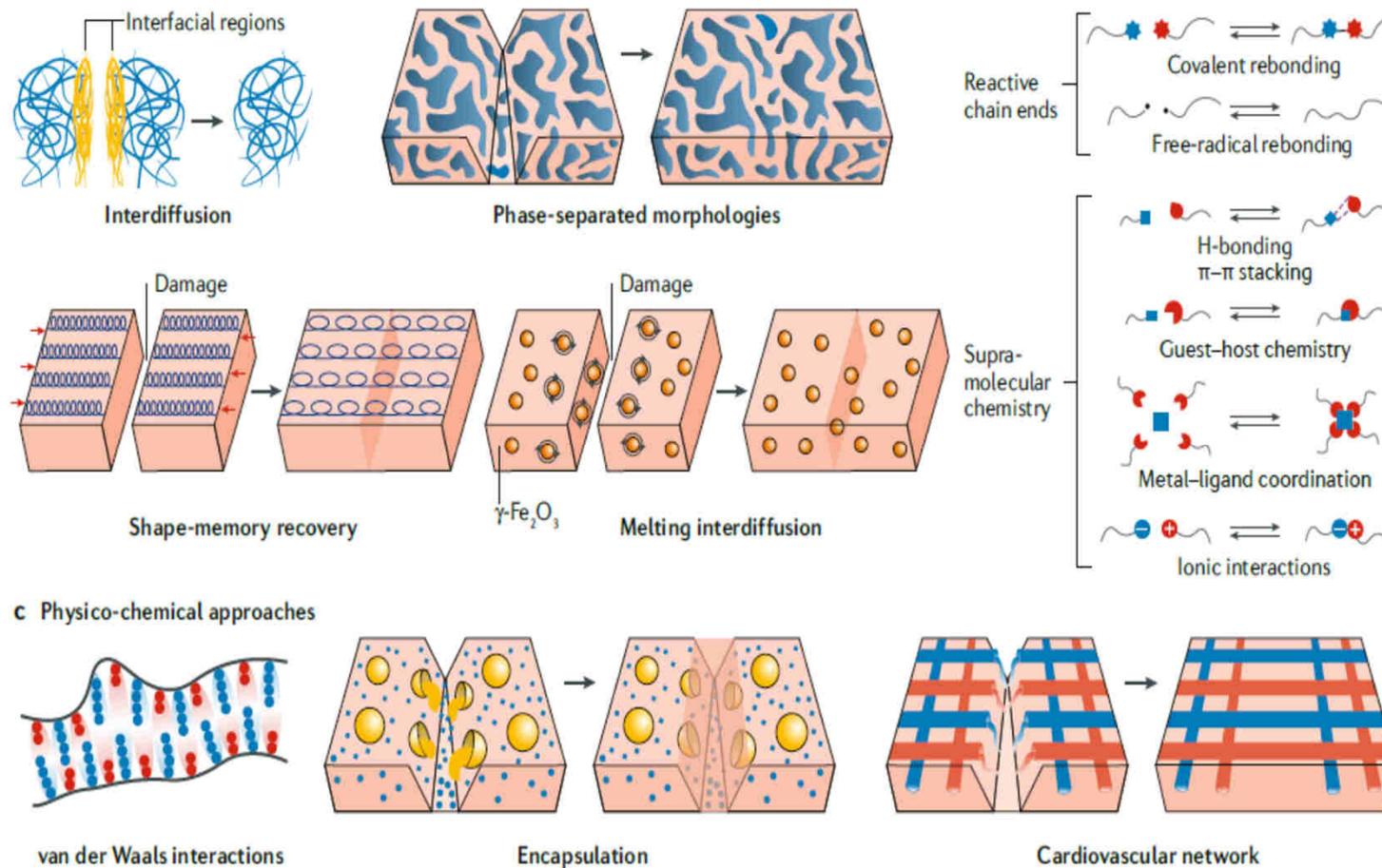


***Etre capable de se réparer / s'auto-réparer ... durer***

- . pouvoir se réparer sous un stimulus externe*
- . savoir s'auto-réparer*

# DES MATÉRIEAUX POTENTIELLEMENT (AUTO)REPARABLES

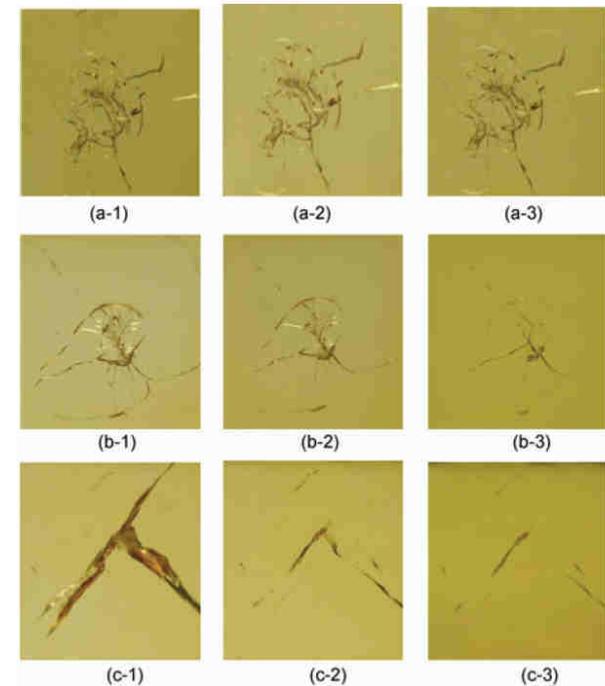
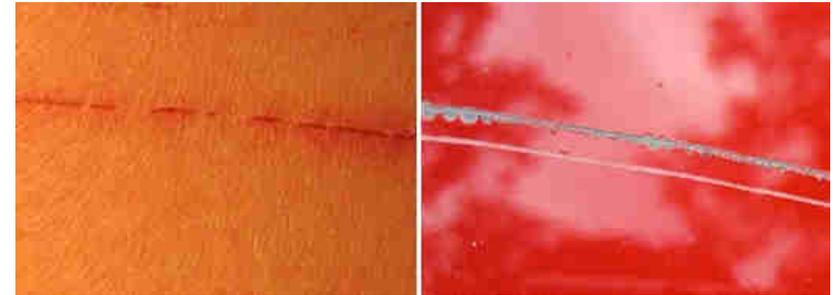
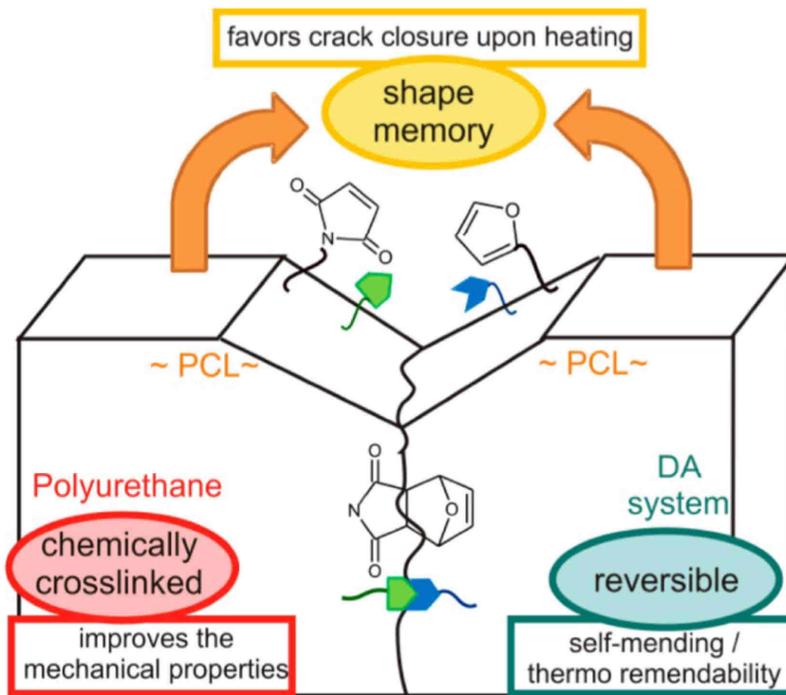
## De nombreuses voies pour concevoir des polymères (auto)réparables



