

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

**Résumé** Acteurs d'un développement durable et porteurs de nombreuses innovations récentes, les polymères biosourcés sont le domaine des matériaux polymères qui a l'une des plus fortes dynamiques, avec des croissances s'écrivant à deux chiffres. Ce domaine qui s'inscrit dans des attentes sociétales et environnementales est présenté ici par le biais 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 multiples secteurs et applications.

**Mots-clés** Polymère, biosourcé, biomasse, biodégradable, réseau adaptable covalent, vitrimère.

**Abstract** **Biobased polymers: vectors of innovation and players in sustainable development**

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.

**Keywords** Polymers, biobased, biomass, biodegradable, adaptable covalent network, vitrimer.

Les polymères biosourcés sont par définition des polymères partiellement ou totalement biosourcés, c'est-à-dire obtenus à partir d'une ressource renouvelable, la biomasse, qui est l'ensemble de la matière organique produite par des organismes vivants (d'origine animale ou végétale et par les microorganismes). Il faudra se référer à trois numéros récents de *L'Actualité Chimique* pour retrouver les différentes notions de base, structures chimiques, et les avantages et applications de ces polymères [1-3]. Dans ce domaine, il existe beaucoup de confusion entre « polymères biosourcés » et « polymères biodégradables », certains polymères biosourcés étant 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  $C_{14}$  positive). À 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...).

Ce secteur de recherche 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 sur les polymères en France aborde maintenant ce thème très porteur dans au moins un de leurs axes de recherche. Cet élan global 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 le CERMAV à Grenoble. Cependant, l'industrie s'était intéressée à la production de polymères biosourcés depuis bien plus longtemps, même si celle-ci a plus particulièrement progressé depuis une décennie. Selon une étude très récente du Nova-Institute, les croissances dans ce secteur s'écrivent souvent à deux chiffres, avec une production mondiale estimée en 2019 aux environs de 4 Mt, issue de 5 Mt de biomasse traitée [4]. Cependant, elle ne représente pas plus d'environ 1 % de la production mondiale de polymères. Les polymères biosourcés

n'ont donc pas pour vocation de remplacer l'ensemble des polymères d'origine purement fossile et 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 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 (H2020, H2020-BBI...), souvent associés à la bioéconomie. En France, de très nombreuses structures accompagnent la recherche dans ce domaine, comme IAR, le pôle de compétitivité de rang mondial de la bioéconomie. Ce thème relève de nombreux autres pôles de compétitivité, d'instituts Carnot et de divers organismes (Ademe).

### Les polymères biosourcés, acteurs d'un développement durable

À l'analogie des raffineries conventionnelles qui traitent de ressources fossiles (pétrole, gaz...), il existe des bioraffineries dans lesquelles on retrouve en entrée diverses biomasses qui sont ensuite transformées par voies physiques, chimiques et/ou biochimiques (biotechnologies blanches). Ces biomasses sont souvent spécifiques et issues 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 tonnages, souvent à plus faible valeur ajoutée.

Les polymères biosourcés sont ainsi constitués (en intégralité ou en partie) de carbone renouvelable, réduisant d'autant l'utilisation de carbone fossile et le relargage en fin de vie de  $CO_2$  d'origine fossile, et 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'impacts que d'autres, et par voie de conséquence, 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 coproduits agricoles en chimie et dans les bioraffineries.

Pour simplifier, il existe deux grandes stratégies pour obtenir des polymères biosourcés : par bioproduction de (bio)macromolécules qui ont des architectures proches des polymères finaux visés, ou 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 des 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 (ex. : acétate de cellulose). Pour la seconde stratégie et à l'identique des polymères d'origine fossile, le choix des synthons (« building blocks ») – briques moléculaires de base (analogie avec des briques de Lego®) permettant 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 plateformes, 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 agroindustries régionales ou nationales. Ainsi par exemple, le Département de l'énergie des États-Unis (DoE) a sélectionné dès 2004 une douzaine de synthons biosourcés stratégiques grâce à une approche de plateforme (figure 2) [5]. L'idée était de stimuler la production des 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 des doubles 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 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.

Dans le domaine des synthons, il existe deux grandes stratégies. Dans la première, la voie mimétique, avec des « copier-coller » de molécules fossiles existantes comme dans le cas de l'éthylène biosourcé, les schémas de développement sont relativement courts ; les unités de production sont prêtes et les marchés sont potentiellement existants avec un risque limité. Dans la seconde, 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.

