
Biomatériaux Polymères

Jean-Marc CHENAL
MATEIS (MATériaux, Ingénierie et Science)
INSA-Lyon

☎ 04 72 43 61 29

✉ Jean-Marc.Chenal@insa-lyon.fr

1. Introduction

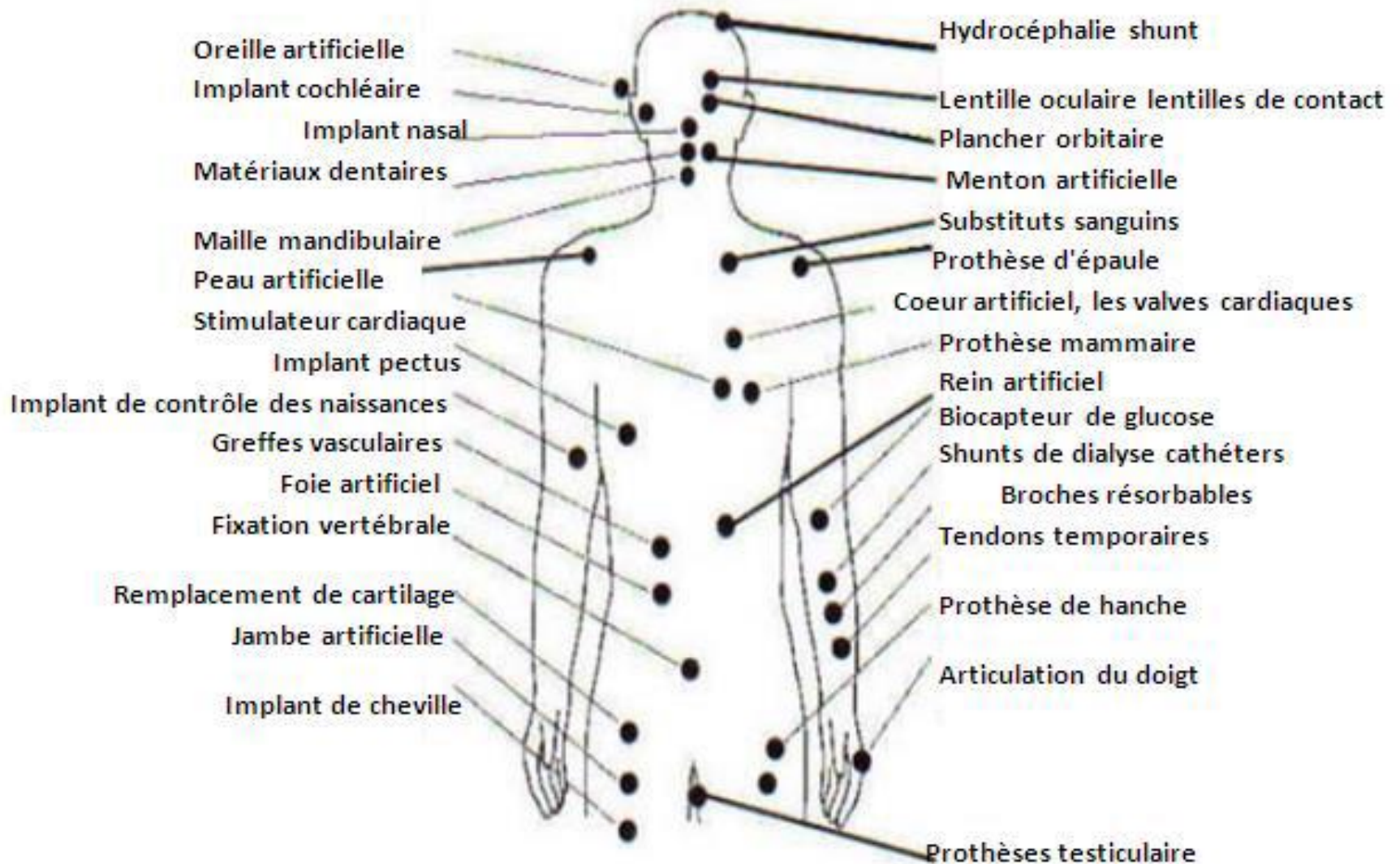
Petits Rappels sur les Biomatériaux :

- Il s'agit de tout matériau non vivant utilisé dans un dispositif médical et visant à remplacer ou traiter un tissu, organe ou une fonction avec une durée de contact supérieure à trois semaines.
- On estime à environ 3,2 millions les personnes qui en France sont porteuses d'un biomatériau. Ces derniers posent des **problèmes scientifiques**, mais posent aussi des *problèmes économiques, éthiques, réglementaires et industriels* qui ne sauraient être passés sous silence sans avoir une approche par trop réductrice.

