

# Qu'est-ce qu'un polymère biodégradable ?

par Édith DELLACHERIE

Laboratoire de chimie physique macromoléculaire - UMR CNRS-INPL 7568

ENSIC - 54001 Nancy Cedex

edith.dellacherie@ensic.inpl-nancy.fr

## RÉSUMÉ

*L'article commence par définir ce que l'on appelle polymères et matériaux dégradables, compostables, biodégradables, biorésorbables et bioéliminables. Il donne ensuite une liste des principaux polymères naturels et de synthèse biodégradables, en décrivant succinctement les processus de dégradation. Une attention particulière est accordée aux polyesters aliphatiques comme le polylactide, le polyglycolide et leurs copolymères dont les propriétés ont été largement étudiées et qui sont déjà utilisés dans le domaine biomédical. Enfin, la dernière partie décrit rapidement les applications de ces polymères dans le domaine biomédical, agroalimentaire et dans le secteur de l'emballage.*

## DÉFINITIONS

La notion de biodégradabilité pour un polymère, mise en œuvre depuis longtemps dans le domaine biomédical, a pris un relief particulier depuis que se sont imposées les exigences en matière de protection de l'environnement dans une logique de développement durable. En effet, alors que pendant longtemps, les propriétés de durabilité et de résistance à la dégradation des matériaux polymères, ont été considérées comme prioritaires, on s'intéresse maintenant de très près aux possibilités d'éliminer des déchets polymères en développant des recherches sur les matériaux (bio)dégradables ou compostables. À titre d'exemple, en 2002, la demande totale en polymères biodégradables aux USA, Europe de l'Ouest et Japon était de l'ordre de 57 000 tonnes pour une valeur d'environ deux cents millions de dollars.

Les qualificatifs de dégradable, biodégradable, biorésorbable, compostable sont parfois utilisés avec des significations différentes selon le contexte (biomédical, agroalimentaire, chimique), et il est utile de rappeler ici quelques définitions.

Rappelons tout d'abord que l'on utilise le terme général de *dégradation* pour les matériaux polymères dans différentes situations. Ainsi, la *dégradation physique* correspond à la perte des propriétés mécaniques par différents mécanismes ne mettant pas en cause l'intégrité de la structure chimique du polymère : fuite des plastifiants, absorption de solvants ou encore vieillissement structural par réarrangement des chaînes polymères dans le matériau solide. Toujours à l'état solide, on dit aussi qu'un matériau se dégrade lorsqu'il se délite, par exemple en présence d'eau dans laquelle il peut éventuellement se dissoudre.

On parle de *dégradation chimique*, lorsque les chaînes polymères subissent des coupures irréversibles soit au niveau du squelette principal, soit au niveau des groupes latéraux. Cette dégradation conduit à la production d'oligomères voire de monomères. Elle peut se produire sous l'effet de différents facteurs : chaleur, dioxygène, rayonnement, eau, cisaillement, etc. On peut aussi inclure dans cette liste de facteurs, les enzymes et les microorganismes, car, dans ce cas, la dégradation passe aussi par une réaction chimique et des coupures de chaînes : mais c'est alors ce que l'on appelle la *biodégradation*. La notion de durée est très importante dans tous ces mécanismes et doit être définie, car il est clair qu'un polymère comme le polyéthylène qui, lorsque qu'il est enfoui dans un sol, peut finir par être dégradé par des microorganismes au bout de centaines d'années, n'est pas considéré comme un polymère dégradable. Un certain nombre de normes ont été définies par différents organismes (ISO, ASTM, DIN, AFNOR...).

Une matière plastique est dite *compostable* lorsqu'elle peut subir une dégradation aérobie totale en présence ou non de compost (débris organiques + matières minérales) pour donner du CO<sub>2</sub>, de l'eau et de la biomasse, sans résidus toxiques.