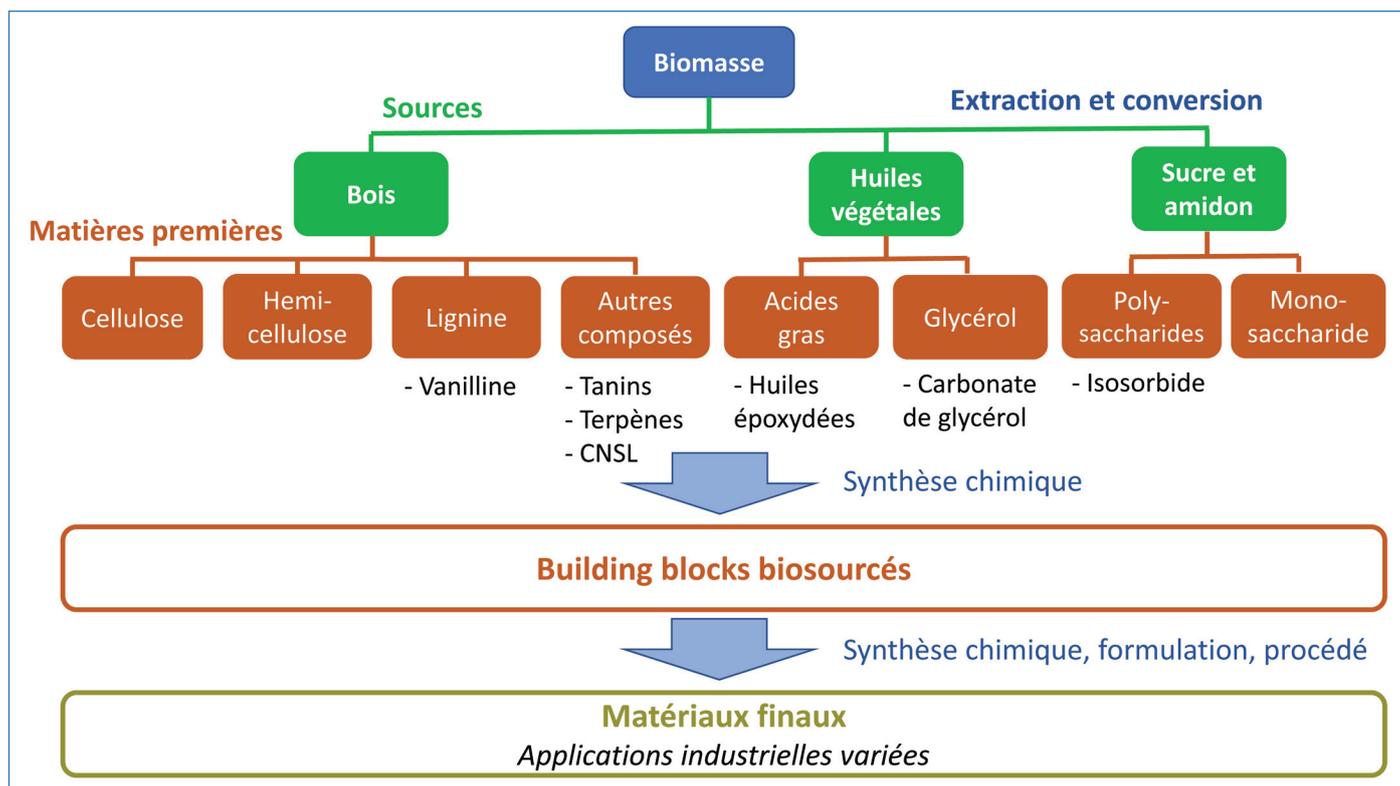


Figure 1 - De la biomasse aux matériaux polymères finaux avec les synthons (« building blocks ») comme intermédiaires (CNSL : huile de coque de noix de cajou).