1. Introduction

- Les premiers biomatériaux métalliques utilisés comme attelles pour les os, datent de la fin du 18ème siècle.
- La première prothèse complète de hanche a été réalisée en 1938.
- Dans les années 1950, les biomatériaux polymères font leur apparition. Ils sont utilisés pour les prothèses de cornée ainsi que pour les vaisseaux sanguins.
- Aujourd'hui les biomatériaux sont utilisés pratiquement partout au niveau du corps humain et leur utilisation est très largement répandue

1. Introduction



1. Introduction

OPHTALMOLOGIE

- lentilles
- implants

- **CHIRURGIE**

ORTHOPEDIQUE

- prothèses articulaires (hanche, coude, genou, poignet,...)
- orthèses
- ligaments et tendons artificiels
- cartilage
- réparation de fractures (vis, plaques, clous, broches)

ODONTOLOGIE - STOMATOLOGIE

- matériaux de restauration et comblement dentaire et osseux
- orthodontie
- reconstruction maxillo-faciale

1. Introduction

CHIRURGIE ESTHETIQUE

- matériaux et implants pour chirurgie esthétique

UROLOGIE/ NEPHROLOGIE

- poches, cathéters et tubulures
- pour dialyse péritonéale
- rein artificiel portable
- matériaux pour traitement de l'incontinence

CARDIOVASCULAIRE

- valves cardiaques
- coeur artificiel
- assistance ventriculaire
- prothèses vasculaires
- matériels pour angioplastie luminale coronarienne et stents
- cathéters endoveineux

1. Introduction

Parmi les questions ouvertes qui motivent très fortement le domaine:

- ✓ Une meilleure compréhension de la réponse des cellules vivantes aux biomatériaux ;
- ✓ **Trouver un rôle optimal pour les biomatériaux dans la régénération des tissus.**

1. Introduction

Les polymères sont bien adaptés aux applications biomédicales en raison de la grande diversité de leurs propriétés:

- Flexibles ou rigides
- Résistant à l'adhérence de protéines ou au contraire modifiés pour encourager leur adhérence
- Biodégradables ou permanents
- Peuvent avoir des formes très complexes

Leurs inconvénients par rapport aux métaux et céramiques:

- Moins résistants que métaux et céramiques
- Peuvent se déformer avec le temps et se détériorer lors de la stérilisation
- Peuvent se dégrader de manière catastrophique dans le corps ou produire des dérivés toxiques

1. Introduction

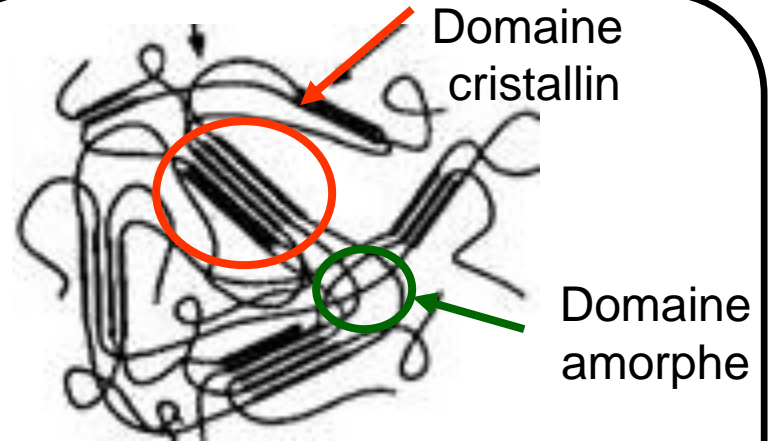
- Pour quelles applications : usage intra ou extra corporel ?
 - Rôle de la température ?
 - Rôle des fluides physiologique?
 - Sollicitations mécaniques?
 -

- Nature des polymères pour les biomatériaux ?
 - Thermoplastique / Elastomères...? (Module de Young...
 - De synthèse / d'origine naturelle ? (Biocompatible...)
 - Amorphe / Semi-cristallin? (Dégradation, Résorption...

- Biomatériaux composites ?

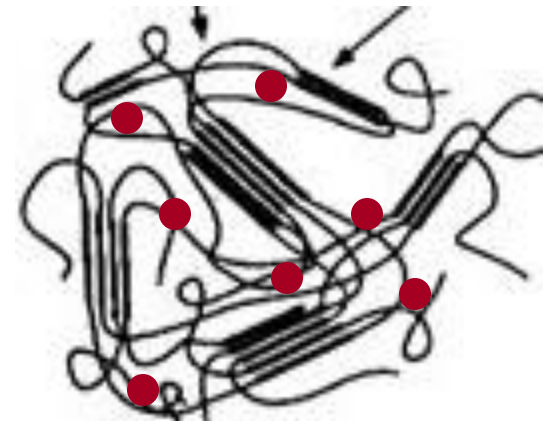
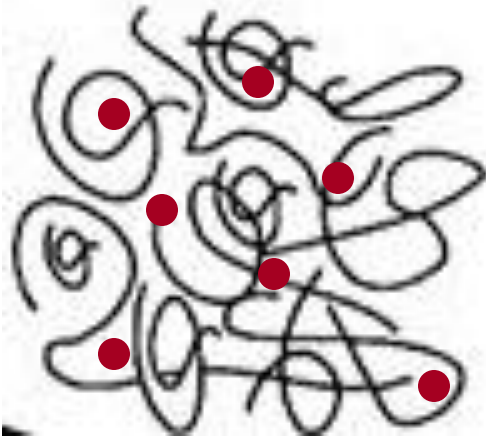
Sous différentes « formes »

Polymères Amorphes
Biocompatibles (PDLLA..)



Polymères Semi-cristallins
Biocompatibles (PLA...)

