

Polymères stratégiques sensibles pour l'industrie : bioressources, recyclage, quelles stratégies ?

Patrick MAESTRO, Denis BORTZMEYER

*Patrick MAESTRO est directeur scientifique du groupe Solvay.
Denis BORTZMEYER est directeur scientifique dans le groupe
Arkema.*

1 Bref état de l'art sur les polymères

1.1. Définition

La **Figure 1** montre le « plat de nouilles » que Pierre-Gilles de Gennes donnait comme illustration du comportement d'un polymère. La **Figure 2** schématise les molécules composantes de ces « nouilles », les monomères. C'est de la chimie, de la chimie organique, de la chimie de polymérisation qui va faire en sorte d'associer ces monomères¹.

1. Les monomères sont de petites molécules qui forment les polymères en se regroupant.

1.2. Applications des polymères

Les polymères ? Ils sont partout ; c'est ce que la **Figure 3** illustre. Sans polymères, pas de téléphone, pas de prothèses, pas de voitures, pas d'avions, pas de trains, en tous cas pas au niveau de performance énergétique permis par la légèreté et les performances mécaniques et électromagnétiques qu'amène le polymère. On trouve aussi des polymères dans les formulations liquides, des polymères hydro-dispersables ou oléo-dispersables, qui sont à la base des compositions des shampoings, des cosmétiques, des

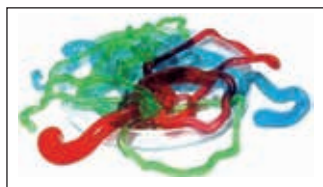


Figure 1

Représentation imagée d'un polymère proposée par Pierre-Gilles de Gennes.

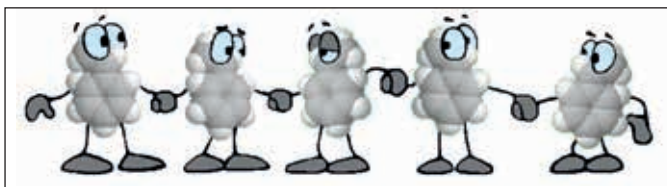


Figure 2

Représentation imagée d'un polymère comme une association de monomères.



Figure 3

Multiplés exemples de domaines où sont utilisés des polymères.

peintures, des lubrifiants, et encore des formulations pour l'agrochimie.

1.3. Quelques exemples de polymères

Les polymères des objets du quotidien sont essentiellement issus de synthèses, à partir d'enchaînements de molécules simples, appelées monomères, comme celles qui sont représentées sur la **Figure 4**.

Le choix et l'assemblage des unités de base permettent de définir les propriétés du polymère final. On peut donc voir que l'intervention de la chimie est cruciale pour la synthèse des polymères. Au passage, notons l'ambiguïté de l'expression « chimie décarbonée » utilisée quand on parle du changement climatique, car le carbone, c'est déjà toute la chimie organique et la chimie du vivant. Il vaudrait

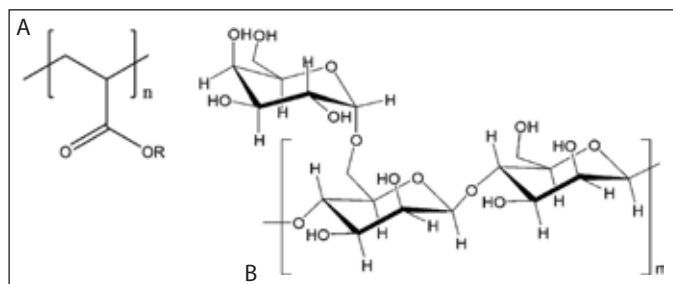


Figure 4

Exemples de polymères synthétiques (A) les polyacryliques et de polymères naturels (B) les polysaccharides.

donc beaucoup mieux parler d'une chimie durable, respectueuse de l'environnement, ce que, par exemple, l'utilisation raisonnée de la biomasse, le recyclage, la biodégradabilité contrôlée, permettront d'obtenir dans le futur. Il existe aussi quelques polymères naturels et la **Figure 4A** donne un exemple de **polymères synthétiques** (les acryliques) et la **Figure 4B** de **polymères naturels** (des polysaccharides comme les guar²), ou les gommex xanthane³ que l'on utilise très largement pour modifier la rhéologie⁴ des dispersions dans un grand nombre de domaines, depuis l'alimentaire jusqu'à l'extraction du pétrole.