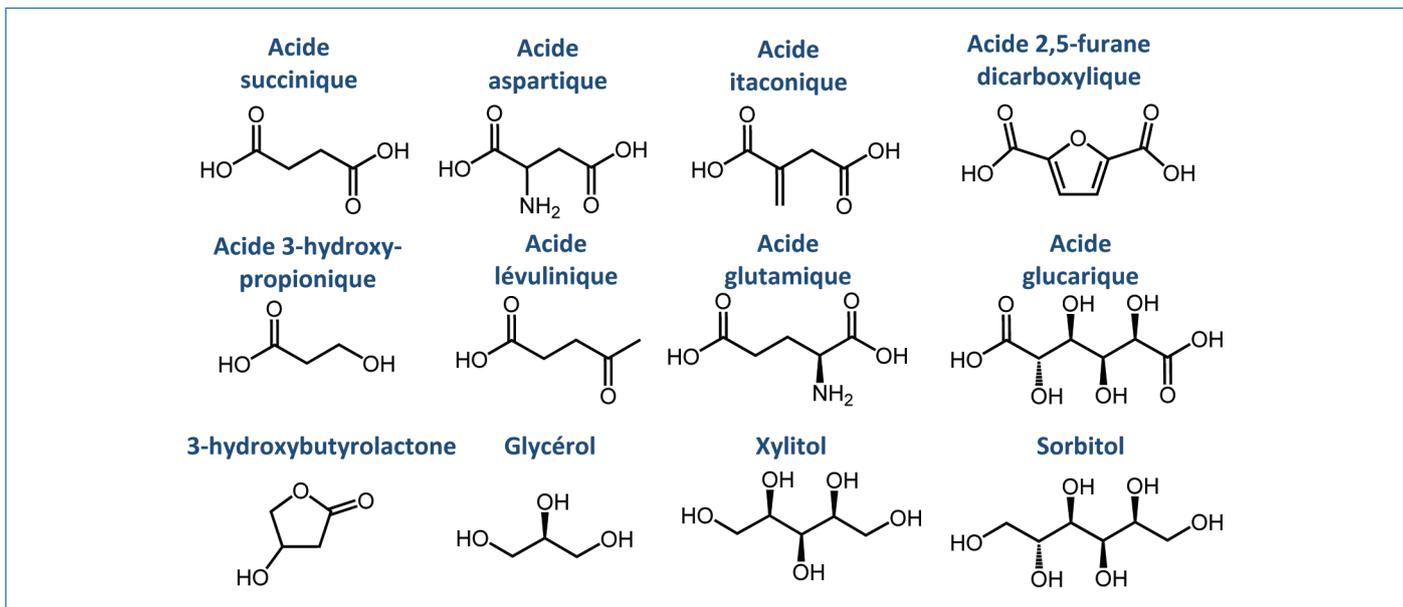


Figure 2 - Structures chimiques des principaux synthons biosourcés (top 12) sélectionnés par le DoE (E.-U.) en 2004.

On a ainsi vu apparaître sur le marché de « nouveaux » synthons disponibles à grande échelle tels que l'isosorbide [3] qui est produit industriellement en France par Roquette Frères à partir de sorbitol (figure 2), une molécule biosourcée importante largement obtenue à partir d'amidon [7], ou 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 ayant 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 ; 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 de nouvelles molécules, la R & D s'attache à sélectionner les substances biosourcées les moins dangereuses.

Le secteur des polymères biosourcés est un cas d'école de l'association de deux domaines scientifiques, aux cultures sensiblement différentes, qui pendant longtemps ont peu communiqué entre eux : la chimie des matériaux et la biologie/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 sont de plus en plus catalysés 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

l'acquisition de nouvelles cultures scientifiques au sein des grands groupes industriels de la chimie. 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 microorganismes 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 directement dans la bioproduction de polymères tels que les polymères bactériens, ou 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 vont se succéder la lactofermentation, qui permet de produire l'acide lactique, et la polymérisation par ouverture de cycle (ROP), qui permet de produire le PLA à partir du monomère biosynthétisé. 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 cadavérine). Les polymères biosourcés correspondants (polyesters, polyamides, polyéthers, polycarbonates, polyuréthane...) 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. À 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).

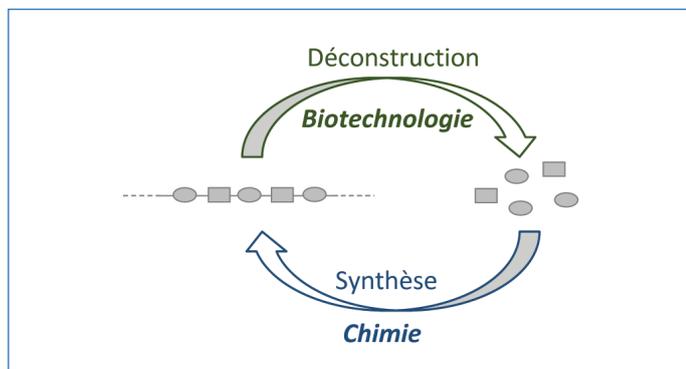


Figure 3 - Association Chem-Biotech dans un cycle durable basé sur la construction et la déconstruction de polymères.

