



HAL
open science

Les polymères biosourcés, vecteurs d'innovations et acteurs d'un développement durable

Luc Avérous, Sylvain Caillol

► **To cite this version:**

Luc Avérous, Sylvain Caillol. Les polymères biosourcés, vecteurs d'innovations et acteurs d'un développement durable. *L'Actualité Chimique*, 2021, 456-457-458, pp.95-100. hal-03058563

HAL Id: hal-03058563

<https://hal.science/hal-03058563v1>

Submitted on 11 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 polymères biosourcés : vecteurs d'innovations et acteurs d'un développement durable. [Biobased polymers: vectors of innovation and players in sustainable development and.]

Luc Avérous¹, Sylvain Caillol²

- 1- BioTeam/ICPEES-ECPM, Université de Strasbourg, CNRS, 25 rue de Becquerel, 67087 Strasbourg (France).
Email : luc.averous@unistra.fr
- 2- ICGM, Univ Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier (France)

Résumé : Acteurs d'un développement durable et porteurs de nombreuses innovations récentes, les polymères biosourcés est le domaine des matériaux polymères qui a une des plus fortes dynamiques, avec des croissances qui s'écrivent à 2 chiffres. Ce domaine qui s'inscrit dans des attentes sociétales et environnementales est ici présenté aux travers de nombreux exemples. Il s'intègre dans une chaîne de valeurs qui part de la ressource (biomasse) et va jusqu'aux produits finis. Ces matériaux se retrouvent de plus en plus souvent dans la vie de tous les jours, dans de très multiples secteurs et applications.

Abstract: Biobased polymers, actors of a sustainable development and vectors of many recent innovations, is the field of polymer materials which has one of the strongest dynamics with growth rates in double digits. This field, which is in line with societal and environmental expectations, is presented here through numerous examples, integrating the chain value starting from the resource (biomass) till end products. Indeed, these materials are found more and more often in everyday life, in a wide range of sectors and applications.

Mots-clés -keywords : polymère ; biosourcé, biomasse, biodégradable, réseau adaptable covalent, vitrimère

Les polymères biosourcés sont par définition des polymères partiellement ou totalement biosourcés, c'est-à-dire obtenus à partir d'une ressource renouvelable qui est la biomasse. La biomasse est l'ensemble de la matière organique produite par des organismes vivants (d'origine animale, végétale et par les microorganismes). Il faudra se référer à 3 numéros récents de l'Actualité Chimique [1-3] pour retrouver les différentes notions de base, structures chimiques, et les avantages et applications de ces polymères. Dans ce domaine, il existe beaucoup de confusion entre « polymères biosourcés » et « polymères biodégradables », car certains polymères biosourcés sont aussi biodégradables (cas de l'amidon ou de l'acide polylactique (PLA)). Le caractère biosourcé fait notamment référence à l'origine des atomes, et notamment des carbones de ces matériaux (carbone biogénique avec une teneur en C₁₄ positive). A l'opposé, le caractère biodégradable fait référence à une des fins de vie potentielles de ces matériaux, qui s'ajoute à la liste des autres fins de vie conventionnelles potentielles (recyclage, valorisation thermique ...).

C'est un secteur de recherche qui s'est très fortement développé depuis l'aube de ce nouveau millénaire notamment dans un contexte de chimie verte, de développement durable, de préservation de l'environnement et de bioéconomie favorable. Aussi, la très grande majorité des laboratoires de recherche polymères en France aborde maintenant ce thème très porteur dans au moins, un de leurs axes de recherche. Cet élan global de recherche est relativement récent, hormis pour quelques rares laboratoires historiques de l'INRAe (anciennement INRA) ou du CNRS, unités de recherche mixtes (UMR) ou propres, tels que par exemple le CERMAV à Grenoble. Par contre,

l'industrie s'était intéressée à la production de polymères biosourcés depuis bien plus longtemps même si la croissance de la production a plus particulièrement progressé depuis une décennie. Les croissances dans ce secteur s'écrivent souvent à 2 chiffres avec une production mondiale de polymères biosourcés, qui est estimée aux environs de 4 Mt en 2019, issue de 5 Mt de biomasse traitées, selon une étude très récente du Nova-Institute [4]. Cependant, elle ne représente qu'environ 1% de la production mondiale de polymères, pas plus. Ces polymères n'ont donc pas pour vocation de remplacer l'ensemble des polymères d'origine purement fossile. Ces polymères restent des polymères de niche, même s'ils sont utilisés dans quasiment tous les secteurs industriels. Il est à noter que les pays Européens qui ne produisent à l'origine qu'environ 20-25 % de ces polymères sont un de leurs principaux marchés avec un effort de R&D croissant. La recherche globale européenne dans ce domaine fait en effet référence dans le monde, notamment sous l'impulsion de l'Europe avec de très nombreux projets financés dans le cadre des grands programmes de recherche Européens (Exemples : Programmes H2020, H2020-BBI ...) associés souvent à la bioéconomie. En France, il existe de très nombreuses structures qui accompagnent la recherche dans ce domaine, on peut par exemple citer le Pôle de compétitivité de rang mondial de la bioéconomie IAR. Ce thème relève de très nombreux autres pôles de compétitivité, d'instituts CARNOT et de divers organismes (ADEME).