Quand la dégradation se produit sous l'effet d'une espèce biologique, on ajoute le préfixe « bio ». Un polymère *biodégradable* est donc un polymère dont la dégradation résulte de l'action d'enzymes ou de microorganismes comme les bactéries, les champignons et les algues. Elle conduit à la fragmentation des chaînes polymères par des réactions chimiques classiques, catalysées ici par les espèces biologiques.

On trouve aussi le qualificatif *biorésorbable* pour exprimer que les macromolécules ou leurs fragments sont métabolisés au sein d'un organisme vivant animal ou végétal. On parlera aussi de *bioélimination* lorsque les macromolécules ou leurs fragments sont éliminables d'un organisme vivant par les voies naturelles.

## EXEMPLES DE POLYMÈRES BIODÉGRADABLES

Les polymères biodégradables peuvent être d'origine naturelle ou synthétisés par les méthodes de la chimie de polymérisation.

### **Polymères naturels**

On peut les classer en quatre groupes :

- ◆ les polysaccharides : cellulose, amidon, dextrane, acide hyaluronique ;
- ◆ les protéines : gélatine, caséine, soie, laine ;
- ◆ les polyesters bactériens comme les polyhydroxyalkanoates ;
- ◆ divers : lignine, caoutchouc naturel.

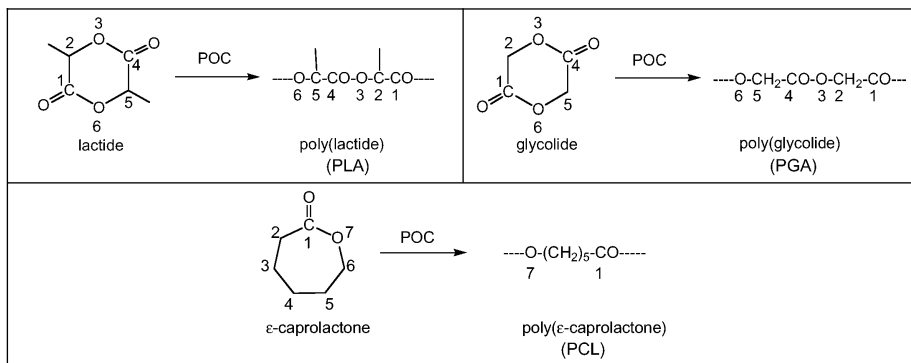
### **Polymères de synthèse**

Il existe un certain nombre de familles de polymères produits à partir de ressources pétrochimiques ou biologiques qui sont présentés comme biodégradables.

### Polymères avec des squelettes possédant des fonctions hydrolysables

Les principales fonctions hydrolysables sont les esters, les amides, les uréthanes.

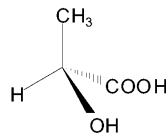
**Les polyesters aliphatiques** parmi lesquels le poly(lactide) (PLA) est le plus connu avec le poly(glycolide) (PGA) et la poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) (cf. figure 1).



**Figure 1 :** Formules des polyesters aliphatiques (bio)dégradables les plus courants.  
POC = polymérisation par ouverture de cycle.

Le PLA et ses copolymères avec le PGA (PLGA), sont utilisés comme implants en chirurgie. Une fois implantés dans l'organisme, ces matériaux ne sont pas biodégradés, mais dégradés par simple hydrolyse chimique des fonctions esters en présence des fluides biologiques. Les

produits intermédiaires de la dégradation sont l'acide lactique et l'acide glycolique qui sont des métabolites naturels et qui, finalement, sont métabolisés en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . En effet, la dégradation enzymatique du PLA et du PGA dans l'environnement ou dans un organisme humain est très faible, voire inexistante, comparativement à celle d'autres polyesters à chaîne aliphatique plus longue comme la PCL par exemple. Seules quelques enzymes issues de certains champignons, favorisent la biodégradation du PLA comme la protéinase K, mais on ne la trouve pas dans le règne animal. Enfin la vitesse de dégradation hydrolytique du PLA dépend entre autres, de la pureté énantiomérique du PLA, le poly-L (cf. figure 2), hautement cristallin étant beaucoup plus stable que le poly-D,L, amorphe.