### Les polymères biosourcés, porteurs d'innovations

Dans une approche de chimie verte, l'industrie ambitionne notamment de remplacer des monomères dangereux par des monomères biosourcés moins toxiques, se conformant 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 pour les polymères biosourcés. Typiquement, les **polyuréthanes**, dont la production croissante avoisine 20 Mt/an en 2020, sont synthétisés à partir d'isocyanates très toxiques (certains sont cancérigènes). De nombreux travaux visent ainsi à proposer des voies d'accès à des polyuréthanes sans isocyanates, les NIPU (« non-isocyanate polyurethanes »), notamment à partir de ressources renouvelables [12-13], et en

particulier selon la voie des **polyhydroxuréthanes** (PHU). Ces PHU sont en effet synthétisés par polymérisation par étapes de monomères carbonates cycliques et d'amines (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, dont la production mondiale est d'environ 50 Mt/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 phénol. 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 produits à partir de dérivés de la lignine tels que la vanilline (15 kt/an), l'acide férulique ou le gaïacol. 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. Elle 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].

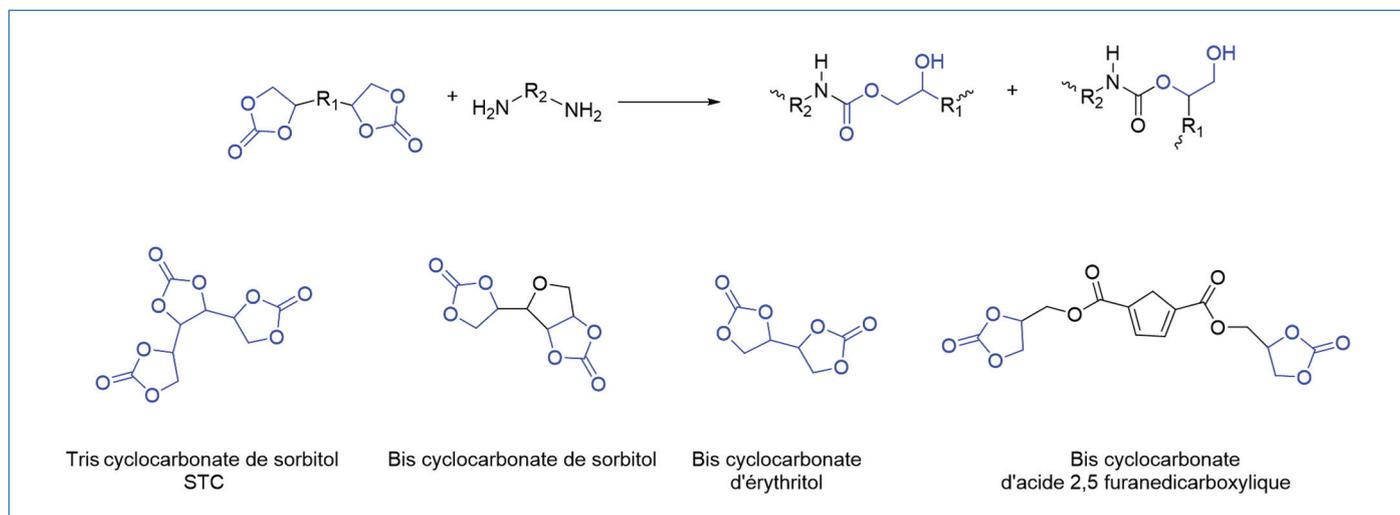


Figure 4 - Schéma de synthèse de polyhydroxuréthane (PHU) à partir de carbonates cycliques et d'amines, et structures de quelques monomères carbonates cycliques biosourcés.