Une très grande gamme de polymères a été développée

2. La gomme de guar est un polysaccharide extrait de la graine du haricot de guar.

3. La gomme xanthane est un polysaccharide obtenu naturellement par l'action d'une bactérie sur des sucres.

4. La rhéologie est l'étude de la déformation et de l'écoulement de la matière sous l'effet d'une contrainte appliquée.

dans les 50 dernières années. Parmi les plus répandus, citons les polyoléfines comme le polypropylène (**Figure 5A**), le polyéthylène (**Figure 5B**), célèbres « polymères de commodité », comme le PVC (**Figure 5H**) très utilisé dans l'industrie du bâtiment, ou encore les silicones (**Figure 5I**) qui sont des élastomères⁵.

Plus récemment se sont développés les **polymères de spécialité** proprement dits, couvrant un grand nombre de propriétés (mécaniques, thermiques, électromagnétiques...) et de ce fait un champ d'applications quasiment infini. On peut ainsi mentionner le PVDF⁶ (**Figure 5C**) essentiel dans la composition des batteries lithium en développement massif, les polymères fluorés qui ont des propriétés de protection contre l'humidité par exemple, mais aussi les

5. Un élastomère est un polymère élastique *i.e.* qui supporte de très grandes déformations avant rupture.

6. Le PVDF (Fluorure de PolyVinylidène) est un polymère fluoré doté d'une très bonne résistance aux UV, au feu et aux agents chimiques.

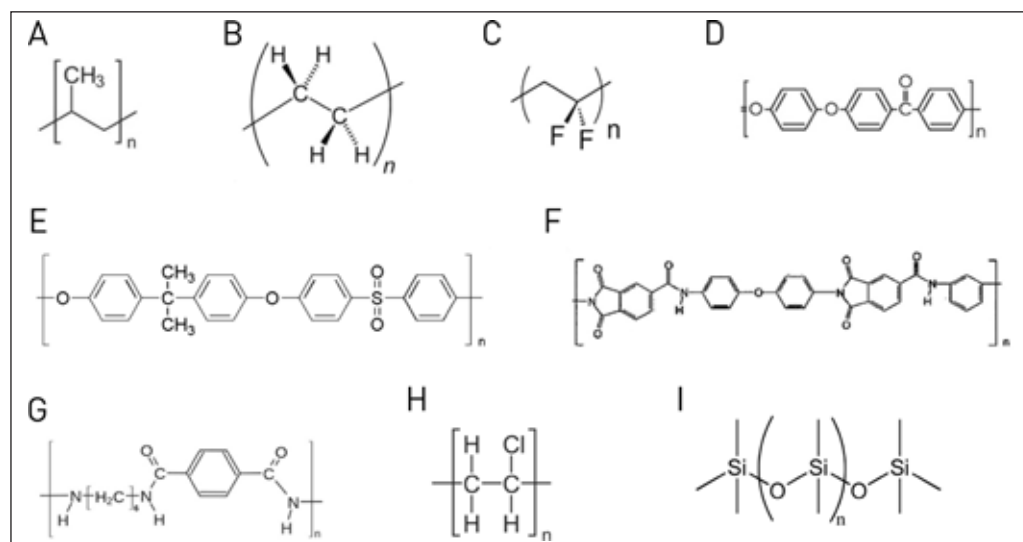


Figure 5

Exemples de polymères. A) Le polypropylène, B) le polyéthylène, C) le PVDF, D) les polycétones, E) les polysulfones, F) les polyamides imines, G) polyamides aromatiques, H) le PVC et I) les silicones.

polycétones (Figure 5D), polysulfones (Figure 5E), polyéthylène sulfure, polyamide imine (Figure 5F), des polyamides aromatiques (Figure 5G), que l'on retrouve abondamment dans notre vie quotidienne.