**Figure 2 :** Structure de l'acide L(+)-lactique ou acide (S)-2-hydroxypropanoïque.

La PCL peut être dégradée par voie hydrolytique pour donner l'acide hydroxycaproïque (qui n'est pas un métabolite naturel), mais également par des processus enzymatiques *in vivo* si la masse molaire est faible ( $< 3000 \text{ g/mol}$ ) et en présence de certains champignons. Cependant en raison de son caractère hydrophobe marqué, sa vitesse de dégradation est plus faible que celle du PLA, PGA et des PLGA.

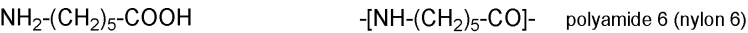
**Les polyamides et les polyuréthanes**

Les polypeptides ou poly( $\alpha$ -aminoacides) (*cf.* figure 3) sont des polyamides particuliers dont la structure rappelle celle des protéines naturelles. À ce titre, ils peuvent être dégradés par hydrolyse de la « liaison peptidique », en présence d’enzymes spécifiques des fonctions à hydrolyser.



**Figure 3 :** Formules d’un acide  $\alpha$ -aminé et des polymères correspondants (polypeptides ou poly( $\alpha$ -aminoacides)).

En revanche, pour les polyamides (*cf.* figure 4), la vitesse de biodégradation est si faible qu’ils sont généralement considérés comme non biodégradables. La haute cristallinité des polyamides ne favorise pas non plus la biodégradation dans la mesure où elle gêne l’accès des liaisons amide à l’enzyme susceptible de catalyser l’hydrolyse.



**Figure 4 :** Formules d’un acide aminé et du polyamide correspondant.

Les polyuréthanes ont la formule générale représentée sur la figure 5a et sont préparés par réaction d’un diisocyanate sur un diol. De nombreux types de polyuréthanes peuvent être obtenus en faisant varier la nature du diisocyanate et celle du diol. En particulier, l’utilisation comme diols, de polymères de faible masse molaire, permet d’élaborer des matériaux aux propriétés variables. Ainsi, des polyuréthanes préparés à partir d’un polyester dihydroxylé (formule de la figure 5b dans laquelle la poly( $\epsilon$ -caprolactone) a été estérifiée par du diéthylène glycol, DEG) sont biodégradables (par voie enzymatique ou en présence de microorganismes) alors que ceux préparés à partir de polyéthers (*cf.* figure 5c dans laquelle le polyéther est issu du poly(éthylène glycol), PEG) ne le sont pas.

|  |                  |
|--|------------------|
| $\text{O=C-N-R-N=C=O + HO-R'-OH} \longrightarrow \text{-[O-CO-NH-R-NH-CO-O-R']-}$ <div>diisocyanate                      diol                      polyuréthane</div>  | <b>Figure 5a</b> |
| $\text{-[O-CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_2\text{-[O-CO-(CH}_2\text{)}_5\text{]}_p\text{-[O-CO-NH-R-NH-CO-O-R']}_n\text{-O-CO-NH-R-NH-CO-}$ <div>DEG                      bloc PCL, p petit                      bloc polyuréthane, n petit</div> | <b>Figure 5b</b> |
| $\text{-[O-CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_p\text{-[O-CO-NH-R-NH-CO-O-R']}_n\text{-O-CO-NH-R-NH-CO-}$ <div>bloc PEG, p petit                      bloc polyuréthane, n petit</div>   | <b>Figure 5c</b> |

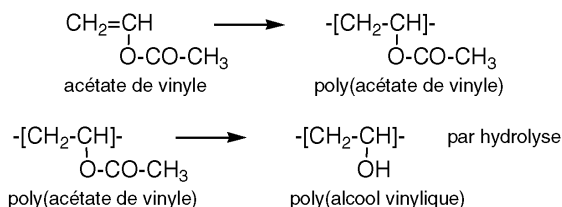
**Figure 5 :** Formules générales de quelques polyuréthanes.