S. Wang et al.  
Nature Rev. Mater., 2020

# LES POLYMERES : DES MATERIAUX (AUTO)REPARABLES

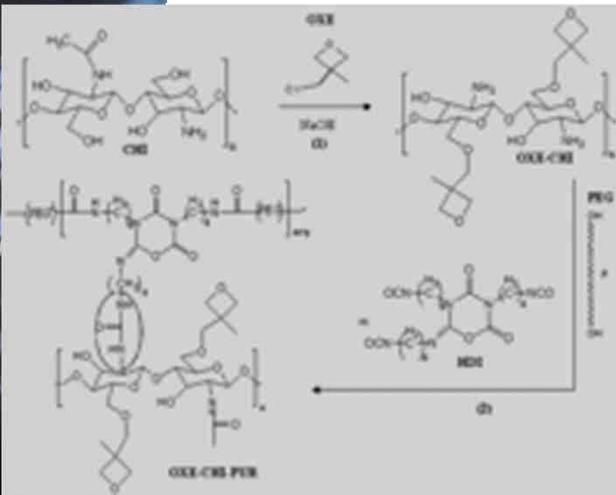
Guérir avec une exposition (modérée) en température



# LES POLYMERES : DES MATERIAUX (AUTO)REPARABLES

Guérir par exposition lumière naturelle / UV

*Polyurethane-based coating modified with oxetane-modified chitosane (OXE-CHI)*



## HOW IT WORKS

The self-healing coating contains ring-shaped molecules of the compound oxetane and molecules of chitosan

**1** Scratches damage the oxetane rings, exposing reactive sites in their molecular structure. Ultraviolet light from the sun breaks open the chitosan, also exposing reactive sites.

**2** The two molecules are attracted to each other and bond, forming a new large molecule that closes the scratch.

OXETANE

CHITOSAN

Sun

Scratch

Daily Mail Online March 2009

B.Ghosh, Science, 2009

# ECONOMIE CIRCULAIRE & POLYMERES



***Répondre spécifiquement à un usage***

*. intégrer une multifonctionnalité*

*. répondre à des stimuli externes*

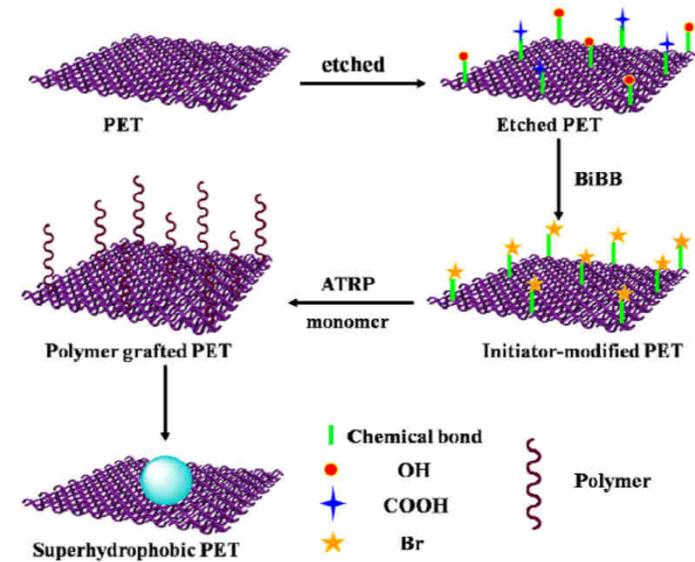
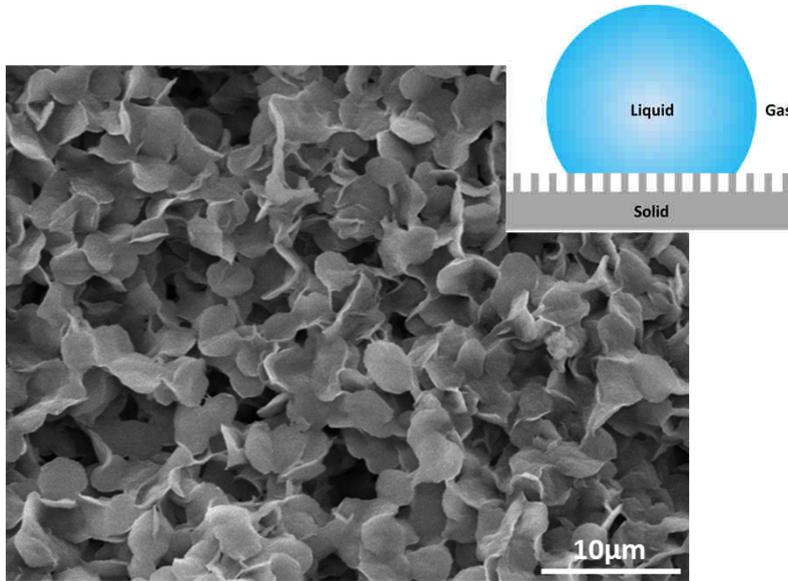
**... apporter plus d'intelligence aux matériaux polymères**

# REPONDRÉ A DES FONCTIONNALITES AVEC LES POLYMERES

*En s'inspirant de surfaces présentes dans la Nature ...*

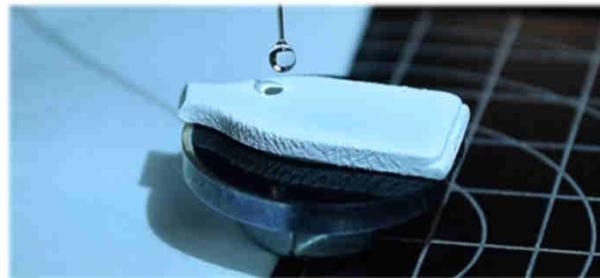
Des surfaces superhydrophobes

Anti-salissures / Résistance à la traînée (économie énergie)



G. Espy, IMP Lab.  
(2021)

*Polyéthylène HD*

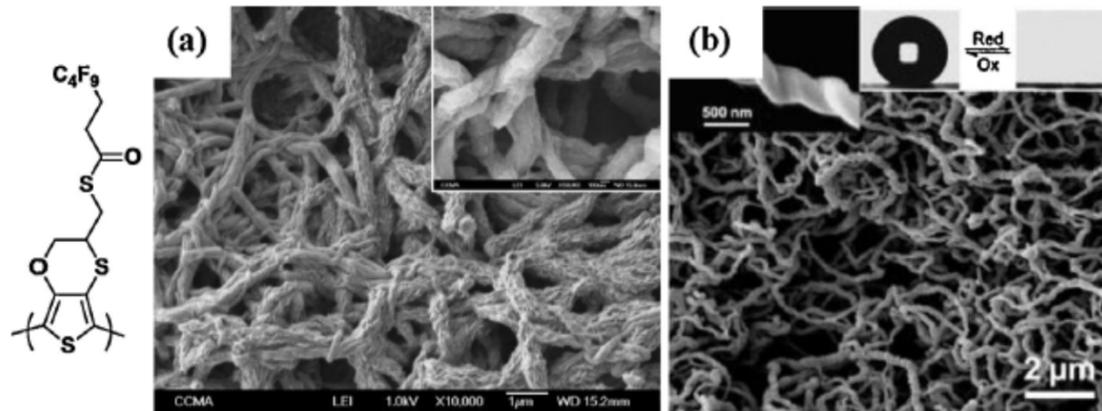
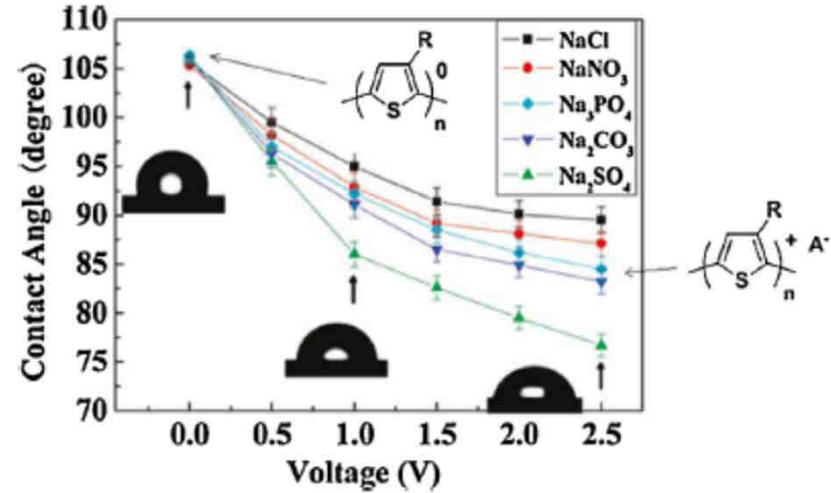