Les polymères biosourcés : acteurs d'un développement durable.

A l'analogie des raffineries conventionnelles qui traitent de ressources fossiles (pétrole, gaz ...), il existe les bioraffineries dans lesquels l'on retrouve en entrée diverses biomasses qui sont ensuite transformées par voies physiques, chimiques et/ou biochimiques (biotechnologie blanche). Ces biomasses sont souvent spécifiques et issues, par exemple, de la production de plantes annuelles (blé, maïs ...) ou de l'exploitation des forêts et du bois. Pour conduire à des entités industrielles économiquement viables l'ensemble des coproduits générés sont valorisés pour des secteurs tels que l'énergie, la chimie, les matériaux et l'alimentation humaine et animale. On produit donc à la fois des composés en faibles volumes, souvent à forte valeur ajoutée, et d'autres à plus gros tonnage souvent à plus faible valeur ajoutée.

Les polymères biosourcés sont donc constitués (en intégralité ou en partie) de carbone renouvelable, réduisant d'autant l'utilisation de carbone fossile, ainsi que le relargage en fin de vie de CO₂ d'origine fossile, en diminuant l'effet de serre global. Cependant, la teneur en carbone renouvelable n'est pas nécessairement synonyme d'un gain en termes d'impact environnemental, car on doit prendre en compte l'analyse globale du cycle de vie (ACV) avec notamment les impacts générés par la production de la biomasse (cultures, mécanisation, irrigation, intrants chimiques, collecte ...). Ainsi, certaines cultures peuvent générer beaucoup plus d'impact que d'autres, et par voie de conséquences, peuvent conduire à l'élaboration de polymères biosourcés présentant des impacts environnementaux importants. Le choix des cultures est donc très important, et démontre notamment tout l'intérêt de la valorisation de co-produits agricoles en chimie, et dans les bioraffineries.

Pour simplifier, il existe 2 grandes stratégies pour obtenir des polymères biosourcés : (i) par bioproduction de (bio)macromolécules qui ont des architectures proches des polymères finaux visés, (ii) par biosynthèse de molécules de petite taille que l'on va associer entre elles par voie chimique (polymérisation) pour produire des architectures macromoléculaires spécifiques. Suivant la première stratégie, au sein des bioraffineries, des polymères biosourcés peuvent être directement produits et/ou extraits de la biomasse. C'est le cas par exemple de polysaccharides ou des polymères bactériens tels que les polyhydroxyalcanoates (PHA), qui sont des polyesters. Cette extraction peut être suivie ou non de modifications chimiques comme c'est souvent le cas pour les polysaccharides pour produire des dérivés (exemple : acétate de cellulose). Pour la seconde stratégie et à l'identique des polymères d'origine fossile, le choix des synthons (« Building blocks » en anglais. Il s'agit de briques moléculaires de base - analogie avec des briques de Lego[®] - qui permettent de faire de grands

ensembles (macro)moléculaires lorsqu'elles sont associées) est fondamental dans les schémas stratégiques d'élaboration d'un grand nombre de polymères biosourcés et matériaux (Figure 1). De plus en plus souvent, les polymères sont synthétisés à partir de synthons biosourcés, combinés ou non à des synthons fossiles. Au-delà de leur utilisation en tant que monomères, les synthons sont aussi souvent des molécules plateforme, à partir desquelles on va pouvoir élaborer d'autres molécules par voie chimique ou biochimique [5]. Les stratégies de production de synthons s'inscrivent dans des schémas économiques globaux en relation avec des agricultures et des agro-industries régionales ou nationales. Aussi, par exemple, Le département de l'énergie des États-Unis (DoE) a sélectionné dès 2004 une douzaine de synthons biosourcés stratégiques au travers d'une approche de plateforme (Figure 2) [5]. L'idée de ce rapport était de stimuler la production de ces molécules biosourcées sur le sol américain, dans des bioraffineries locales, pour fournir l'industrie en substitution ou en complément aux molécules fossiles et en relation avec l'économie du pays. Ces molécules portent pour la plupart des groupements réactifs tels que double liaisons, fonctions hydroxyle ou acide carboxylique, ce qui va permettre de les associer entre elles (liaisons covalentes ...), et d'ouvrir de grands domaines applicatifs (solvants, additifs, matériaux). Cette liste de base a été plus récemment complétée en ajoutant d'autres molécules stratégiques telles que et l'éthanol [6]. Au-delà de l'aspect solvant, on peut obtenir de l'éthylène par déshydratation de l'éthanol, ce qui permet de produire du polyéthylène biosourcé dans des unités de production conventionnelles, à l'exemple de ce qui est développé industriellement au Brésil, en partant de la canne à sucre.