DEG : diéthylène glycol - PCL : poly( $\epsilon$ -caprolactone) - PEG : poly(éthylène glycol).

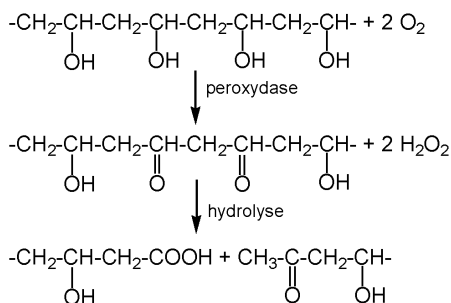
**Polymères avec des squelettes carbonés**

Le poly(alcool vinylique) (PVA, *cf.* figure 6) est le polymère le plus rapidement biodégradé de tous les polymères vinyliques. Il est dégradé en présence d’enzymes (peroxydases) ou de microorganismes (bactéries du sol comme les *Pseudomonas*).

Cette dégradation impliquerait une première réaction d’oxydation enzymatique du OH secondaire du PVA pour donner une fonction cétone. Puis l’hydrolyse du groupe



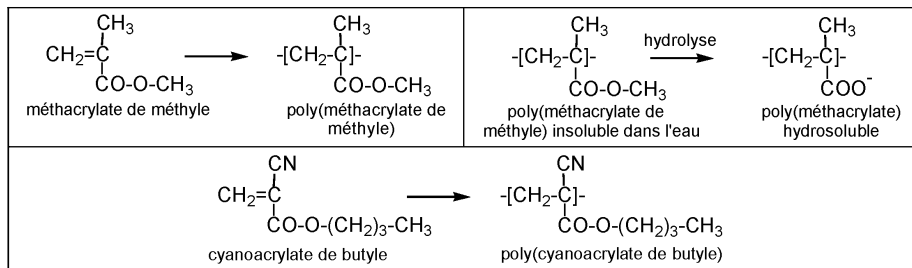
**Figure 6** : Schéma de synthèse du poly(alcool vinylique).



**Figure 7** : Mécanisme proposé pour la biodégradation du PVA.

cétone conduirait à la coupure de la chaîne selon le schéma présenté sur la figure 7.

Les poly(acrylates d'alkyle) et les poly(cyanoacrylates d'alkyle) (cf. figure 8) résistent à la biodégradation. Ils ont souvent été proposés comme matrices pour des applications biomédicales (par exemple sous forme de nanosphères pour l'encapsulation et la libération de médicaments). On les présente souvent comme biodégradables. En fait en présence des fluides biologiques, les fonctions ester sont hydrolysées et conduisent à des chaînes de polyacrylates ou poly(cyanoacrylates) qui se solubilisent dans l'eau et peuvent ainsi être éliminées par les voies naturelles, sous réserve que leur masse molaire soit assez faible.



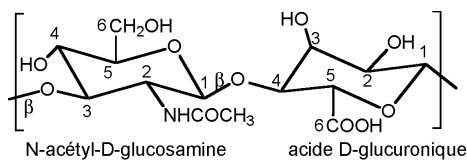
**Figure 8** : Exemples d'un polyacrylate et d'un polycyanoacrylate d'alkyle.

De la même façon, d'autres matériaux à base de dérivés méthacryliques ou acryliques de faible masse molaire peuvent être bioéliminés à partir du moment où, en milieu aqueux, ils subissent une réaction qui va les solubiliser.

## APPLICATIONS

Les applications des polymères biodégradables concernent trois domaines principaux : le domaine biomédical, le domaine agroalimentaire et le domaine des emballages.