C.H. Xue et al., ACS Appl. Mater. Interfaces  
(2015)

# REPONDRÉ A DES FONCTIONNALITES AVEC LES POLYMERES

*Des surfaces amphiphobes modulables avec un stimulus externe*

Des surfaces à mouillabilité modulable par stimulus externe (courant électrique) à partir de polymères conducteurs



G. Wen et al., Nanoscale (2017)

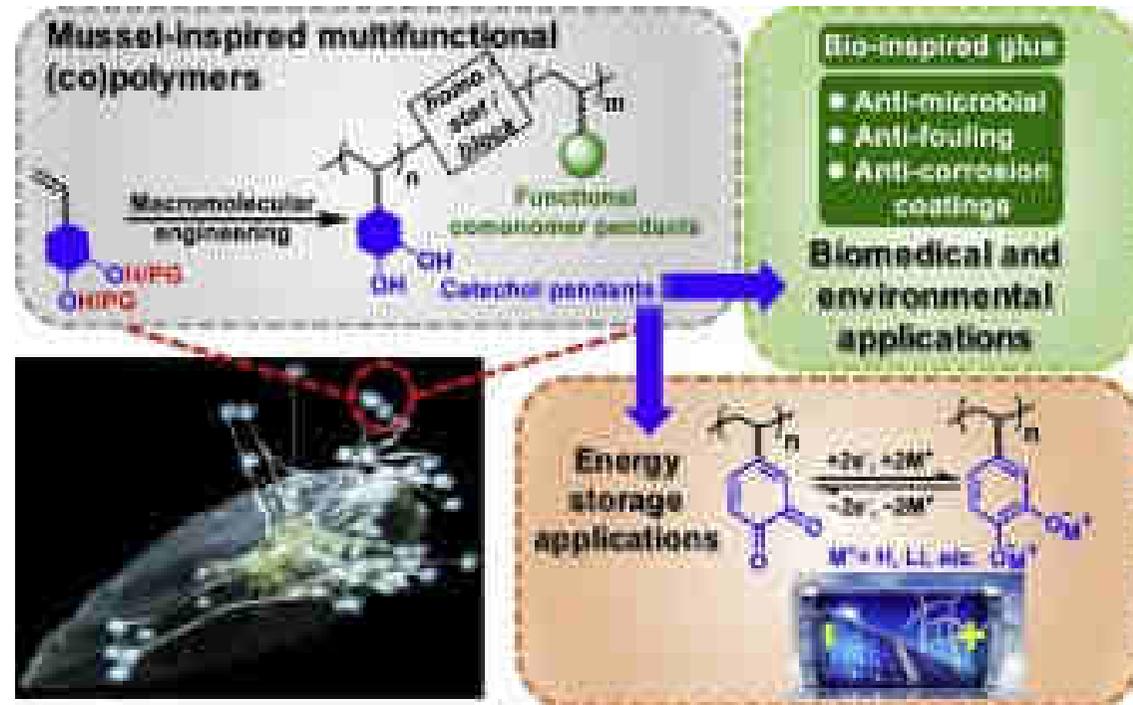
# REPONDRRE A DES FONCTIONNALITES AVEC LES POLYMERES

*Adhérer sur tous les substrats en imitant la Nature*



Approches de conception des polymères (synthèse, formulation, compounding, mise en forme) inspirées

**BIOMIMETISME**



N. Patil et al., Progress Polym. Sci (2018)

# REPONDRÉ A DES FONCTIONNALITES AVEC LES POLYMERES

## Des polymères stimulables

Répondant à un stimulus externe

Lumière

Température

pH

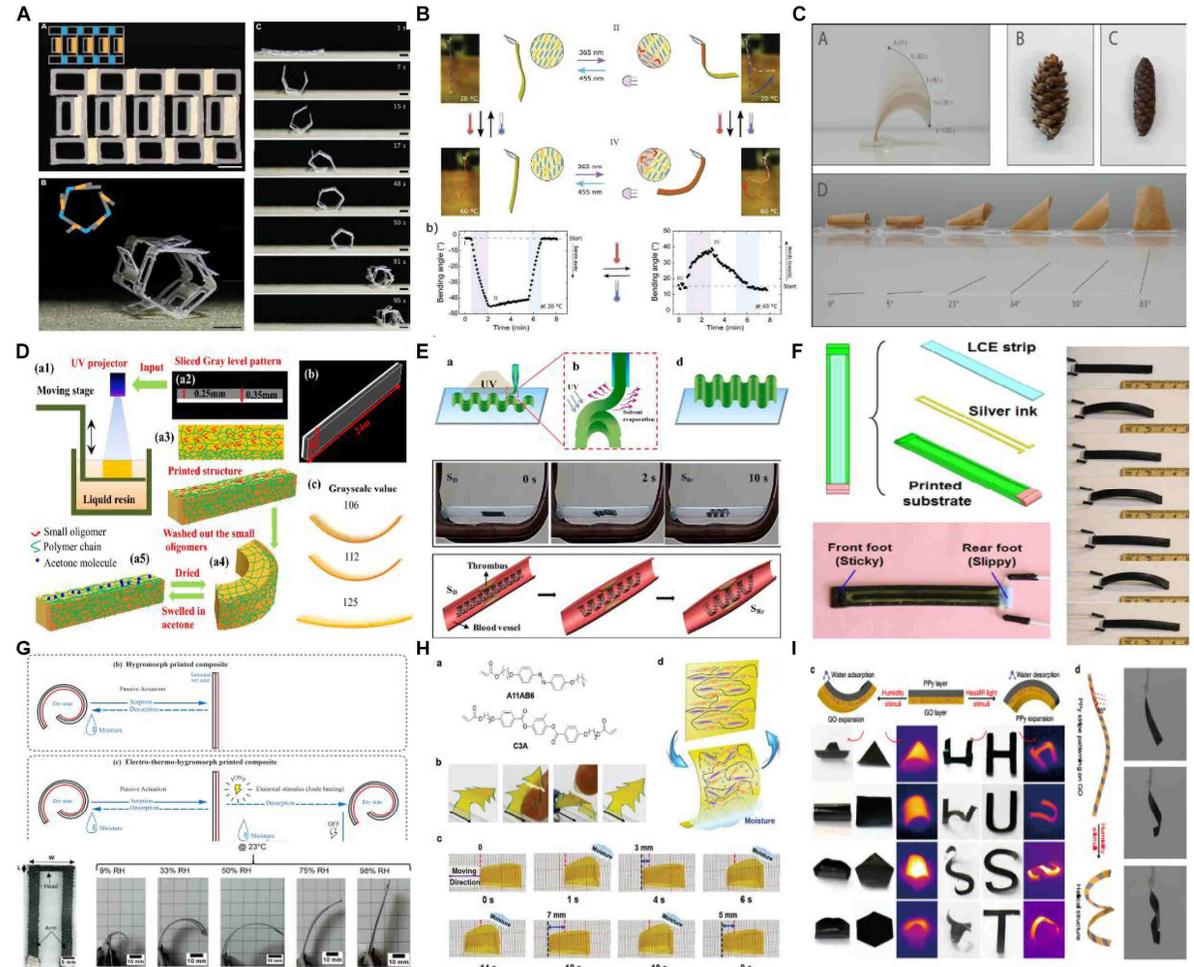
Champ électrique, magn.