Figure 1

Figure 2

Dans le domaine des synthons, il existe 2 grandes stratégies : (i) la voie mimétique avec des « copier-coller » de molécules fossiles existantes comme dans le cas de l'éthylène biosourcé. Les schémas de développement sont donc relativement courts. Les unités de production sont prêtes et les marchés sont potentiellement existants avec un risque limité. (ii) On développe de nouvelles molécules pour lesquelles on devra démontrer leurs propriétés et avantages et pour lesquelles il va falloir créer l'ensemble de la chaîne industrielle et de valeur jusqu'au consommateur. On a ainsi vu apparaître sur le marché de « nouveaux » synthons disponibles à grande échelle tels que (i) l'isosorbide [3] qui est produit industriellement en France par Roquette Frères à partir de sorbitol (Figure 2), une molécule biosourcée importante [7] largement produite à partir d'amidon, ou (ii) des dérivés furaniques qui permettent d'envisager par exemple la production d'un substitut au PET totalement biosourcé, avec la production de poly(éthylène furanoate) (PEF) à partir d'acide 2,5-furane dicarboxylique (Figure 2) obtenu à partir de cellulose ou d'hémicellulose. Ces nouveaux synthons biosourcés permettent notamment de synthétiser de nouvelles architectures macromoléculaires et d'offrir, comme le montre le cas du PEF, de nouveaux polymères avec des propriétés spécifiques, avec le potentiel d'ouvrir de nouveaux marchés. Cependant, dans la mesure où la dangerosité des substances chimiques est liée à leur structure – et non à leur origine – des substances d'origine naturelle peuvent aussi présenter des dangers. La naturalité ne garantit en effet en rien l'innocuité. Ainsi, les synthons biosourcés produits par voie mimétique présentent les mêmes dangers que leurs équivalents fossiles. Ainsi l'épichlorohydrine biosourcée issue de la glycérine d'huile végétale est tout aussi cancérigène que son équivalent fossile issu du propylène. En revanche, pour la voie conduisant à des nouvelles molécules, la R&D s'attache à choisir et sélectionner les substances biosourcées les moins dangereuses.

Le secteur des polymères biosourcés est un cas d'école de l'association de 2 domaines scientifiques qui pendant longtemps communiquaient peu entre eux, avec des cultures sensiblement différentes. Il s'agit des secteurs de la chimie des matériaux et celui de la biologie et de la biochimie. Au-delà des

demandes du marché et des attentes sociétales en faveur de l'environnement, le développement et l'innovation dans le domaine des polymères biosourcés est de plus en plus catalysé par l'association entre les domaines de la chimie (Chem) et des biotechnologies (Biotech). On parle d'approche « Chem-Biotech ». En contraste, et pour faire simple, la synthèse de polymères fossiles est « figée » sur les bases de la chimie organique de synthèse, même si celle-ci s'ouvre de plus en plus aux principes d'une chimie verte, et à de nouvelles catalyses. Dans le cas des polymères biosourcés, l'association Chem-Biotech permet d'ouvrir de très larges horizons mais nécessite au sein des grands groupes industriels de la chimie, l'acquisition de nouvelles cultures scientifiques. Cette association est actuellement favorisée par la forte croissance et le développement des biotechs, avec également l'essor de disciplines connexes relativement jeunes telles que la biologie synthétique qui permet, par exemple, de modifier des micro-organismes afin de leur faire produire des molécules « à façon » en fonction de la source de carbone [8].

Les enzymes sont impliquées dans de nombreuses voies et aspects de synthèse. Par exemple, dans le cas de la polymérisation enzymatique, des enzymes telles que des lipases sont utilisées en remplacement de catalyseurs conventionnels [9]. Au-delà de la catalyse, les microorganismes (bactéries, champignons...) ou les enzymes seules sont impliqués (i) directement dans la bioproduction de polymères tels que les polymères bactériens ou (ii) dans la biosynthèse de synthons (ex. : fermentation lactique de sucres pour la production d'acide lactique). Le cas de la production industrielle de PLA à près de 200.000 tonnes par an est un bel exemple d'association Chem-Biotech avec un processus dans lequel va se succéder : (i) la lacto-fermentation qui permet de produire l'acide lactique et (ii) la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) qui permet de produire le PLA à partir du monomère bio-synthétisé. De manière globale, à partir des différents synthons produits par fermentation, on peut actuellement développer de très nombreux polymères avec de nouvelles architectures. Les principaux synthons largement disponibles aujourd'hui sont des diols (ex. : éthanediol, propanediol, butanediol, isosorbide), des acides dicarboxyliques (ex. : acides oxalique, malonique, succinique, glutarique, fumarique, itaconique, adipique, furane-dicarboxylique ou sébacique), des hydroxyacides (ex. : acide lactique, hydroxy-propionique ou malique) et des diamines (ex. : éthylène-diamine, putrescine ou cadaverine). Les polymères biosourcés correspondants (polyesters, polyamides, polyéthers, polycarbonates, polyuréthanes ...) sont synthétisés principalement par polycondensation, polyaddition ou par polymérisation par ouverture de cycle en utilisant les groupements réactifs portés par ces briques élémentaires. Dans une approche plus orientée vers la chimie verte, on peut aussi polymériser ces synthons par catalyse enzymatique [9].