Dans le domaine des applications biomédicales, on les trouve principalement dans les implants temporaires comme les sutures chirurgicales et les plaques d'ostéosynthèse biorésorbables (essentiellement à base de (co)polymères de lactide et de glycolide). Certains polysaccharides, par exemple l'acide hyaluronique (cf. figure 9) plus ou moins modifié chimiquement, sont préconisés voire même utilisés, en solution ou sous forme d'hydrogels, pour le traitement des affections de certains tissus mous.



**Figure 9 :** Motif disaccharidique de répétition de l'acide hyaluronique.

Liaisons glycosidiques en  $\beta$ -1,3 entre l'acide D-glucuronique et la N-acétyl-D-glucosamine.

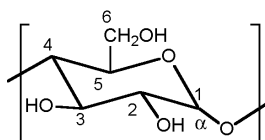
Liaisons glycosidiques en  $\beta$ -1,4 entre les motifs disaccharidiques.

L'utilisation de polymères (bio)dégradables est également essentielle pour la vectorisation des médicaments. Ils servent alors à encapsuler (sous forme de micro- et nanosphères, ou de formes plus volumineuses implantables) des principes actifs qui pourront, après injection ou implantation, être libérés progressivement et parfois de manière ciblée vis-à-vis de certains organes, tissus ou cellules. Dans ce domaine, les (co)polymères de lactide et de glycolide, bien que non biodégradables *in vivo*, sont aussi proposés et ont été très étudiés, dans la mesure où ils sont dégradés dans l'organisme par hydrolyse chimique, sous la forme de produits qui sont des métabolites naturels.

Dans le domaine agroalimentaire, on utilise les matériaux polymères sous forme de films pour protéger les cultures et améliorer les performances, mais également sous différentes formes pour le conditionnement des boissons et des denrées alimentaires. Les matériaux les plus courants sont le polyéthylène, le polystyrène, le polypropylène, le poly(éthylène téréphtalate), le poly(chlorure de vinyle)... : ils ne sont pas biodégradables.

C'est pourquoi d'autres films sont développés comme ceux à base d'amidon (cf. figure 10, page ci-contre) avec, par exemple, du poly(alcool vinylique).

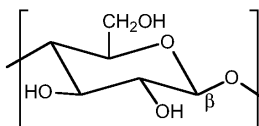
Des mélanges de 25 % de PCL et de 75 % d'amidon (tous deux biodégradables) sont commercialisés (Mater-Bi de la Société Novamont) pour le paillage, la sacherie et



**Figure 10 :** Motif de répétition de l'amylose et de l'amylopectine, constituants de l'amidon (liaisons glycosidiques en  $\alpha$ -1,4 entre les résidus de D-glucopyranose).  
L'amylopectine possède en outre des ramifications en  $\alpha$ -1,6.

le calage. Ce matériau se dégrade après compostage dans un laps de temps compris entre dix et quarante-cinq jours.

Des matériaux composés de cellulose (*cf.* figure 11) (Nature Flex de la Société Innovia Films) sont utilisés dans l'industrie agroalimentaire, principalement en confiserie.

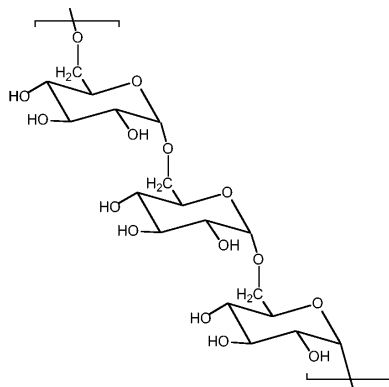


**Figure 11 :** Motif de répétition de la cellulose (liaisons glycosidiques en  $\beta$ -1,4 entre les résidus de D-glucopyranose).

Le poly(lactide) (Nature Works de chez Cargill Dow) sert à faire des barquettes pour le conditionnement de certaines denrées alimentaires. Cependant, les conditions pour valoriser cette matière pour le compostage sont difficiles à atteindre puisqu'elles nécessitent une température de 60 °C et 95 % d'humidité pendant quarante-cinq jours.