Polymères Amorphes
Biocompatibles + Charges (bioactives)



Polymères Semi-cristallins
Biocompatibles + Charges (Bioactives)
Ex : PDLLA

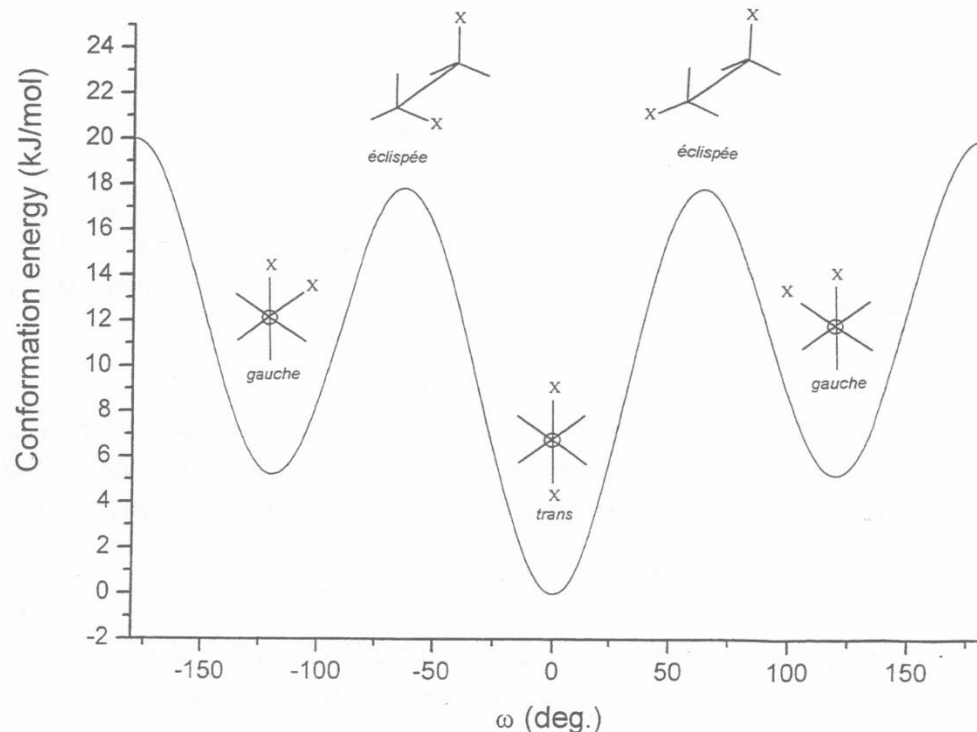
2. Structure

Architecture de la chaîne et isomérie

Isomérie conformationnelle :

Une molécule peut s'arranger de différentes manières sans altérer sa chimie, par rotation des atomes autour des liaisons covalentes

Exemple :
Conformations possibles
autour d'une simple liaison C-C
dans le polyéthylène

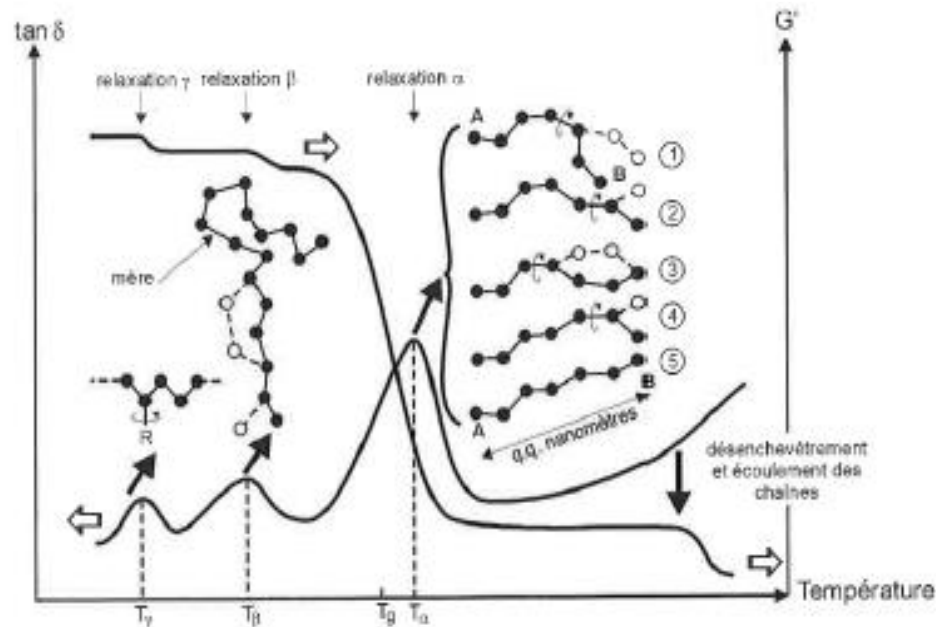


La profondeur d'un puits d'énergie détermine la probabilité d'existence de la conformation dans ce puits

2. Structure

Conformation de chaîne : les polymères amorphes

La transition vitreuse (DSC) et la relaxation α (DMA) / Enchevêtrements / Réticulation



Compréhension du comportement des matériaux dans le domaine élastique

2. Structure

Conformation de chaîne : les polymères amorphes

Rayon quadratique moyen

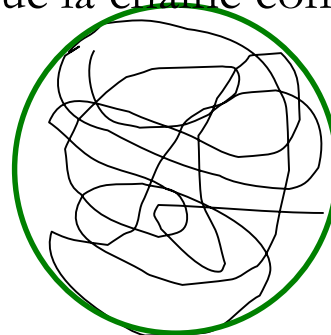
$$\langle r^2 \rangle = CNa^2$$

C: paramètre caractérisant la rigidité de la chaîne polymères

Rayon de giration ~ 10 nm / Taille des charges Nano)