Applications:

Actuateurs

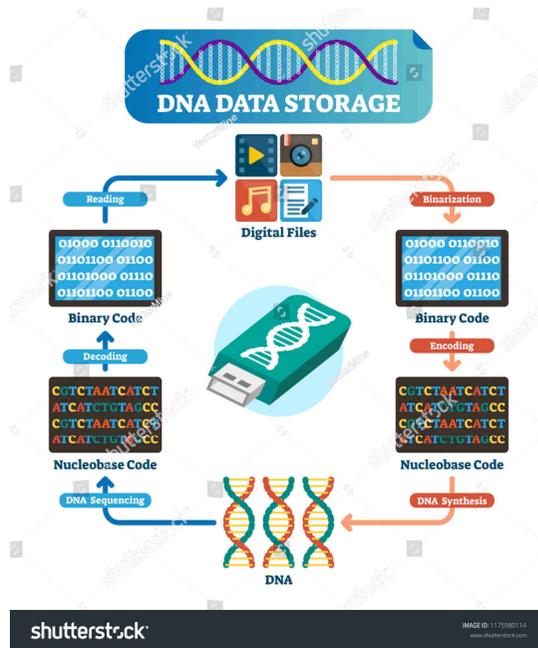
Muscles artificiels

Conception des objets compatible avec procédés d'impression 3D (4D printing)



# REPONDERE A DES FONCTIONNALITES AVEC LES POLYMERES

## Stocker des données durablement



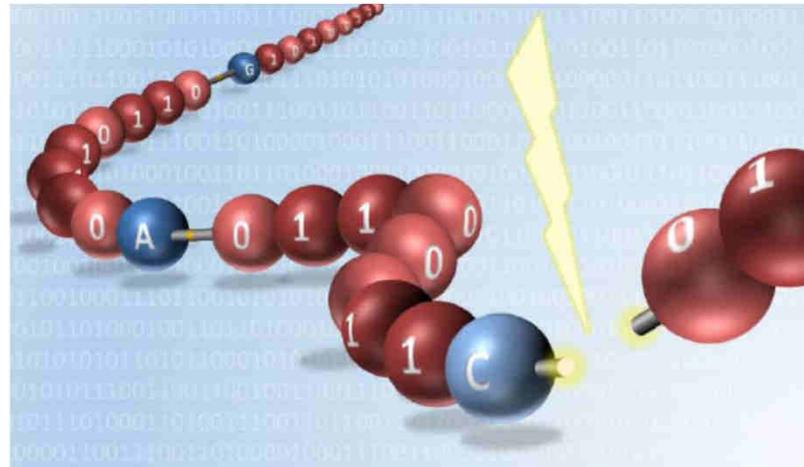
Sphère globale des données (SGD):  
33 000 M<sup>ds</sup> octets (2018)  
1000 M<sup>ds</sup> \$ - 2% élect.

### → Supports moléculaires information

ADN : 6 x > mémoires traditionnelles

1 bit/50 atomes vs. 1 bit/1000 000 atomes pour supports

### → Polymères 'numériques'



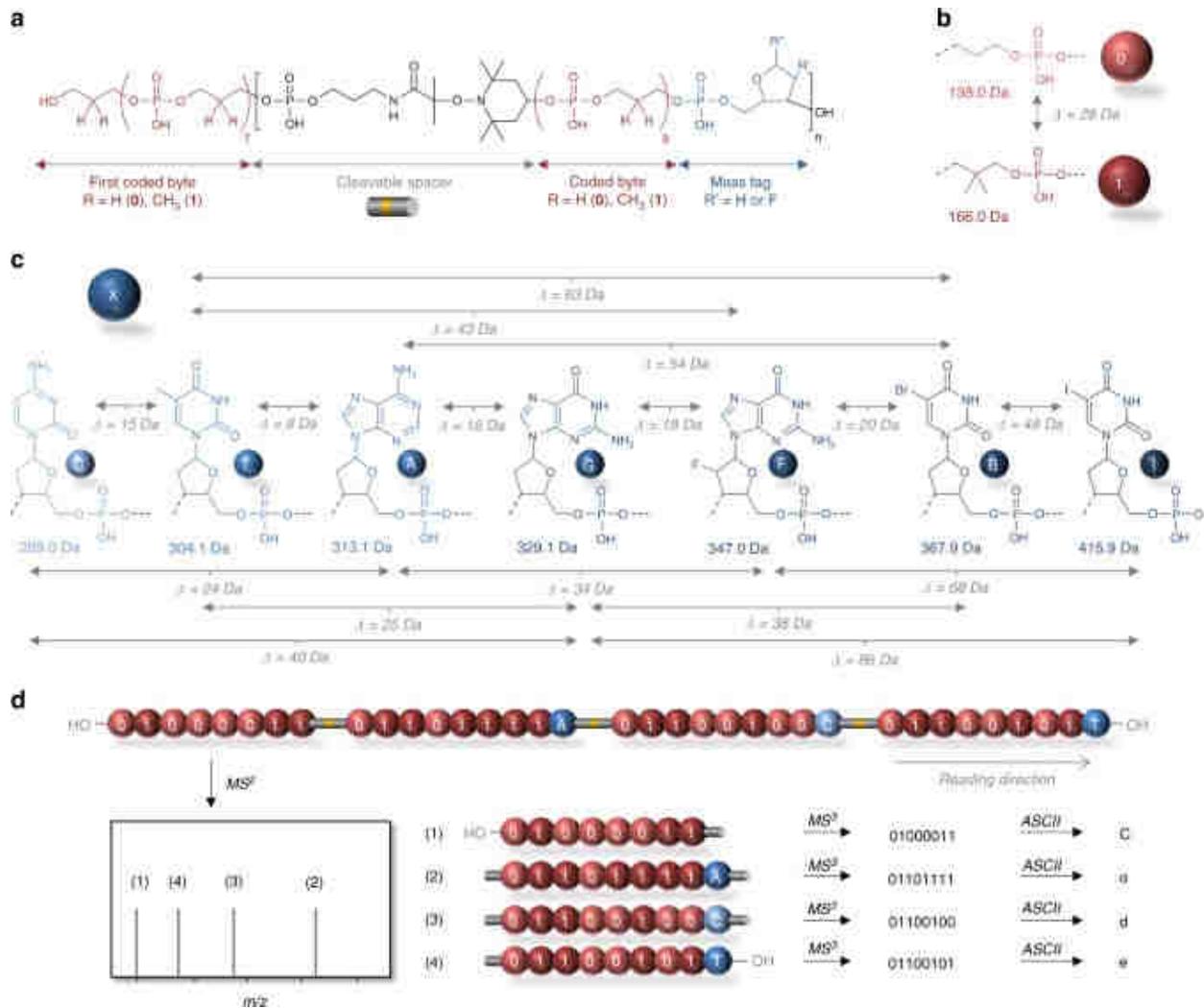
Archiver les mégadonnées au-delà de 2040: La piste de l'ADN  
Rapport Académie des Technologies (2021)