Les exemples de la Figure 5 font ressortir la très grande variété de polymères. On peut avantageusement les représenter dans une pyramide (Figure 6) où l'on retrouve, sous forme d'abréviations, toutes les molécules mentionnées. Un point majeur, qui accroît l'extrême variété du potentiel des polymères, c'est la possibilité de **combiner les performances en ajoutant des additifs appropriés, c'est-à-dire par la formulation.**

La première propriété des polymères, c'est la **légèreté**. C'est elle qui rend les polymères aussi appréciés par

les qualités d'usage : elle se traduit en **économie d'énergie** pour les objets qui roulent mais aussi en **facilité d'utilisation** : si nos téléphones ou nos ordinateurs portables ont été autant miniaturisés, c'est beaucoup grâce à cette légèreté des polymères. Autre avantage, à la légèreté on peut associer une quantité de propriétés : inertie chimique, résistance aux intempéries, protection à la corrosion, propriétés électromagnétiques, propriétés thermiques, propriétés de résistance à la rupture, etc. Et le transformateur peut alors combiner ces propriétés en fonction de l'application visée. Plus on monte dans la pyramide de la Figure 6, plus on va avoir des propriétés spécifiques recherchées dans les applications de nouvelles générations,

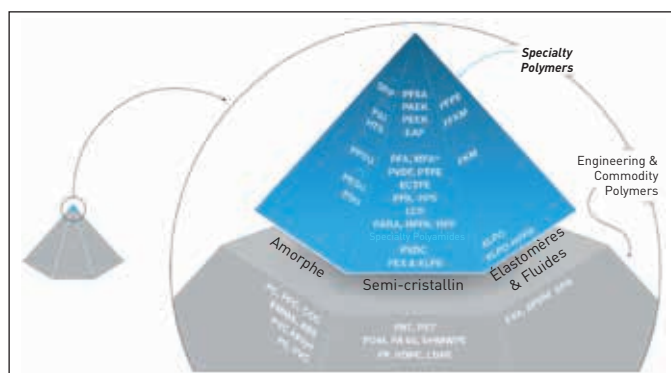


Figure 6

Classification des polymères en pyramide.

comme les dispositifs médicaux (prothèses, cathéters...), les sports (raquettes, skis, vélos...), l'énergie (piles à combustibles, batteries, pales d'éoliennes...), l'électronique (téléphones, ordinateurs, circuits imprimés...), les transports (aéronautique et spatial, ferroviaire, automobile).

Pour la **famille des composites**, on parle essentiellement de polymères thermodurcis-sables⁷ ou de polymères thermoplastiques. Ces derniers représentent un enjeu majeur pour le futur : dans la mesure où il sera possible de combiner légèreté et résistance mécanique comme pour les thermodurs, ils permettront en plus de belles propriétés de recyclage.

Les composites sont de plus en plus demandés pour les nouvelles technologies. Ils accompagnent le développement de l'impression 3D comme les

exigences de l'aéronautique. Tout ceci sollicite des formulations de plus en plus sophistiquées. À partir du polymère de base, on joue sur la chimie pour modifier les propriétés de base du polymère. La formulation consiste ensuite à introduire des additifs qui vont amener les propriétés complémentaires recherchées. La plupart du temps, il s'agira d'additifs minéraux fonctionnels, parfois d'additifs organiques, par exemple pour des propriétés antioxydantes.

Le développement des polymères fait appel à la science des matériaux au sens très large, et fait intervenir toutes les disciplines scientifiques : la chimie organique, et la chimie de polymérisation, et le génie chimique pour la synthèse et la fabrication industrielle, mais aussi la physique des matériaux et de plus en plus la modélisation. Une bonne connaissance de la science des matériaux permet de définir les charges minérales fonctionnelles adaptées à la fonction recherchée, mais aussi comment les formuler au

7. Un polymère thermodurcis-sable, par opposition au polymère thermoplastique, est un polymère qui, lorsqu'on le réticule, se rigidifie de manière irréversible.

mieux pour les intégrer dans le polymère et lui conférer ainsi la bonne combinaison de propriétés.