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{\langle r^2 \rangle}{6}$$

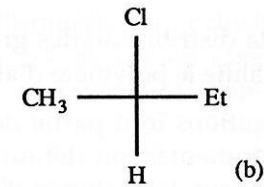
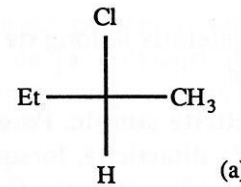
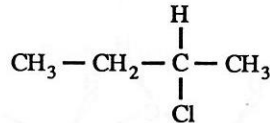
Le rayon d'une sphère creuse de densité superficielle uniforme ayant la même masse M et le même moment d'inertie que la chaîne considérée



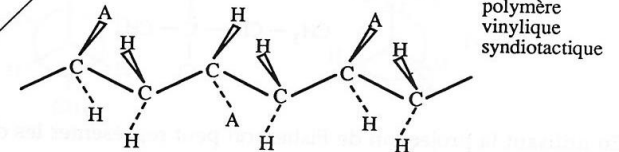
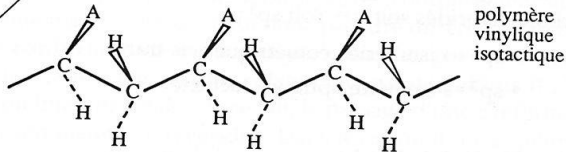
2. Structure

Architecture de la chaîne et isomérisation

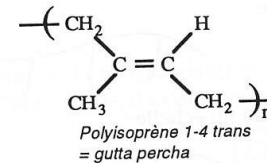
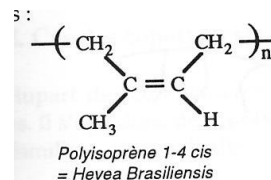
Isomérisation configurationnelle (projection de Fisher)