Plus récemment ces approches sont aussi utilisées dans un contexte de déconstruction contrôlée de polymères en fin de vie. On parle de recyclage biologique, comme le montre l'exemple récent sur le PET par Carbios (France) [10] ou sur d'autres systèmes tels que les polyuréthanes avec une dégradation enzymatique contrôlée [8, 10-11] qui permet de produire des molécules par scission de liaisons covalentes des réseaux macromoléculaires. A partir des molécules ainsi obtenues, on peut produire une seconde génération de polymères par synthèse chimique. On développe ainsi un cycle de construction/déconstruction durable (Figure 3).

Figure 3

Les polymères biosourcés : porteurs d'innovations.

Dans une approche de chimie verte, l'industrie ambitionne notamment le remplacement de monomères dangereux par des monomères biosourcés moins toxiques, se conformant notamment à l'évolution de la réglementation dédiée aux substances chimiques, et notamment le règlement Européen REACH (Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals, CE/1907/2006). Ainsi le

remplacement de certaines substances est un enjeu très important, porteur d'innovations dans les polymères biosourcés. Typiquement, **les polyuréthanes** dont la production croissante avoisine les 20Mt/an en 2020, sont synthétisés à partir d'isocyanates très toxiques (certains sont cancérigènes). Ainsi, de nombreux travaux visent à proposer des voies d'accès à des polyuréthanes sans isocyanates, les NIPUs pour Non-Isocyanate Polyuréthanes, notamment à partir de ressources renouvelables [12, 13] et en particulier selon la voie des **polyhydroxuréthanes** (PHU)s. Ces PHUs sont en effet synthétisés par polymérisation par étapes de monomères carbonates cycliques et d'amines (Figure 4).

Figure 4

Il y a également beaucoup d'enjeux pour accéder à des **polymères thermodurcissables biosourcés**. En effet, ces polymères, réticulés, souvent utilisés comme matrices de composites, sont difficilement recyclables, et une voie de réduction d'impact environnemental revient à utiliser des ressources renouvelables. Or ces polymères sont souvent élaborés à partir de substances aromatiques (dérivés du benzène), qui leur confèrent leurs excellentes propriétés thermomécaniques. Ainsi, la synthèse de monomères aromatiques biosourcés fonctionnels phénol, amine et en particulier époxyde [14] est également une source d'innovation. Les biomasses envisagées pour élaborer ces monomères sont des sources de phénols naturels, telles que les tannins, la lignine ou le CNSL (huile de coque de noix de cajou).

La principale source de phénols naturels reste tout de même la lignine. En effet, la lignine a une production mondiale d'environ 50Mt/an. L'utilisation directe de la lignine pour la synthèse de polymères est en revanche limitée en raison de sa structure et/ou de sa composition mal définies qui varient notamment en fonction de son origine, des processus d'extraction et de fragmentation. Cependant, son utilisation en tant que réactif dans des résines phénoliques, époxydes, pour la synthèse de polyesters ou de polyuréthanes a été décrite, notamment par fonctionnalisation de ses fonctions phénols. Au-delà des travaux visant à une déconstruction contrôlée de la lignine, la synthèse de polymères bien définis à partir de composés aromatiques dérivés de la lignine suscite un intérêt croissant [15]. La plupart de ces polymères sont ainsi produits à partir de dérivés de la lignine tels que la vanilline (15kt/a), l'acide férulique ou le gaiacol. Par exemple, la vanilline peut potentiellement être utilisée pour préparer de nombreux types de polymères, notamment dans les thermodurcissables de haute performance tels que les polymères époxy ou les polybenzoxazines, pour lesquels les premiers résultats semblent très prometteurs. La vanilline montre également un intérêt potentiel pour des thermoplastiques nécessitant des monomères aromatiques tels que les polyesters. En raison de cette diversité, les polymères à base de vanilline, pourraient donc être utilisés dans une large gamme d'applications, telles que les composites, le traitement de l'eau, l'ignifugation, les revêtements antibactériens ... [16]

Les tanins sont, après la lignine, une source majeure de composants polyphénoliques avec une production mondiale évaluée à 260 kt/an. Les tanins se retrouvent dans les plantes vasculaires mais aussi non vasculaires, comme les algues. Des tanins purs ou modifiés ont permis l'élaboration de nombreux adhésifs, mousses, polyuréthanes, résines époxy ... avec de propriétés intéressantes. Cependant, la variabilité des ressources, le degré de polymérisation et des structures complexes limitent parfois le développement des polymères dérivés des tanins [17].