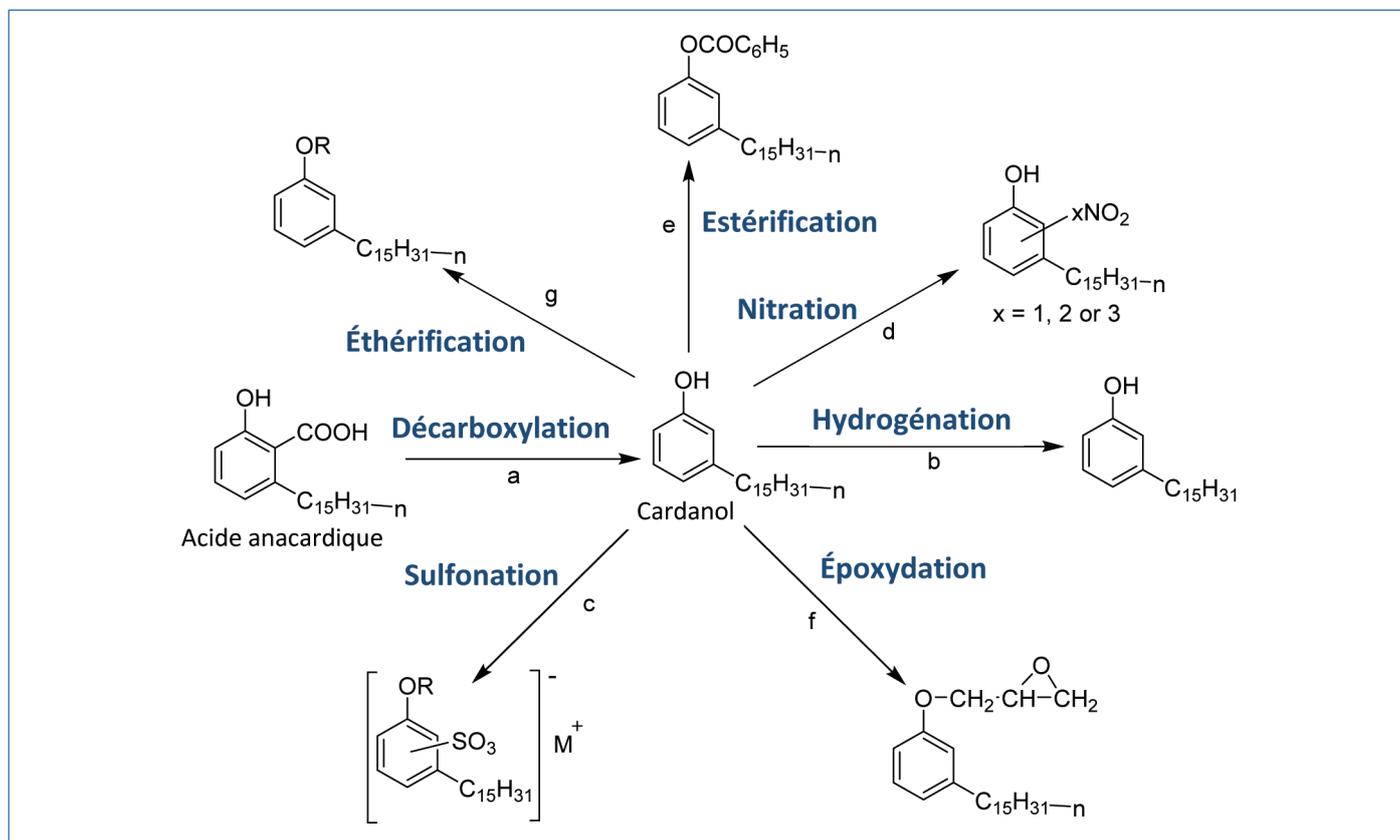


Figure 5 - Réactions sur le cardanol.

Les tanins sont, après la lignine, une source majeure de composants polyphénoliques, avec une production mondiale évaluée à 260 kt/an. Ils 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 des 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, coproduit non alimentaire en large volume (1 Mt/an) de l'industrie du cajou. De nombreux monomères issus du cardanol (époxy, amines...) sont en effet déjà commercialisés par des sociétés telles que Cardolite, Palmer ou Orpia Innovation pour remplacer de grands intermédiaires comme le bisphénol A (figure 5). De plus, des travaux prometteurs sont à l'étude dans des équipes de recherche universitaires pour valoriser son utilisation sous forme de polymères en émulsion [18] ou de monomères cycliques de type lactone ou lactame [19].