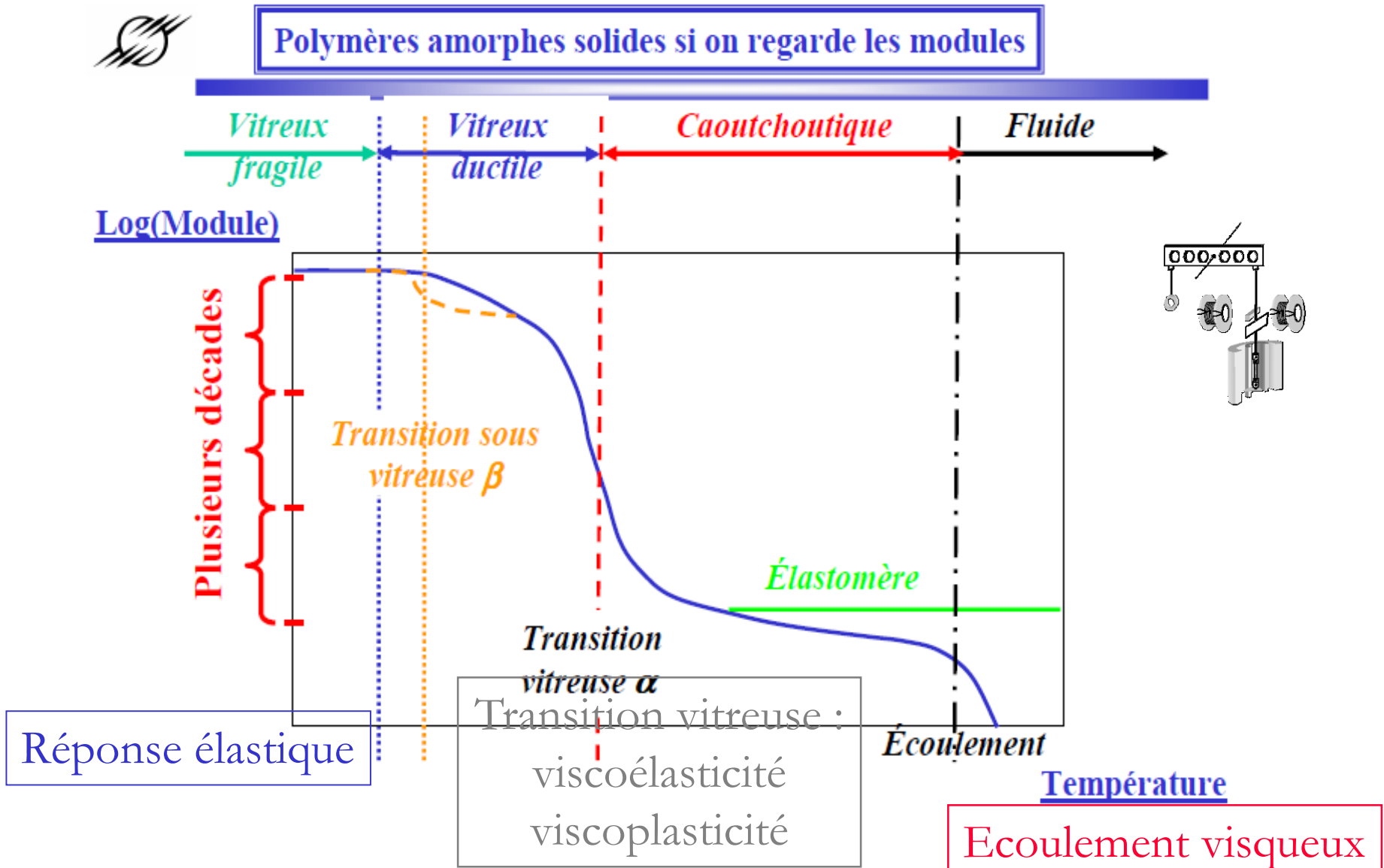
Tacticité



Isomérisation cis-trans



2. Structure



2. Structure

Quelques ordres de grandeurs

<i>Polymère</i>	<i>Module (littérature) en GPa</i>
Résine epoxide	4,5
Résine phénolique	3
Résine polyester	4
Polypropylene	1,1
PVC	2,9
PMMA	3,3
Caoutchouc naturel	0.001

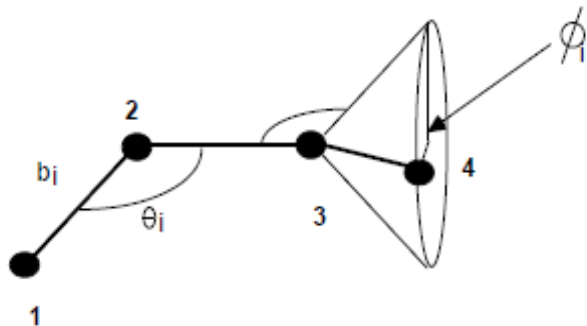
**Attention, ces valeurs sont déterminées
à une température
à une fréquence/vitesse de sollicitation
à une humiditéfixées**

2. Structure

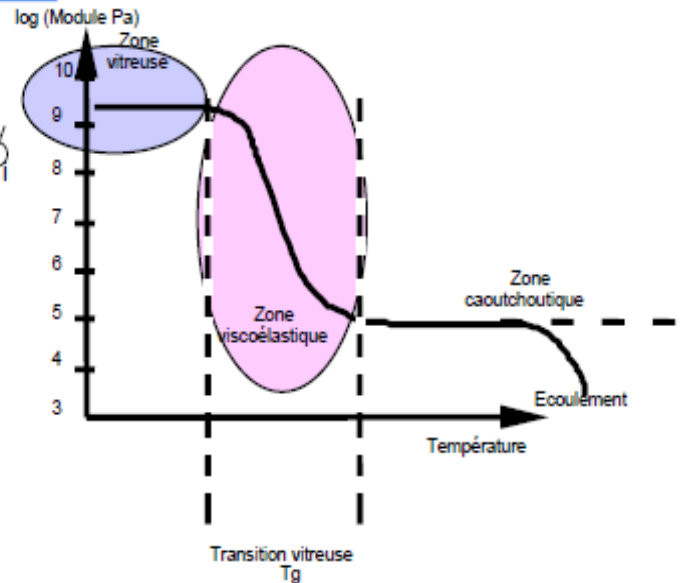
Elasticité enthalpique

État vitreux

mouvement à l'échelle atomique
Changement de conformation locale



Élasticité enthalpique



État viscoélastique :

Les changements conformationnels globaux
sont de plus en plus difficile
Maximum de dissipation

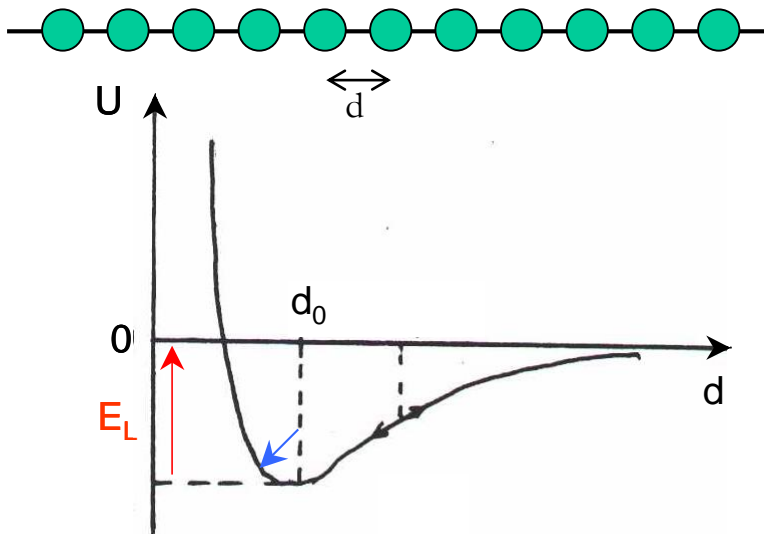
2. Structure

Origine de l'élasticité dans les polymères amorphes :

A l'état vitreux ($T \ll T_g$), les polymères linéaires sont essentiellement des solides élastiques
 $G \approx 10 \text{ GPa}$

L'origine est de type **enthalpique** (intrinsèque au matériau), comme pour les métaux :

- Déformation par modification des distances inter-atomiques
- Et/ou déformation à longue distance (entre enchevêtrements, nœuds de réticulation)