A. Al Ouahabi et al., Nature Comm. (2017)



# REPONDRE A DES FONCTIONNALITES AVEC LES POLYMERES

## Stocker des données durablement



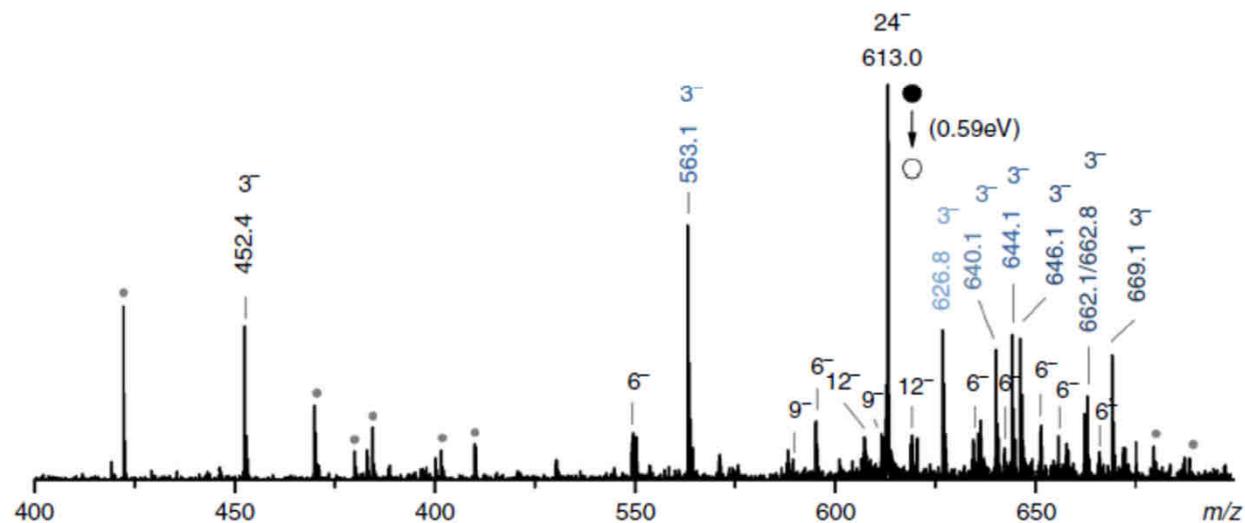
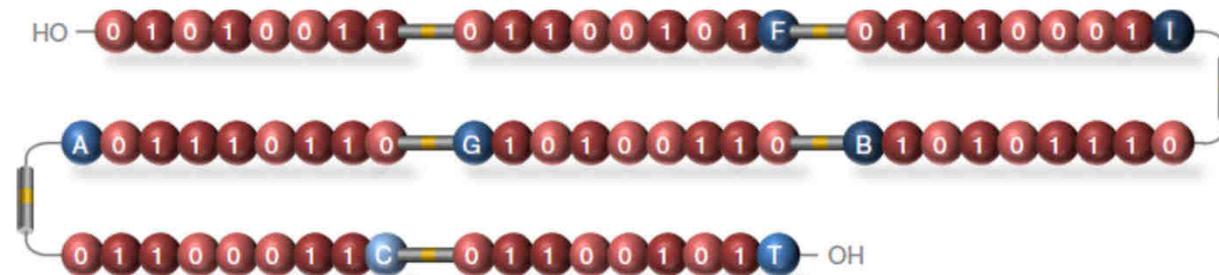
Ecrire ...

A. Al Ouahabi et al.,  
Nature Comm. (2017)

# REPONDRE A DES FONCTIONNALITES AVEC LES POLYMERES

*Stocker des données durablement*

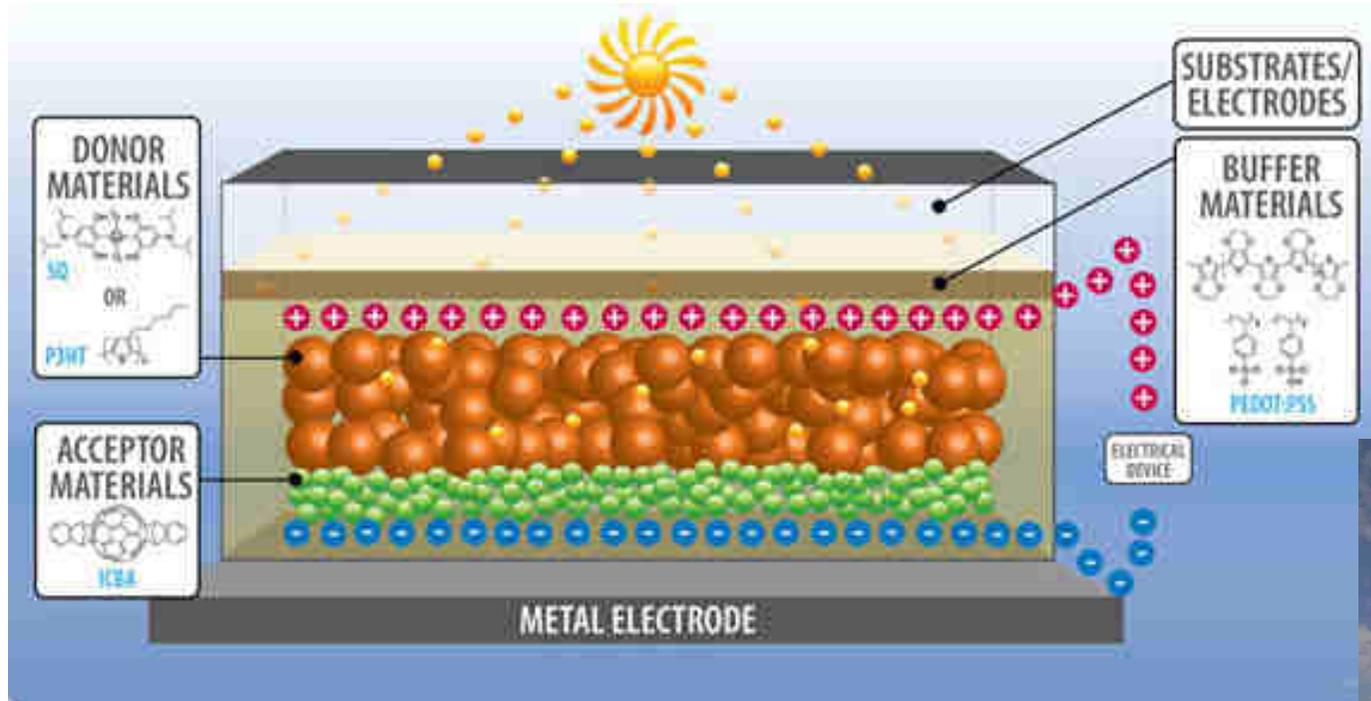
Lire ...