Un bon exemple de cette nécessité de combiner diverses compétences, et d'ailleurs spécialement critique à l'heure actuelle, est celui de la recherche de nouveaux polymères pour le développement des batteries. Il faut du minéral : lithium, cobalt, manganèse, nickel, etc., pour assurer les propriétés électrochimiques, mais il faut également des polymères dans les séparateurs, dans l'enveloppe des batteries et chaque fois avec des propriétés très particulières, pas seulement électrochimiques, mais aussi par exemple de résistance au feu. Ces combinaisons optimisées doivent permettre d'aller vers des batteries « tout solide ».

2 Les grands défis

2.1. En général : des problèmes posés à la chimie

Le grand défi posé devant le développement de l'utilisation (et donc de l'industrie) des polymères, c'est de faire que leur synthèse et leur utilisation soient « durables » au sens où elles doivent économiser les ressources et l'énergie de la nature, et contribuer au respect de l'environnement.

Il devient de ce fait indispensable que les polymères soient désormais des « **matériaux renouvelables** », à **faible impact environnemental**. Une voie à développer peut être de les fabriquer à partir de la **biomasse**, à condition que l'accès à celle-ci soit pérenne

en termes de coût et de spécifications, et ceci sur le temps long. L'analyse complète des cycles de vie (en termes de coûts et d'impact environnemental) permet d'avoir une évaluation précise du procédé envisagé et peut révéler des surprises ! Une autre voie peut être le **recyclage**, mais ce n'est pas toujours sans difficulté non plus. Dans tous les cas, les options doivent être bien pesées et évaluées avec les outils adéquats.

La technique de recyclage peut être mécanique et destiner le matériau à une utilisation « bas de gamme », comme le remplissage dans des goudrons. Elle peut aussi être chimique et permettre de redescendre au monomère, voire à la molécule. Cette technique recrée une filière pour disposer de molécules de façon économique : cela pourrait alors conduire à la construction de bioraffineries, sur le modèle de la filière du pétrole où l'on dispose de toutes les molécules « au robinet », avec malheureusement aujourd'hui un impact environnemental élevé. Le problème est que dans les bioraffineries d'aujourd'hui, on ne produit parfois que quelques molécules. Un objectif ambitieux sera de développer des systèmes qui fournissent toutes les molécules dont on a besoin (ou un grand nombre), comme molécules biosourcées ou comme molécules recyclées. On se doute bien que cela prendra du temps, mais les efforts dans ce sens doivent être soutenus.

Tous les progrès dans cette voie, c'est la chimie qui les concevra et en fera une réalité.

Ces objectifs, vertueux mais obligatoires, posent les bases d'un **programme de travail aux laboratoires** :

- Travailler énormément sur l'accès à la matière première, les synthèses et les procédés associés.
- Perfectionner l'analyse environnementale. L'analyse de cycle de vie est primordiale parce que la mise en œuvre d'un nouveau procédé de fabrication pour un composé primaire à partir de recyclages de biomasse⁸ doit reposer sur une idée précise de l'impact environnemental.
- Évidemment, diminuer les coûts parce que retravailler ces chaînes de recyclage ou d'obtention de polymères à partir de la biomasse accroît aujourd'hui tendanciellement les coûts de production.
- Enfin, travailler les propriétés. Cela concerne au premier chef les laboratoires de science des matériaux. On a vu les propriétés clés : réduction du poids, propriétés thermomécaniques, résistance au feu, propriétés électromagnétiques, rhéologiques, etc., le tout en maîtrisant la formulation pour l'intégration des phases actives dans les polymères.
- Pour cela, il faudra déborder d'**imagination scientifique** pour accéder à ces synthèses innovantes, tout en gardant l'accès aux propriétés différenciantes des formulations de polymères.