Parmi les grands domaines récents porteurs d'innovation sur les polymères biosourcés, on trouve les **réseaux adaptables covalents** (RAC, ou CAN 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'ont montré Ludwig Leibler *et coll.* [21]; ils se présentent à l'interface entre

thermoplastiques et thermodurcissables, avec parfois les avantages des deux mondes, et peuvent être totalement [22] ou partiellement [23] biosourcés. Par ailleurs, les RAC dissociatifs 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. Certains 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 telles que le biomédical, l'automobile ou le bâtiment, en prolongeant par exemple leurs durées de vie et leurs impacts environnementaux en fin de vie.

### Vers des matériaux adaptables plus durables

Les polymères biosourcés ont 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 nombreux secteurs et applications, et répondent au moins en partie aux attentes

sociétales 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, pour la préservation de l'environnement et une 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.

[1] L. Avérous, Polymères biodégradables et biosourcés : des matériaux pour un futur durable, *L'Act. Chim.*, **2013**, 375-376, p. 83-90.  
 [2] L. Avérous, S. Caillol, H. Cramail, Polymères biosourcés : principaux enjeux et perspectives, *L'Act. Chim.*, **2017**, 422-423, p. 68-75.  
 [3] L. Avérous, Les synthons biosourcés porteurs d'innovations dans le domaine des polymères, *L'Act. Chim.*, **2019**, 437, p. 59-60.  
 [4] Rapport "Bio-based building blocks and polymers – Global capacities, production and trends 2019-2024", nova-Institute (All.), **2020**.  
 [5] T. Wery, G. Petersen, Top value added chemicals from biomass: Volume I. Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas, U.S. Department of Energy, **2004**, doi: 10.2172/15008859.  
 [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, p. 539-554.  
 [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**, 8, ID n°9134.  
 [8] N. Wierckx *et al.*, Plastic biodegradation: challenges and opportunities, in *Consequences of Microbial Interactions with Hydrocarbons, Oils, and Lipids: Biodegradation and Bioremediation*, R. Steffan (ed.), Springer, **2018**, p. 1-29.  
 [9] T. Debuissy, E. Pollet, L. Avérous, Biotic and abiotic synthesis of renewable aliphatic polyesters from short building blocks obtained from biotechnology, *ChemSusChem*, **2018**, 11, p. 3836-3870.  
 [10] V. Tournier *et al.*, An engineered PET depolymerase to break down and recycle plastic bottles, *Nature*, **2020**, 580, p. 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 Manage.*, **2019**, 85, p. 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**, 115, p. 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**, 12, p. 3410-3430.  
 [14] R. Auvergne, S. Caillol, G. David, B. Boutevin, J.-P. Pascault, Biobased thermosetting epoxy: present and future, *Chem. Rev.*, **2014**, 114, p. 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**, 37, p. 9-28.  
 [16] M. Fache, B. Boutevin, S. Caillol, Vanillin, a key-intermediate of biobased polymers, *Eur. Polym. J.*, **2015**, 68, p. 488-502.  
 [17] A. Arbenz, L. Avérous, Chemical modification of tannins to elaborate aromatic biobased macromolecular architectures, *Green Chem.*, **2015**, 17, p. 2626-2646.  
 [18] S. Caillol, Cardanol: a promising building block for biobased polymers and additives, *Curr. Opin. Green Sustain.*, **2018**, 14, p. 26-32.  
 [19] A.I. Rahobirina *et al.*, Valorization of Madagascar's CNSL via the synthesis of one advanced intermediate (3-pentadecylcyclohexanone), *Tetrahedron Lett.*, **2017**, 58, p. 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**, 43, p. 2643-2653.  
 [21] D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, L. Leibler, Silica-like malleable materials from permanent organic networks, *Science*, **2011**, 334, p. 965-968.  
 [22] S. Dhers, G. Vantomme, L. Avérous, A fully bio-based polyimine vitrimer derived from fructose, *Green Chem.*, **2019**, 21, p. 1596-1601.  
 [23] R. Hajj, A. Duval, S. Dhers, L. Avérous, Network design to control polyimine vitrimers properties: physical versus chemical approach, *Macromolecules*, **2020**, 53, p. 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**, 13, p. 238-251.

**Luc AVÉROUS\***,

Professeur à l'École européenne de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPM), BioTeam/ICPEES-ECPM, Université de Strasbourg, CNRS, Strasbourg.

**Sylvain CAILLOL**,

Chargé de recherche au CNRS, Institut Charles Gerhardt, Université de Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier.

\*[luc.averous@unistra.fr](mailto:luc.averous@unistra.fr)