Enfin, de grands espoirs reposent sur le cardanol, co-produit non-alimentaire en large volume (1Mt/an) de l'industrie du cajou. En effet, de nombreux monomères issus du cardanol (époxy, amines ...) sont déjà commercialisés par des sociétés telles que Cardolite, Palmer ou Orpia Innovation pour remplacer de grands intermédiaires tels que le Bisphénol A (Figure 5). De plus, des travaux

prometteurs sont à l'étude dans des équipes de recherche universitaire pour valoriser son utilisation sous forme de polymères en émulsion [18] ou de monomères cycliques de type lactone ou lactame [19].

Figure 5

Parmi les grands domaines récents porteurs d'innovation sur les polymères biosourcés, on trouve **les Réseaux Adaptables Covalents ou RAC** (CAN en anglais pour Covalent Adaptable Networks). Ces réseaux sont basés sur des liaisons covalentes dynamiques qui sont assemblées et désassemblées par des processus "associatifs" ou "dissociatifs" par exposition à des stimuli externes (température) ou de manière autonome [20]. Les RAC associatifs consistent en un échange de liaisons entre les chaînes de polymères, avec une densité de réticulation préservée, car une nouvelle liaison covalente ne peut être formée que si une autre a été rompue. Les **vitrimères** en sont un exemple comme l'a montré Ludwig Leibler et al. [21]. Les vitrimères se présentent à l'interface entre thermoplastiques et thermodurcissables avec parfois les avantages des 2 mondes. Les vitrimères peuvent être totalement [22] ou partiellement [23] biosourcés. Par ailleurs, on a les RAC dissociatifs qui eux présentent des échanges de liaisons chimiques, où les liaisons sont d'abord rompues puis reformées. De nombreux réseaux contenant des liaisons covalentes à réticulation thermoréversible ont été explorés, comme la cycloaddition de Diels-Alder pour former des systèmes biosourcés adaptatifs [24]. Quelle que soit la chimie, l'association entre le design novateur de ces réseaux (thermodurcissables) biosourcés et une recyclabilité en fin de vie grâce à des réticulations dynamiques, permet de développer des matériaux qui s'inscrivent dans un développement doublement durable. Ces matériaux de pointe présentent tout un ensemble de propriétés avancées intéressantes. Ils sont par exemple **auto-réparants**, c'est-à-dire qu'ils s'auto réparent pour remédier à une dégradation du matériau et prolonger son usage. Ces différents matériaux adaptatifs et biosourcés peuvent être utilisés dans des applications très diverses tels que le biomédical, l'automobile ou le bâtiment en prolongeant par exemple leurs durées de vie et leurs impacts environnementaux en fin de vie.

Conclusion :

Les polymères biosourcés est le domaine au sein des polymères qui a actuellement une des plus fortes dynamiques associées à des croissances économiques largement supérieures à ce que l'on note généralement dans les polymères. En effet, ils sont à la fois acteurs d'un développement durable et porteurs de très nombreuses innovations. Ces matériaux se retrouvent de plus en plus souvent dans la vie de tous les jours, dans de très multiples secteurs et applications et répondent au moins en partie à des attentes sociales pour l'environnement. Parmi les différentes voies explorées, le développement de nouveaux synthons biosourcés est une voie pertinente pour l'élaboration de nouvelles architectures macromoléculaires qui s'inscrivent dans une chimie plus verte, pour des matériaux doublement durables, de préservation de l'environnement et de bioéconomie favorable. Ces architectures permettent dans certains cas de développer des matériaux adaptables qui vont avoir une durée de vie améliorée, une recyclabilité, tout en apportant des fonctions d'usages spécifiques.

Références :

- [1]. L. Avérous, Polymères biodégradables et biosourcés : des matériaux pour un futur durable, *L'Actualité Chimique*, 2013, Vol. 375-376. pp. 83-90.
- [2]. L., Avérous, S. Caillol, H. Cramail, Polymères biosourcés : Principaux enjeux et perspectives, *L'Actualité chimique*, 2017, Vol. 422-423, pp. 68-75.