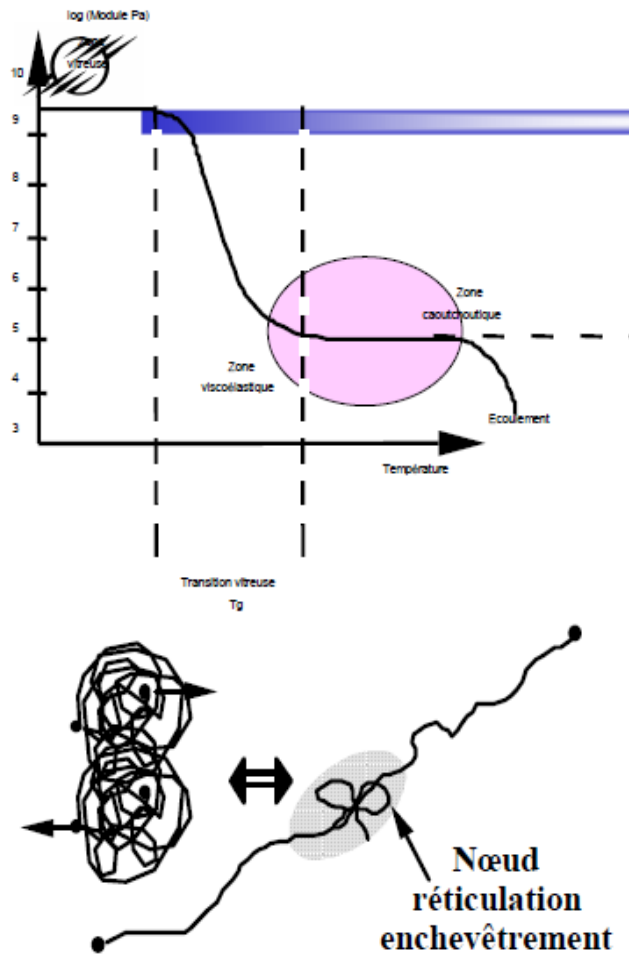


d : distance inter-atomique
 l : longueur de l'échantillon
 $l = N \cdot d$

$$\frac{\delta l}{l} = \frac{\delta d}{d} \quad \longrightarrow \quad E = \frac{1}{d_0} \frac{\partial^2 U}{\partial d^2}$$

2. Structure

Elasticité entropique



État caoutchoutique

Les changements de conformation sont comparables à la sollicitation

Désenchevêtrent moins probables mais pas totalement impossible

Les chaînes apparaissent reliées
Les enchevêtrement, cristaux et autres liaisons fortes jouent le rôle de point de réticulation

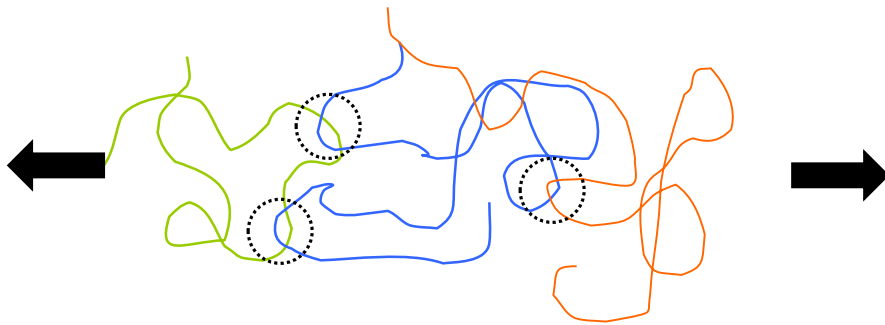
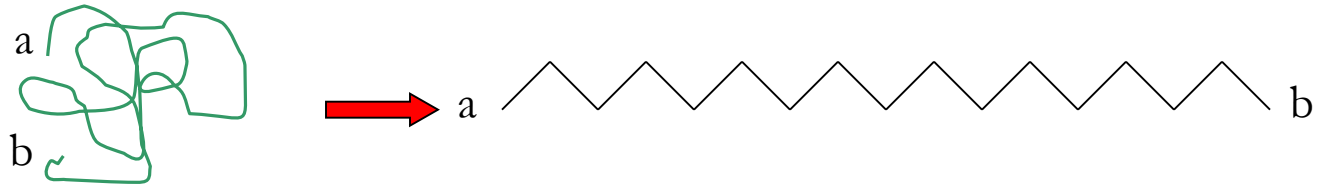
La sollicitation mécanique allonge les chaînes

La déformation est majoritairement réversible mais une part faible d'écoulement

Élasticité entropique

2. Structure

A 'haute' température ($T \gg T_g$) : élasticité de type **entropique**



Sous la contrainte :
 $A = U - TS$ ↗
Car S ↘ et $U \approx \text{cste}$

$$\text{D'où } F = \frac{\partial A}{\partial l} - T \frac{\partial S}{\partial l}$$

L'élasticité "entropique" est une propriété des polymères (élastomères)
lorsque l'énergie interne \approx constante ("haute température")
 \Rightarrow On parle d'élasticité caoutchoutique