Enfin la tendance à l'heure actuelle dans le secteur de l'emballage, est de combiner des polymères complètement biodégradables (polysaccharides comme l'amidon, le pullulane (*cf.* figure 12)) avec des polymères de synthèse qui peuvent ne pas être biodégradables. Ces matériaux sont dits biofragmentables et ils ne répondent pas aux exigences fixées par les normes en vigueur, puisqu'ils ne sont ni totalement biodégradables, ni compostables.

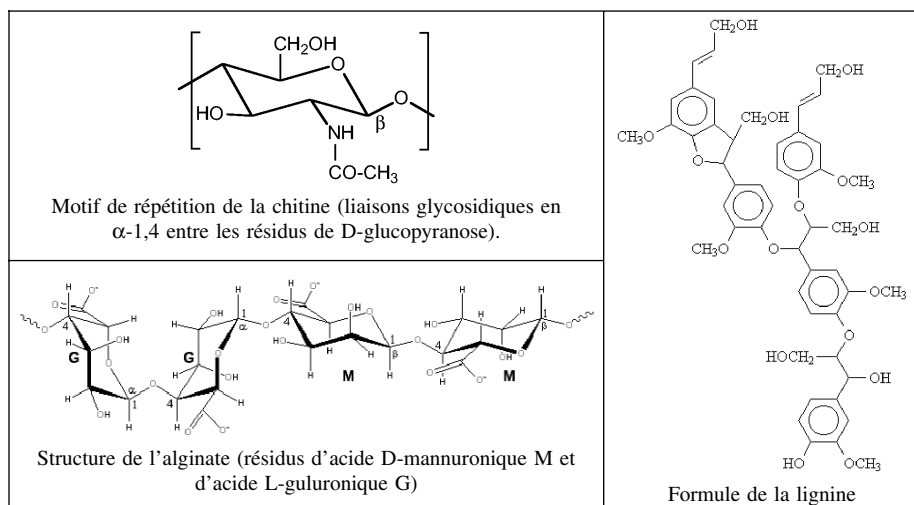
Par exemple, le PEbd a été mélangé à de l'amidon par extrusion sous forme de films. La présence d'amidon dans le film, accélérerait la dégradation du PEbd. En effet,



**Figure 12 :** Formule du pullulane.  
Motif de répétition = maltotriose = 3 résidus D-glucopyranose liés en  $\alpha$ -1,4.  
Les maltotrioses sont liés entre eux par des liaisons glycosidiques en  $\alpha$ -1,6.

l'amidon du mélange se biodégrade rapidement lorsque les films subissent un compostage. Ce processus entraîne la formation d'une forte porosité de la matrice de PEbd, ce qui provoque une altération de l'intégrité mécanique du film et donc facilite sa détérioration. Par ailleurs, l'augmentation de la surface spécifique du matériau qui en résulte, favorise également son accessibilité aux microorganismes.

Par ailleurs, des systèmes polymères renfermant des molécules actives (pesticides, herbicides, fertilisants) et permettant leur libération contrôlée et prolongée, sont également proposés. La libération se fait par diffusion et/ou par dégradation de la matrice polymère. Les polymères les plus utilisés dans ces systèmes sont les polymères naturels comme les polysaccharides (amidon, cellulose, chitine, acide alginique (cf. figure 13)) ou la lignine (cf. figure 13).



**Figure 13 :** Formules de la chitine, de l'alginate et de la lignine.

## BIBLIOGRAPHIE

- ♦ SCOTT G. *Degradable Polymers, Principles and applications*. 2<sup>e</sup> Edition, Kluwer Academic Publishers, 2003, 500 pages.
- ♦ CHANDRA R. et RUSTGI R. Biodegradable polymers. *Proc. Polym. Sci.*, 1998, vol. 23, p. 1273-1335.



**Édith DELLACHERIE**

Professeure émérite

Laboratoire de chimie physique macromoléculaire

École nationale supérieure des industries chimiques (ENSIC)

Nancy (Meurthe-et-Moselle)