8. La biomasse est la matière organique d'origine végétale (microalgues incluses), animale, bactérienne ou fongique (champignons), utilisable comme source d'énergie.

2.2. Zoom sur l'enjeu du « sourcing⁹ »

La production mondiale de plastiques (**Figure 7**) est de l'ordre de 350 millions de tonnes. Cela paraît considérable, mais, comparé à la production annuelle de pétrole qui reste actuellement le « sourcing » majeur de notre carbone, c'est mineur. Les coûts des polymères sont affectés de toute façon, la réserve en carbone représentée par les polymères reste secondaire. La réflexion sur la remise en question du « sourcing » des matériaux polymères doit être faite à partir de sa place environnementale plutôt que sur les aspects de géopolitique, en se disant « comment avoir un sourcing qui permette d'avoir

9. « Sourcing » désigne l'« origine de la matière ou de l'élément considéré ».

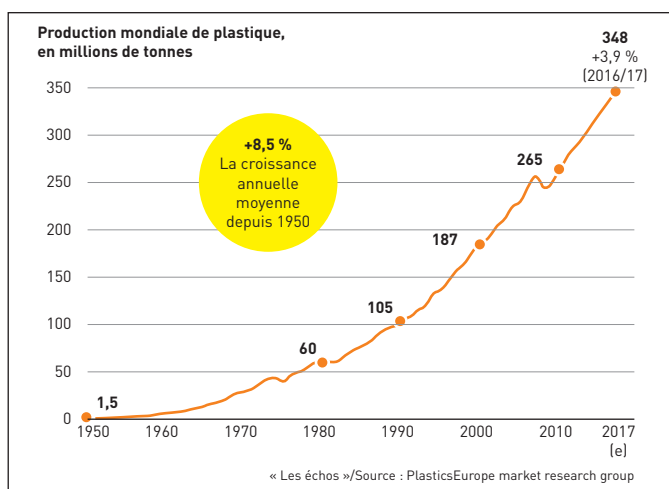


Figure 7

Évolution de la production mondiale de plastique en millions de tonnes de 1950 à 2017.

un meilleur impact environnemental ? », plutôt que « est-ce qu'on va trouver dans le monde suffisamment de carbone pour notre industrie des polymères ? ».

Quoi qu'il en soit, l'industrie des polymères comme toute industrie doit réfléchir à son impact environnemental (quelle est la fin de vie des matériaux ?) et en particulier à son impact en termes d'émissions de CO₂.

Pour les polymères, deux voies de gestion du carbone se présentent : d'une part, la voie « biosourcée » qui se résume par la question « comment, au lieu de partir du pétrole (un matériau pétrolier que j'extrait du sol) **avoir un carbone qui vient de l'atmosphère par une boucle courte** : CO₂ dans l'atmosphère, plante, utilisation dans un polymère, et retour dans l'atmosphère ? ». L'autre voie bien sûr c'est le recyclage : « Je fabrique un objet, je l'utilise, je le récupère, je retrouve le carbone dans son état de départ et je le réutilise

comme matière première ! ». J'ai ainsi une boucle vertueuse puisque mon matériau ne termine ni dans l'environnement ni dans l'atmosphère. C'est de cet aspect « **recyclage** » que l'on va traiter maintenant.

3 Le recyclage des polymères

3.1. Les technologies

Le recyclage des polymères existe déjà. Ainsi, dans le « packaging », une industrie pour laquelle la collecte est bien organisée, ou dans l'industrie des bouteilles, le recyclage des polymères fonctionne assez bien et de mieux en mieux (**Figure 8**). Malgré tout, sur l'ensemble des polymères, seulement environ le tiers est recyclé (**Figure 9**), une situation qu'il faut améliorer.