- [3]. L. Avérous, Les synthons biosourcés porteurs d'innovations dans le domaine des polymères " **L'Actualité Chimique**, 2019, Vol. 437, pp; 59-60.
- [4] Rapport "Bio-based Building Blocks and Polymers – Global Capacities, Production and Trends 2019–2024." publié en 2020 par Nova Institute (Allemagne).
<http://bio-based.eu.20-02-04-Bio-based-Building-Blocks-and-Polymers-short-version%20.pdf>
- [5]. T. A., Werpy, J.F. White J., Top Value Added Chemicals from Biomass: I. Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas, Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), Richland, WA (US), 2004.
- [6]. J. J.Bozell, G. R. Petersen, Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy's "Top 10" revisited, **Green Chem**, 2010, 12, 539.
- [7]. P Furtwengler, L. Avérous, From D-sorbitol to five-membered bis(cyclo-carbonate) as a platform molecule for the synthesis of different original biobased chemicals and polymers, **Scientific Reports**, 2018, Vol. 8, ID N°9134.
- [8]. N. Wierckx et al., Plastic biodegradation: challenges and opportunities dans *Consequences of microbial interactions with hydrocarbons, oils, and lipids: biodegradation and bioremediation*, R. Steffan (Ed.), Springer International Publishing, Cham (2018), pp. 1-29
- [9]. T. Debuissy, E. Pollet, L. Avérous L., Biotic and abiotic synthesis of renewable aliphatic polyesters from short building blocks obtained from biotechnology, **ChemSusChem**, 2018, Vol. 11, pp. 3836 – 3870
- [10]. V. Tournier et al., An engineered PET depolymerase to break down and recycle plastic bottles. **Nature**, 2020, Vol. 580, pp. 216–219.
- [11]. A. Magnin et al., Enzymatic recycling of thermoplastic polyurethanes: synergistic effect of an esterase and an amidase and recovery of building blocks" **Waste Management**, 2019, Vol. 85, pp. 141-150
- [12]. L. Maisonneuve, O. Lamarzelle, E. Rix, E. Grau, H. Cramail, Isocyanate-Free Routes to Polyurethanes and Poly(hydroxy Urethane)s, **Chem Rev**, 2015, Vol. 115, pp. 12407–12439
- [13]. C. Carré, Y. Ecochard, S. Caillol, L. Avérous, From the Synthesis of Biobased Cyclic Carbonate to Polyhydroxyurethanes: A Promising Route towards Renewable Non-Isocyanate Polyurethanes, **ChemSusChem**, 2019, Vol. 12, pp. 3410-3430
- [14]. R. Auvergne, S. Caillol, G. David, B. Boutevin, J-P. Pascault, Biobased Thermosetting Epoxy: Present and Future, **Chemical Reviews**, 2014, Vol. 114, pp. 1082–1115
- [15]. A. Llevot, E. Grau, S. Carlotti, S. Grelier, H. Cramail, From Lignin-derived Aromatic Compounds to Novel Biobased Polymers, **Macromol Rapid Commun**, 2016, Vol. 37, pp. 9–28
- [16]. M. Fache, B. Boutevin, S. Caillol, Vanillin, a key-intermediate of biobased polymers, **European Polymer Journal**, 2015, 68, 488-502
- [17]. A. Arbenz, L Avérous, Chemical modification of tannins to elaborate aromatic biobased macromolecular architectures, **Green Chem**, 2015, 17, 2626–2646
- [18]. S. Caillol, Cardanol: a Promising Building Block for Biobased Polymers and Additives, **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, 2018, 14, 26-32
- [19]. A.I. Rahobinirina et al., **Tetrahedron Letters**, 2017, 58, 2284-2289
- [20] C.J. Kloxin, T.F. Scott, B.J. Adzima, C.N. Bowman, Covalent Adaptable Networks (CANs): A Unique Paradigm in Cross-Linked Polymers, **Macromolecules**, 2010, Vol. 43, pp. 2643-2653.
- [21] D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, L. Leibler, Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks, **Science**, 2011, Vol. 334, pp. 965-968.
- [22] S. Dhers, G. Vantomme, L. Avérous, A fully bio-based polyimine vitrimer derived from fructose, **Green Chemistry**, 2019, Vol. 21, pp. 1596-1601.
- [23] R. Hajj, A. Duval, S. Dhers, L. Avérous, Network design to control polyimine vitrimers properties: physical versus chemical approach" **Macromolecules**, 2020, Vol. 53, Issue 10, pp. 3796-3805
- [24] K.K.Tremblay-Parrado, L. Avérous, Renewable responsive systems based on original click and polyurethane crosslinked architectures with advanced properties, **ChemSusChem**, 2020, Vol. 13,