A. Al Ouahabi et al., Nature Comm. (2017)

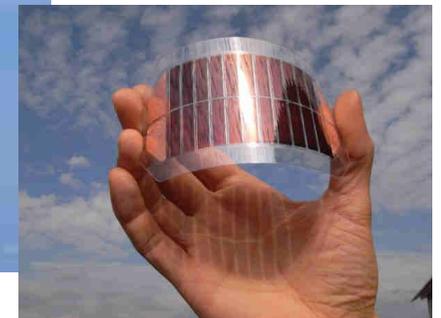
# REPONDERE A DES FONCTIONNALITES AVEC LES POLYMERES

## *Des polymères pour produire de l'énergie*

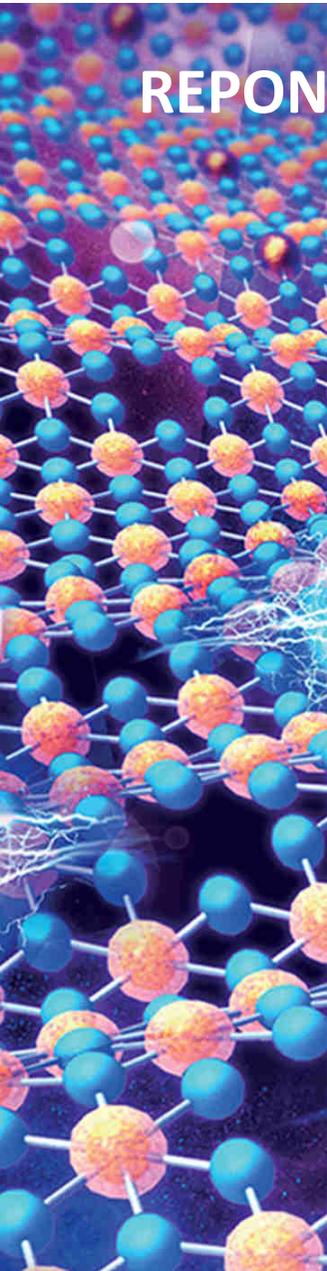


Photovoltaïque  
organique

<https://www.sigmaaldrich.com>



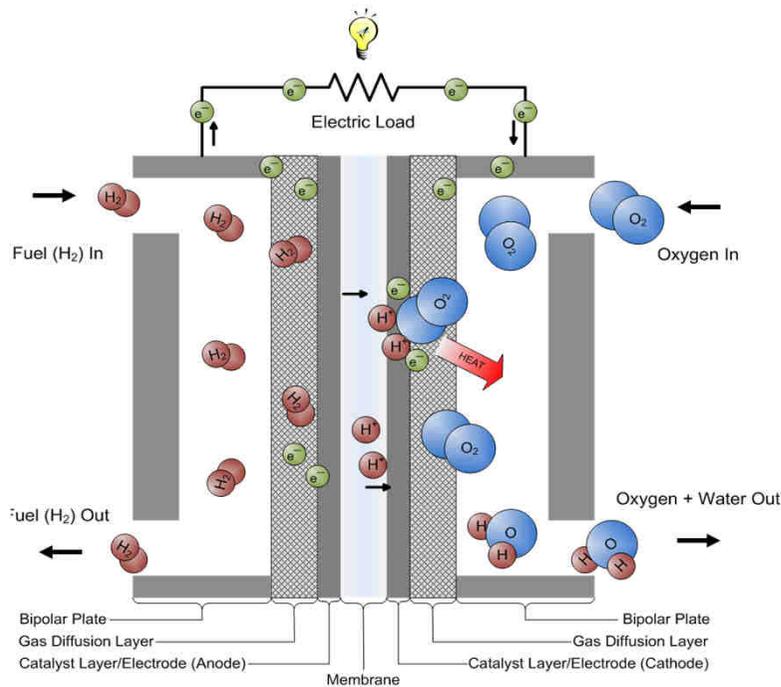
Plus largement, électronique organique imprimée



# REPONDERE A DES FONCTIONNALITES AVEC LES POLYMERES

## Des polymères pour produire de l'énergie

Challenges de l'économie de l'hydrogène



<http://electrical-engineering-pics.blogspot.com>

Production H<sub>2</sub> : électrolyseurs PEM

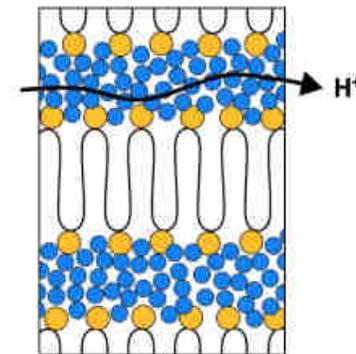
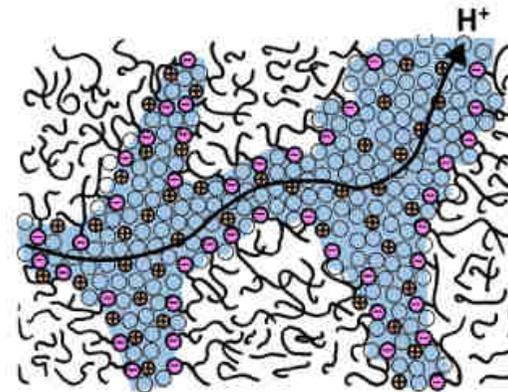
Production e<sup>-</sup> : piles à combustible PEMFC

Membranes

Plaques bipolaires

Stockage H<sub>2</sub> : réservoirs Type IV/V (liner, composite)

Transport H<sub>2</sub> : pipes/réseaux (H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>)



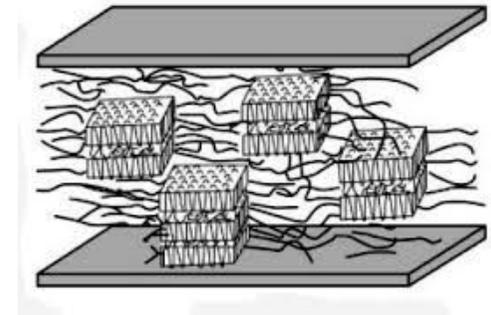
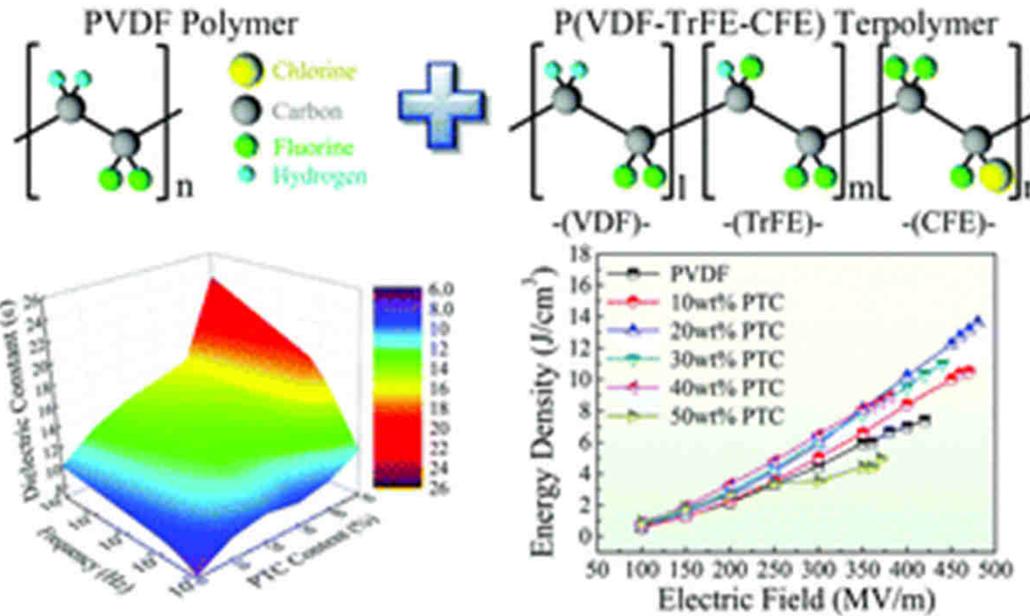
Membranes nanostructurées → conductivité protonique

Nafion® DuPont / Prix

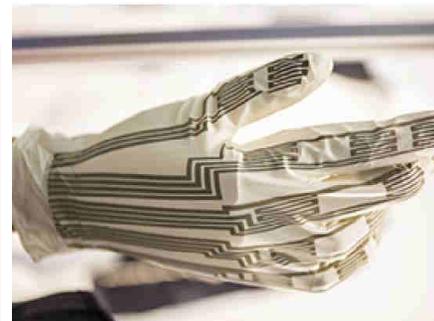
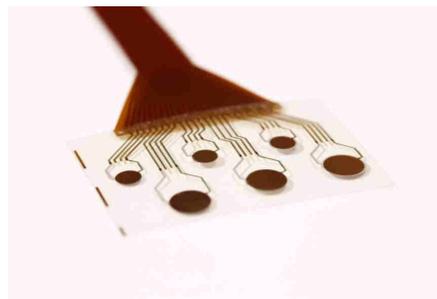