Mais comment ? Pour répondre à la question, il convient de regarder les technologies utilisées qui sont citées sur la **Figure 10**. Cet

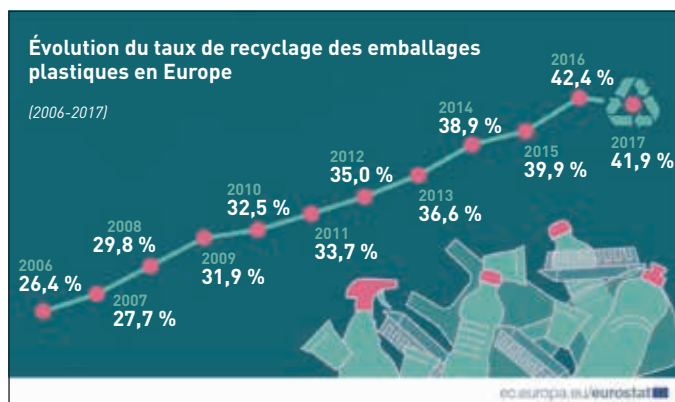


Figure 8

Évolution du taux de recyclage des emballages plastiques en Europe entre 2006 et 2017.

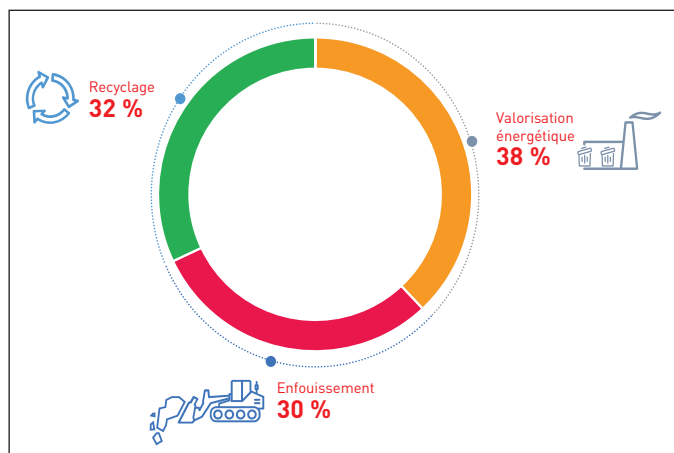


Figure 9
Répartition des différentes fins des vies possibles pour un polymère.

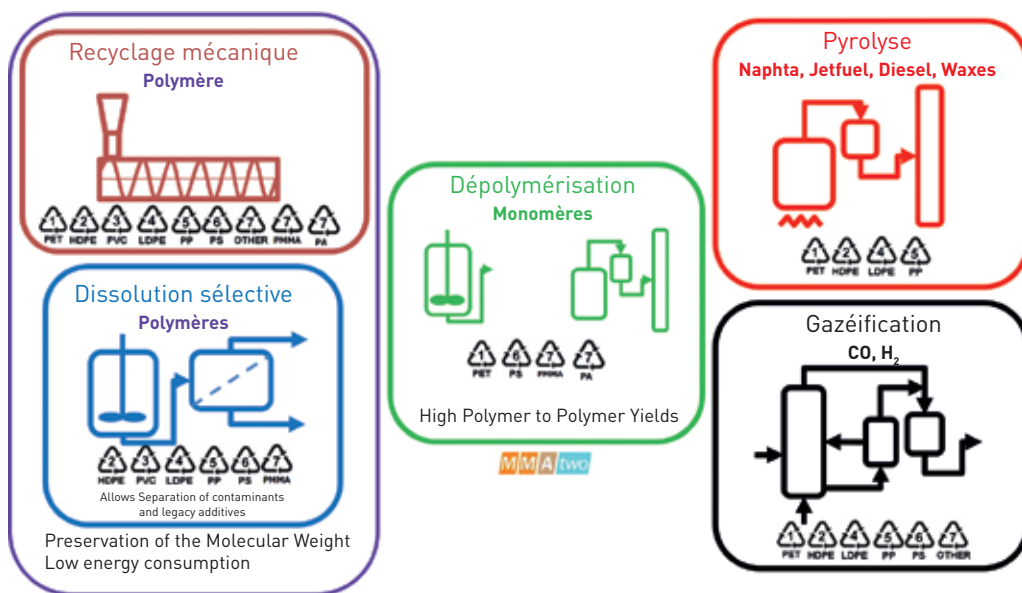


Figure 10
Technologies employées pour recycler les polymères.

aspect « technologie » est lié au problème de la collecte, c'est-à-dire de choisir ce que l'on récupère, un point majeur pour la chaîne du recyclage.