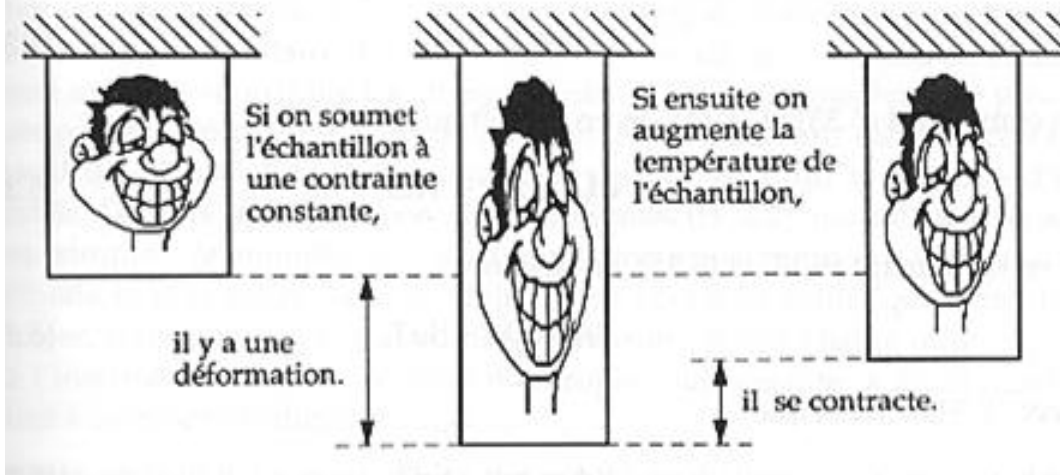
2. Structure

A 'haute' température ($T \gg T_g$), aux temps courts : élasticité de type **entropique**



D'après Polymères de C. Oudet (Masson 1994)

Sans contrainte :
Quand $T \uparrow$
L'échantillon s'allonge
=
dilatation thermique



Sous la contrainte :
 $dA = Fdl - TdS$

D'où

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l = -\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T$$

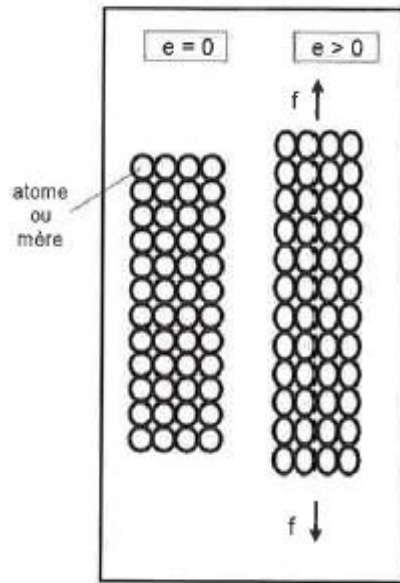
L'élasticité "entropique" est une propriété des polymères (élastomères)
lorsque l'enthalpie \approx constante ("haute température")
 \Rightarrow On parle d'élasticité caoutchoutique

2. Structure

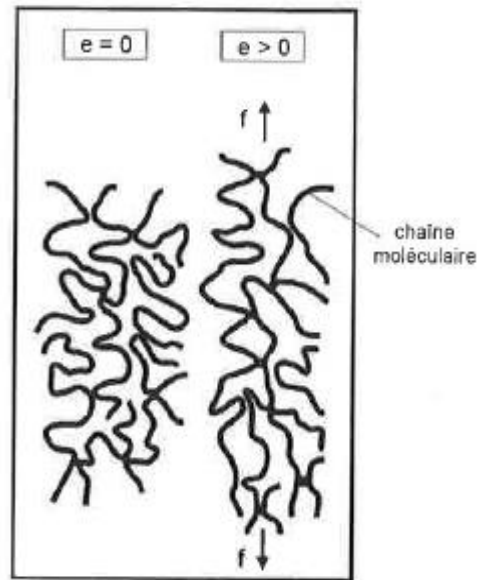
Elasticité enthalpique

Elasticité entropique

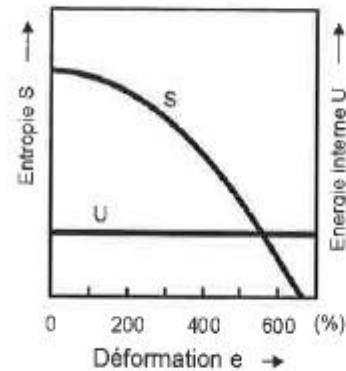
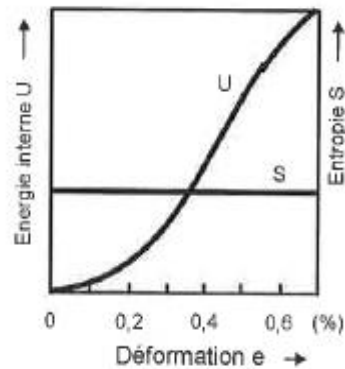
$$F = \frac{\partial A}{\partial l} - T \frac{\partial S}{\partial l}$$