# REPONRE A DES FONCTIONNALITES AVEC LES POLYMERES

## Polymères pour génération énergie électrique



P. Mao et al., Phys. Chem. Chem. Phys. (2020)



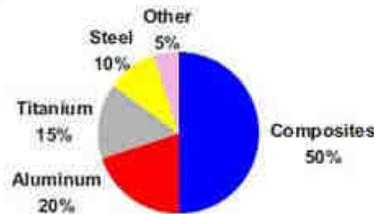
Haptique  
Textiles intelligents  
IoT

# REPONRE A DES FONCTIONNALITES AVEC LES POLYMERES

*Alléger des structures*



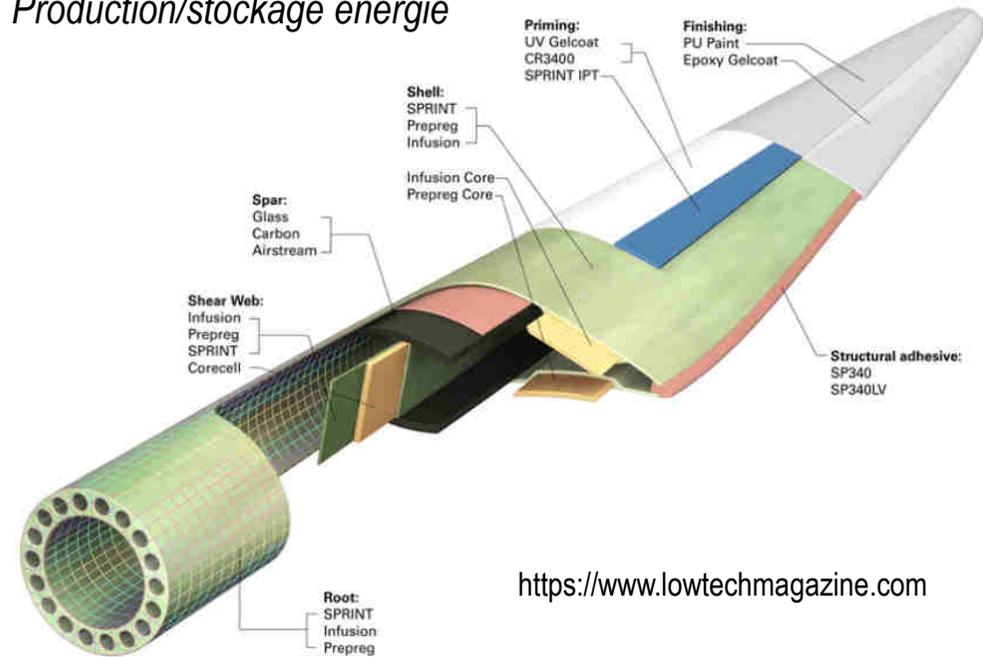
- Carbon laminate
- Carbon sandwich
- Fiberglass
- Aluminum
- Aluminum/steel/titanium pylons



Matrices polymère  
Adhésifs structuraux

Challenges:

- Composition: toxicologie (BPA-based), coût
- Procédés d'imprégnation / mise en forme : temps cycle, énergie
- Recyclage
- Réparation (voire autoréparation)
- Production/stockage énergie



<https://avaloncsf.files.wordpress.com/>

<https://www.lowtechmagazine.com>

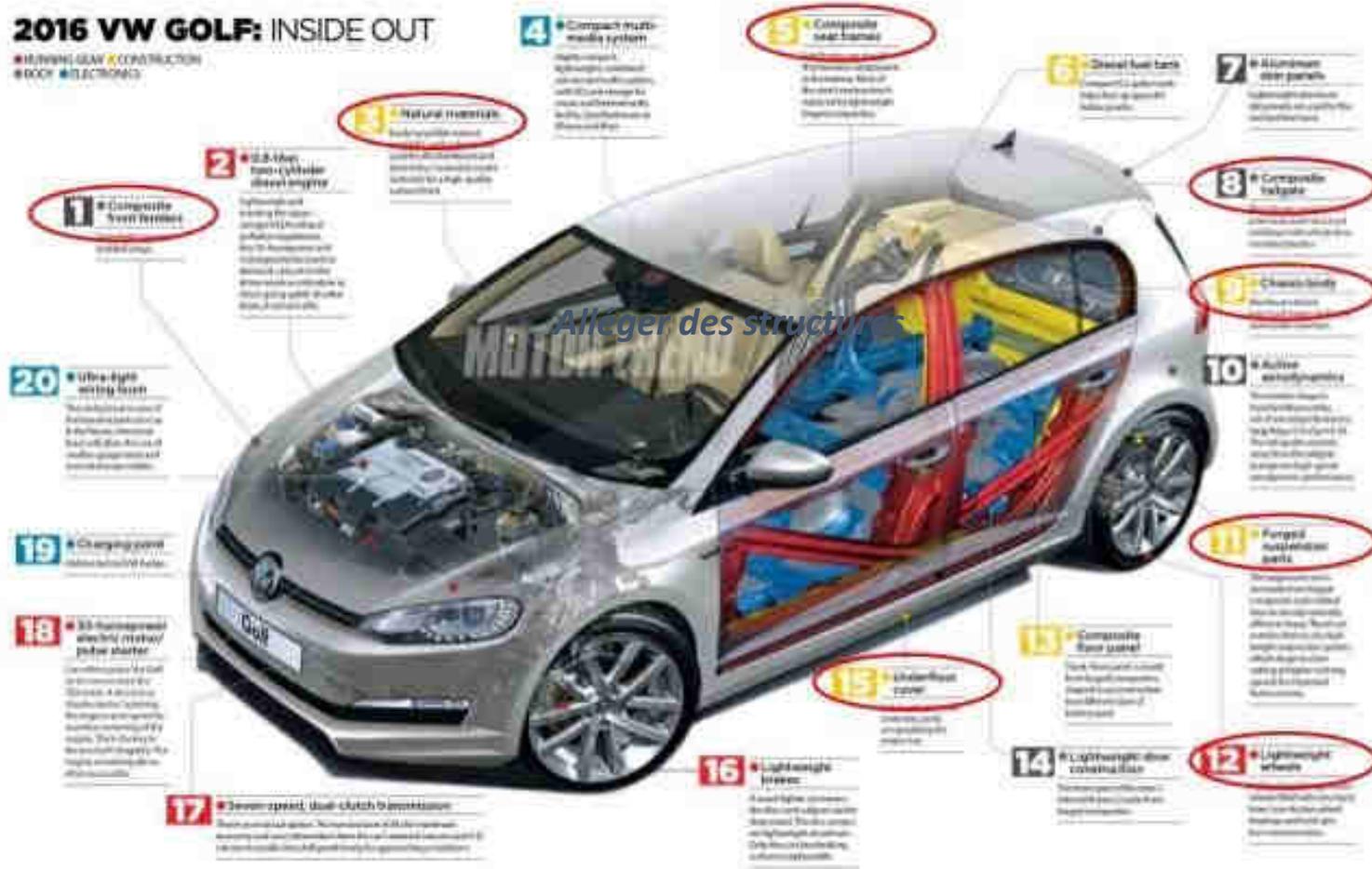
# REPONDRÉ A DES FONCTIONNALITES AVEC LES POLYMERES

*Alléger des structures*

## Multiple Composite Materials

### 2016 VW GOLF: INSIDE OUT

• HYBRID GLASS COCONSTRUCTION  
• BODY ELECTRONICS



*Alléger des structures*

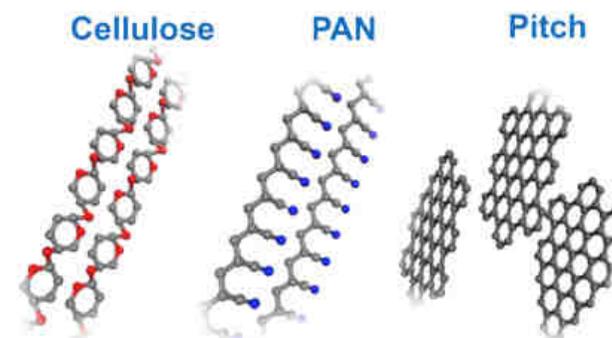
<https://latestmarketupdates.tumblr.com>

# REPONDRÉ A DES FONCTIONNALITES AVEC LES POLYMERES

*Concevoir des renforts à partir de polymères ...*



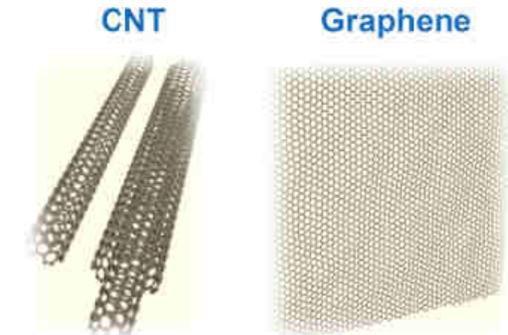
ConCarb project (Suède)



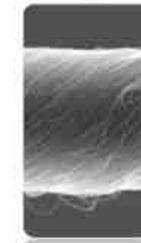
- Oxidation
- Pyrolysis and graphitization