- Une première technologie est le **recyclage mécanique**, dans lequel on broie l'objet récupéré puis on l'injecte en filière

de fabrication. Si le produit est constitué de façon homogène, on peut effectivement procéder de cette façon-là. Le recyclage mécanique peut fonctionner mais il réclame un « sourcing » propre.

- Les polymères thermoplastiques des produits usagés,

quant à eux, peuvent être **refondus et renvoyés en fabrication**. Cette technique fonctionne bien si le produit de départ est pur, ce qui n'est pas garanti : dans un téléphone portable, même si on enlève les éléments mécaniques, il reste énormément de matériaux polymères différents, et on a affaire au recyclage d'un mélange compliqué dont les propriétés sont complexes et souvent inutilisables.

Cette situation conduit à un premier message sur lequel il convient d'insister : pour valoriser le recyclage par ces techniques, **il faut aller vers un éco-design des produits**, pour n'avoir à récupérer que des produits aussi purs et homogènes que possible.

- On a aussi des technologies à base de dissolution par des solvants.
- Des **techniques de dépolymérisation** peuvent aussi s'appliquer. C'est le cas où le polymère peut être ramené à l'échelle du monomère donc à son point de départ, purifié assez facilement et retrouver son état d'origine. Cette technologie s'adapte et permet **d'avoir un vrai recyclage**.
- Si ces séparations sont impossibles, car le mélange dans le produit est trop complexe, on peut avoir recours à des **technologies de pyrolyse**¹⁰. Pour simplifier, cela consiste à « tout brûler » sauf, qu'au lieu de brûler jusqu'à arriver au CO₂, on se limite à une pyrolyse intermédiaire,

10. Décomposition chimique d'un composé organique par une augmentation importante de sa température pour obtenir d'autres produits.

en général en l'absence d'oxygène. On récupère par ces techniques des mélanges complexes qui se rapprochent finalement du naphta¹¹ des raffineries et que l'on introduit dans le cycle industriel par les mêmes techniques.

Toutes ces technologies demandent encore des recherches pour être optimisées ; il reste beaucoup de choses à améliorer dans chacune d'elles pour qu'elles soient réellement applicables avec un bénéfice incontestable.

3.2. Exemple de la dépolymérisation des pales d'éoliennes

L'exemple des pales d'éolienne est intéressant. L'exploitation de l'énergie éolienne est soutenue par presque tout le monde (**Figure 11A**) mais, entre l'objectif écologique et la réalité, évidemment il y a trop de contraste, comme illustré par l'enfouissement des pales montré sur la **Figure 11B**. Les éoliennes, généralement faites en polymères époxy¹², sont difficiles à recycler. Le matériau Elium[®] mis au point par Arkema et mentionné sur la **Figure 12** a été utilisé pour fabriquer des pales. Il fait partie des polymères totalement dépolymérisables (**Figure 13**). Produit par un traitement thermique approprié, il peut être

11. Issu de la distillation fractionnée du pétrole, le naphta est un intermédiaire entre l'essence et le kérosène.

12. Se dit d'un corps formé à partir d'un époxyde, un composé à chaîne fermée dans lequel la fermeture du cycle est assurée par un atome d'oxygène reliant deux atomes de carbone.



Figure 11

L'éolien, un problème de recyclage des pales.



Figure 12

L'Elium®, un polymère dépolymérisable développé par Arkema.



Figure 13

Photographie d'une pale d'éolienne.

ramené jusqu'à l'échelle des monomères, purifié, et à ce moment-là refaire le matériau natif. C'est donc un matériau totalement recyclable.

3.3. Exemple du recyclage mécanique

Le recyclage mécanique comme vu plus haut et illustré (**Figure 14**) consiste à prendre un matériau, à le broyer puis à le réinjecter dans un procédé de fabrication (reprocesser). Ceci réclame un fort degré de pureté du matériau recyclé pour éviter les réactions et comportements parasites des impuretés.