pp. 238 – 251

Figures

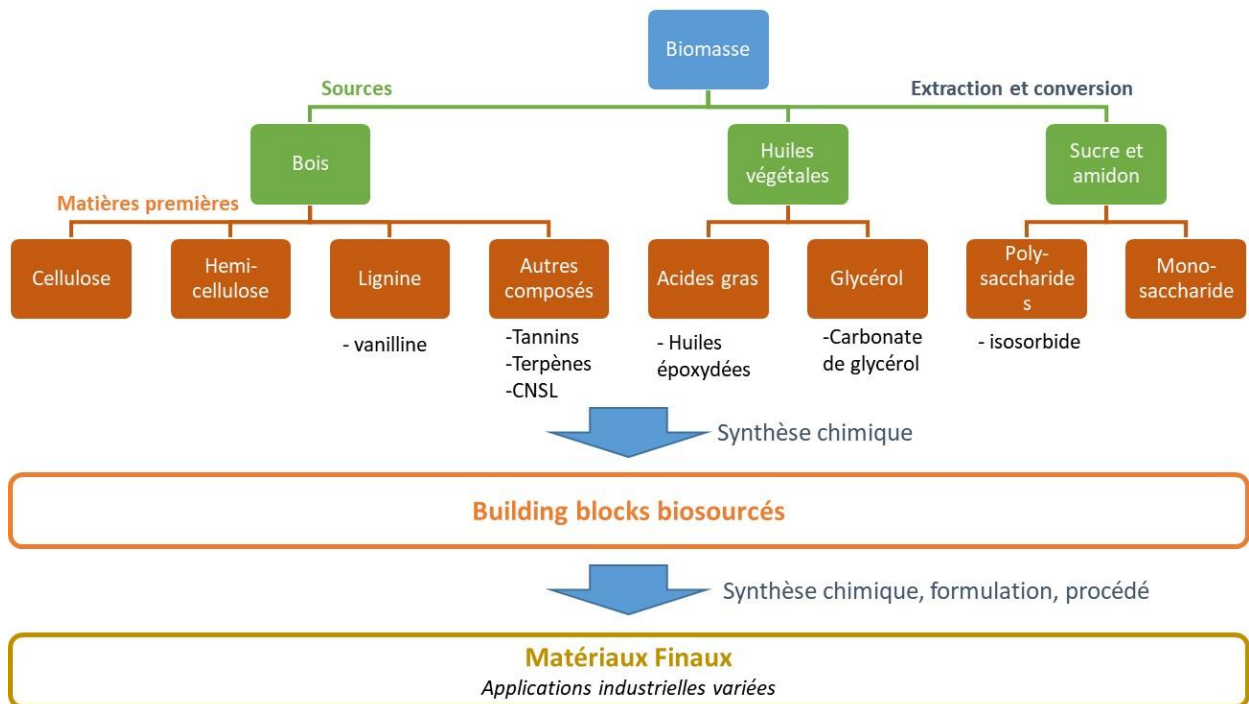


Figure 1 : De la biomasse aux matériaux polymères finaux avec les synthons (building blocks) comme intermédiaires.

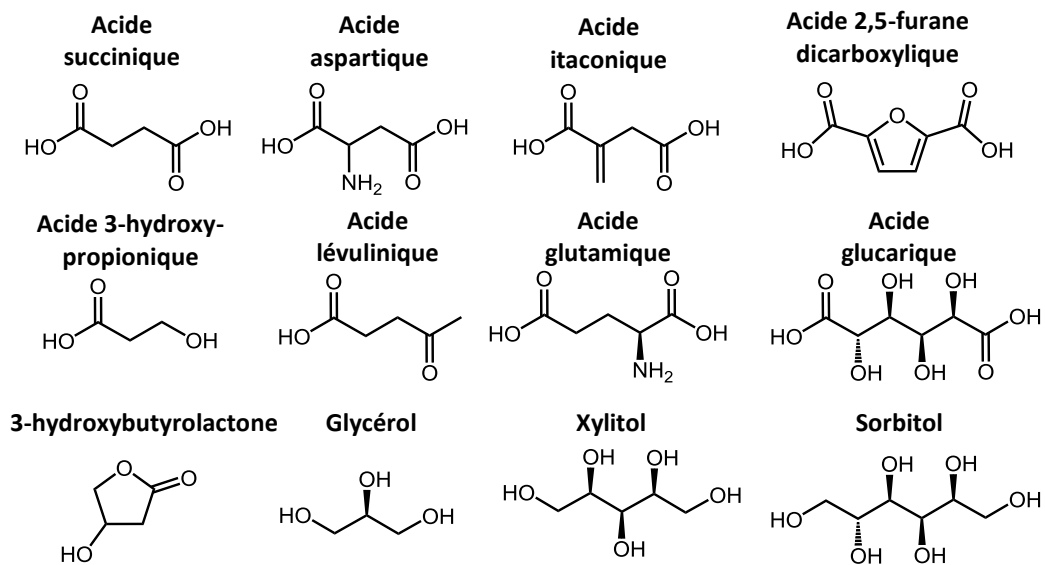


Figure 2 : Structures chimiques des principaux synthons biosourcés (TOP 12) sélectionnés par le DoE (USA) en 2004.