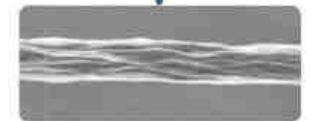
Carbon Fibers



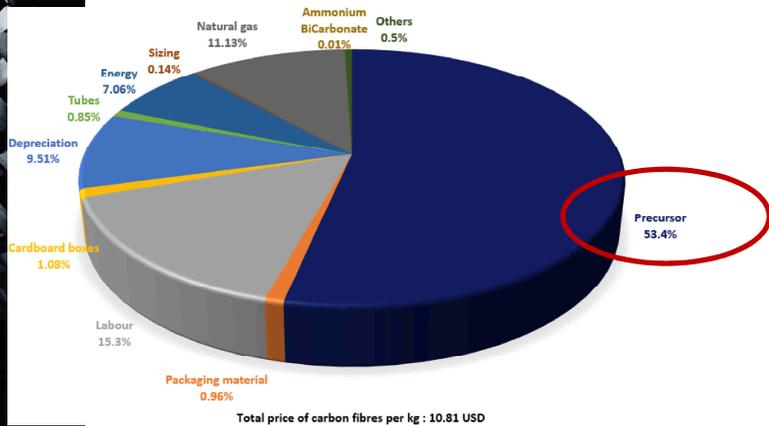
Ordered Assembly



CNT fibers



Graphene fibers

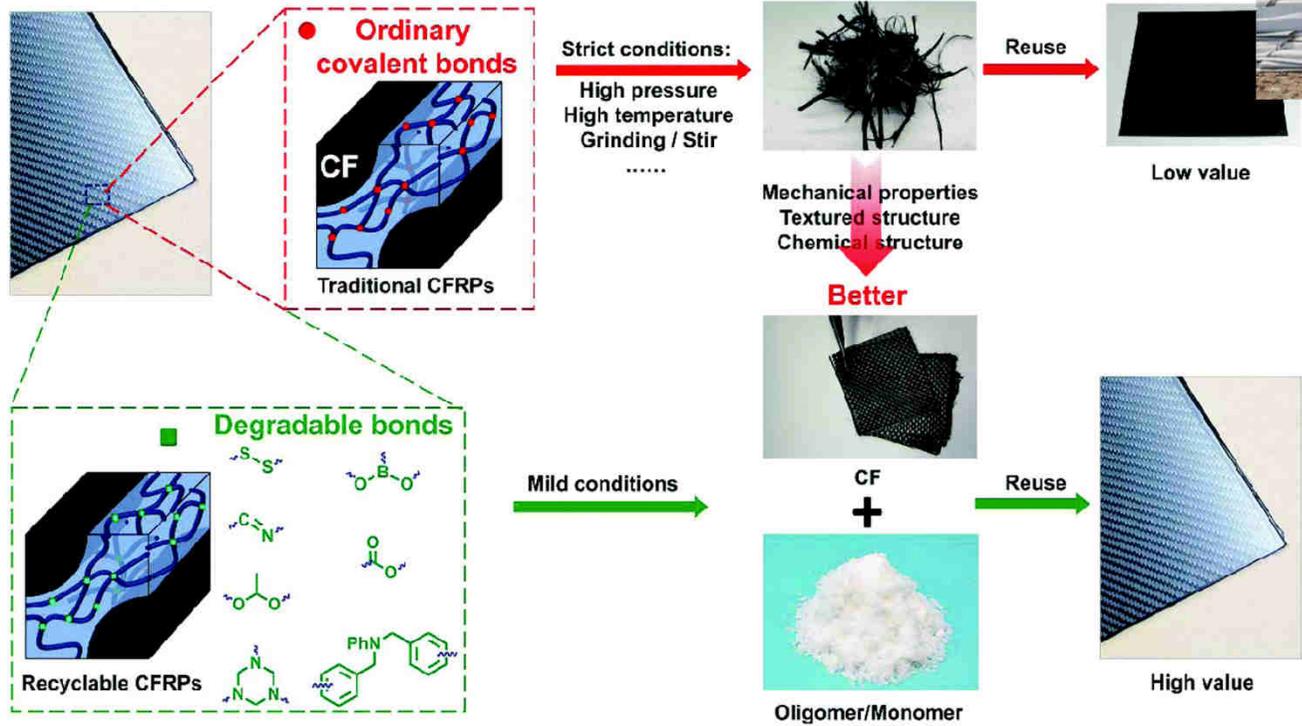


S. Nunna et al., Heliyon 5 (2019)

Z. Xu et al., Materials Today (2015)

# REPRENDRE A DES FONCTIONNALITES AVEC LES POLYMERES

*Savoir recycler les matériaux composites ...*

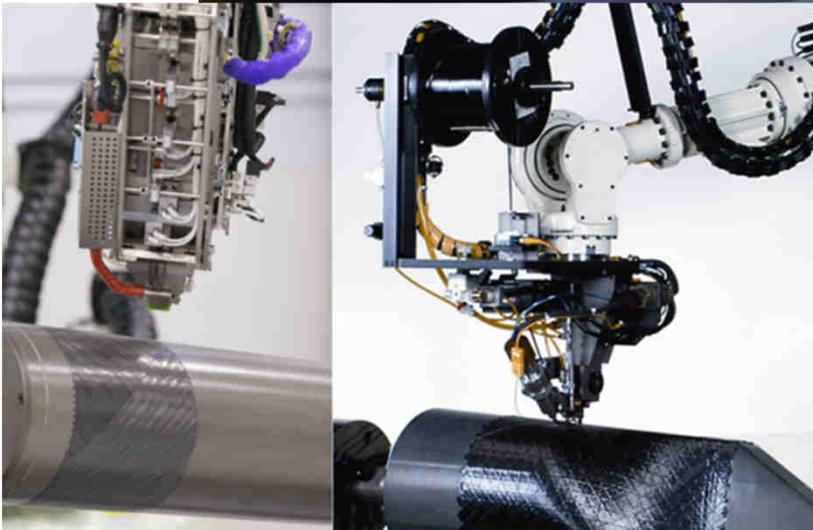
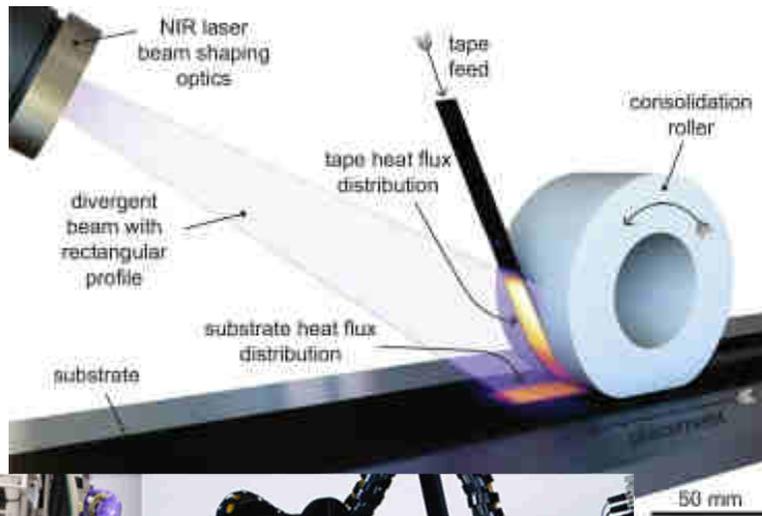


Site d'enfouissement de pales d'éoliennes

B. Wang et al., Green Chem. (2019)

# REPONDERE A DES FONCTIONNALITES AVEC LES POLYMERES

*Des polymères pour savoir produire des matériaux composites 'intelligents'*



C.M. Stokes-Griffin et al., Composites Part A (2016)  
<http://www.automateddynamics.com>

# UNE PLACE QUI SERA ENCORE IMPORTANTE ...

## **Pouvoir être ré-utilisés**

- . sous leur forme initiale
- . sous d'autres formes pour d'autres usages (avec l'empreinte la plus faible)

## **Etre capables de s'auto-réparer**

- . pouvoir se réparer sous un stimulus externe
- . savoir s'auto-réparer

## **Reconcevoir des polymères**

- . à base de ressources renouvelables
- . intégrant les étapes de fin de vie
- . Intégrant leur analyse du cycle de vie



**Science & Société  
Education**

## **Répondre spécifiquement à un usage/multifonctionnalité**

- . intégrer une multifonctionnalité
- . répondre à des stimuli externes

**'Sustainable and Safe - by -Design Polymers'**