Un deuxième message est important à faire passer : c'est que ces techniques de recyclage mécanique doivent être mises en œuvre sur des

matériaux purs. Or les matériaux purs, ce n'est pas forcément en fin de vie qu'un objet complet les offre. C'est en fait au cours du cycle de fabrication qu'on les trouve. Explication : la fabrication par injection, par exemple des pièces qui vont constituer les objets finis (chaussures de sport, de ski, etc.), ne se fait pas sans un certain taux de rebut. Ces rebus sont en général assez purs parce qu'ils correspondent à des pièces élémentaires et les recycler est tout à fait faisable et efficace.

Autre point important encore : **le recyclage de l'avenir commencera par la mise au point de « boucles courtes »** : le recyclage des rebus de fabrication. C'est beaucoup plus



Figure 14

Le processus du recyclage mécanique des polymères.

profitable, en termes de bénéfice environnemental, qu'une boucle longue où l'on fabrique un objet complet, l'amène en fin de vie, puis le recycle.

3.4. L'importance de l'éco-design

Un dernier **point important est l'éco-design**. Pour bien recycler, il est intéressant d'avoir des pièces homogènes en termes de matériaux. Cette chaussure (**Figure 15**), c'est la Cyclon™ : elle est faite presque intégralement



Figure 15

Photographie de la Cyclon™.

à partir de matériaux polyamides biosourcés (incidemment fabriqués par Arkema). Cela permet à cette chaussure en fin de vie d'être soumise à un broyage complet et réintroduite en fabrication pour refaire le même objet, puisque son design a été prévu pour cela. Cette façon de faire a une conséquence étonnante : cette chaussure n'est pas vendue mais louée aux utilisateurs ! On la loue et au bout de 6 mois, on la ramène au fabricant qui vous en donne une deuxième paire dans le cadre du contrat de location ; la vieille chaussure est passée dans le broyeur puis à nouveau dans l'injecteuse. Ce très intéressant concept de circuit fermé ne va peut-être pas se généraliser du jour au lendemain à l'ensemble des paires de chaussures, mais il illustre très bien l'importance de **faciliter le recyclage en repensant le design**.

Le recyclage : une aventure technique et scientifique qui commence !

Ce n'est pas forcément très glamour de travailler dans le recyclage... Ça fait un peu chiffonnier tout ça. En fait, **c'est vraiment une aventure qui commence** et c'est tout à fait passionnant.

Prenons l'exemple de la société Carbios qui industrialise une dépolymérisation par des procédés enzymatiques. Ils développent des procédés utilisant des enzymes¹³, donc des procédés du vivant, pour effectuer la dépolymérisation de bouteilles en PET¹⁴ et revenir au monomère. C'est vraiment une technologie de rupture.

L'industrie du recyclage va aussi voir des changements dans l'organisation des différents acteurs en faisant émerger des boucles courtes de recyclage ; de nouveaux acteurs se positionneront sur ce genre de technologies. Insistons encore une fois sur la nécessité de prendre en compte du recyclage dès le design. Nos adhésifs en donnent un exemple : sous la marque Bostik, nous avons déjà de nombreux projets de collage compatibles à un décollage facile pour permettre un démontage et une recyclabilité des objets.

La vigueur, le dynamisme et la richesse de l'industrie du recyclage, les thématiques scientifiques et industrielles impliquées **devraient attirer beaucoup de talents dans le proche avenir**, un résultat positif des changements culturels actuellement à l'œuvre vers les dimensions écologiques, les économies de ressources, naturelles, la prise en compte des bilans carbone, etc. **qui sont aujourd'hui réellement au premier rang des préoccupations de la société.**

13. Une enzyme est une protéine dotée de propriétés catalytiques c'est-à-dire qu'elle est capable d'accélérer une réaction chimique.

14. Le PET (PolyÉthylène Téréphtalate) est un polymère de type polyester.