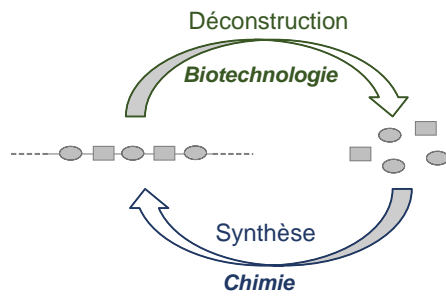


Figure 3 : Association Chem-Biotech dans un cycle durable basé sur la construction et déconstruction de polymères

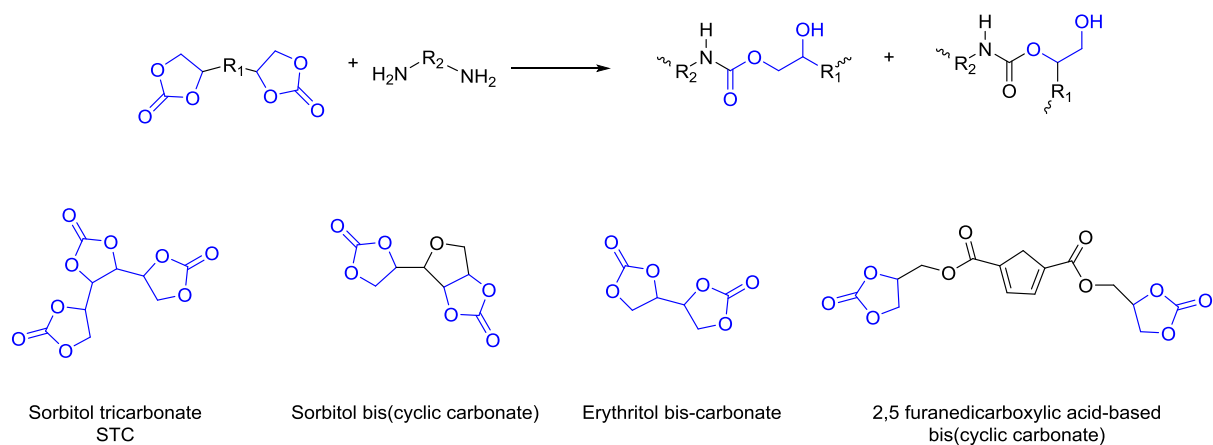


Figure 4 : Schéma de synthèse de Polyhydroxyuréthane (PHU) à partir de carbonates cycliques et d'amines ; et structures de quelques monomères carbonates cycliques biosourcés

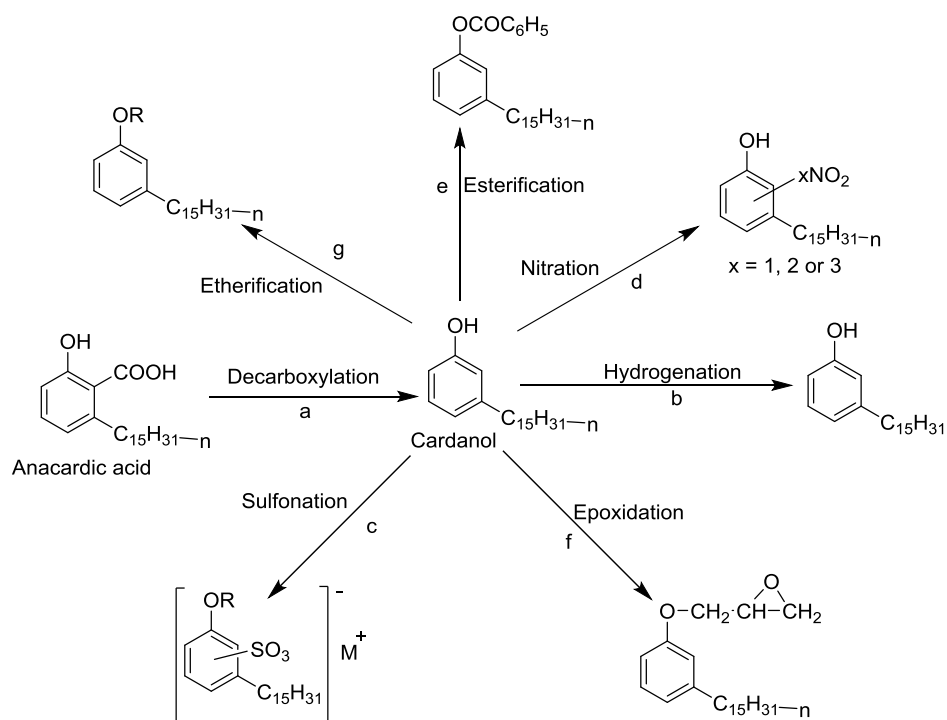


Figure 5 : Réactions sur le cardanol (a : décarboxylation ; b : hydrogénation ; c : sulfonation ; d : nitration ; e : estérification ; f : époxydation ; g : étherification)