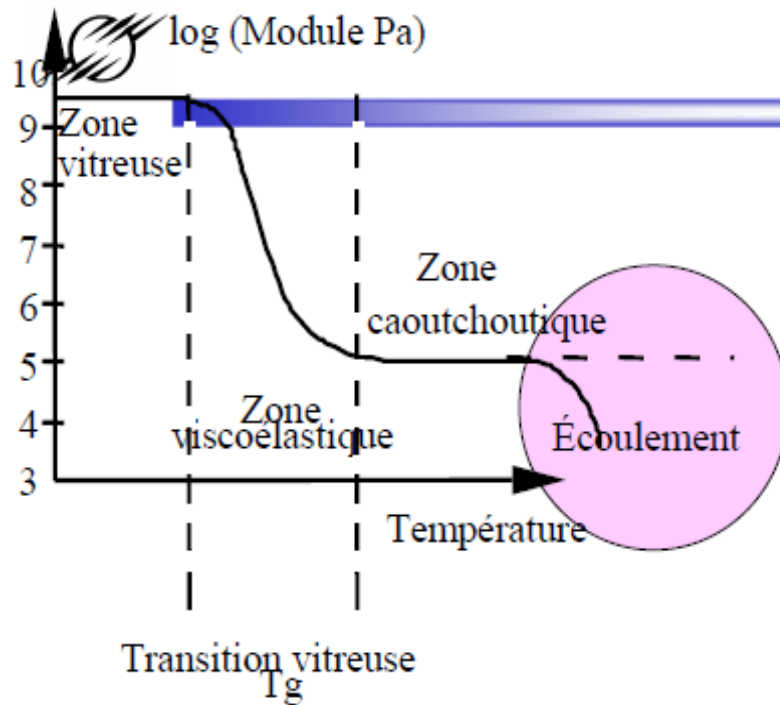
(a)



(c)



2. Structure



État fluide

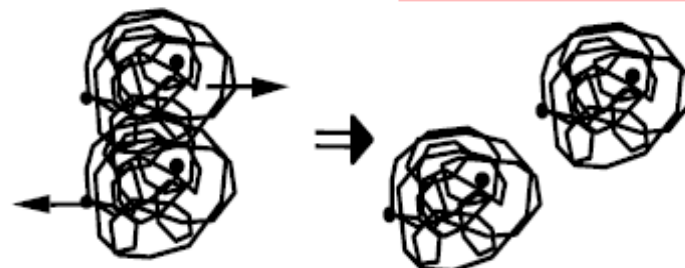
Les changements de conformation des chaînes sont très rapides.

Elles s'enchevêtrent et se déenchevêtrent quasi instantanément au regard de la sollicitation

Les chaînes apparaissent indépendantes

La sollicitation mécanique les fait s'écouler

La déformation est irréversible



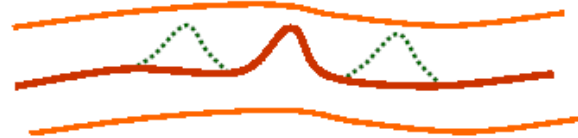
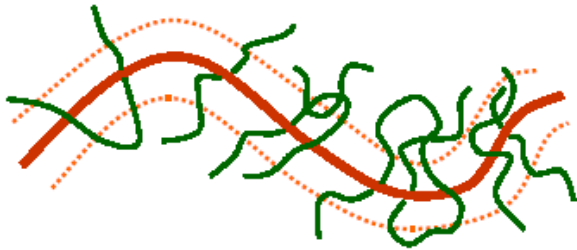
2. Structure

A 'haute' température, **aux temps longs** : désenchevêtrements

⇒ Comportement liquide

- polymères linéaires amorphes : $T \gg T_g$
- Polymères semi-cristallins : $T \gg T_f$

Concept de reptation : PG de Gennes



Etat fondu : Capital pour la compréhension du process sur la microstructure du biomatériaux

2. Structure

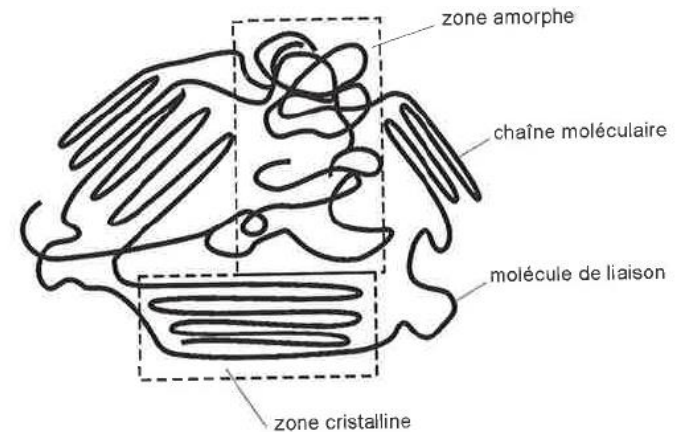
Conformation de chaîne :

les polymères semi-cristallins

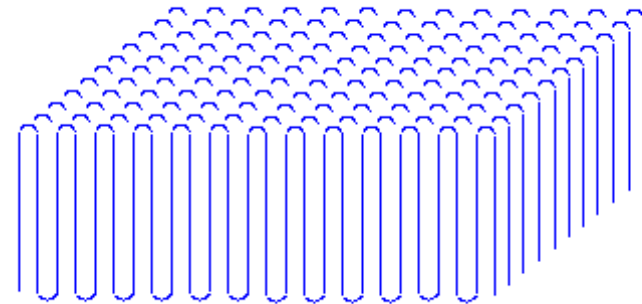
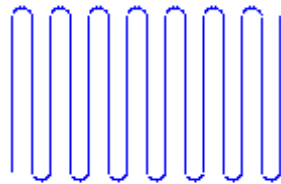
les polymères à longues chaînes ne peuvent pas 'monocristalliser' (processus de diffusion)



Semicristallin (SC)

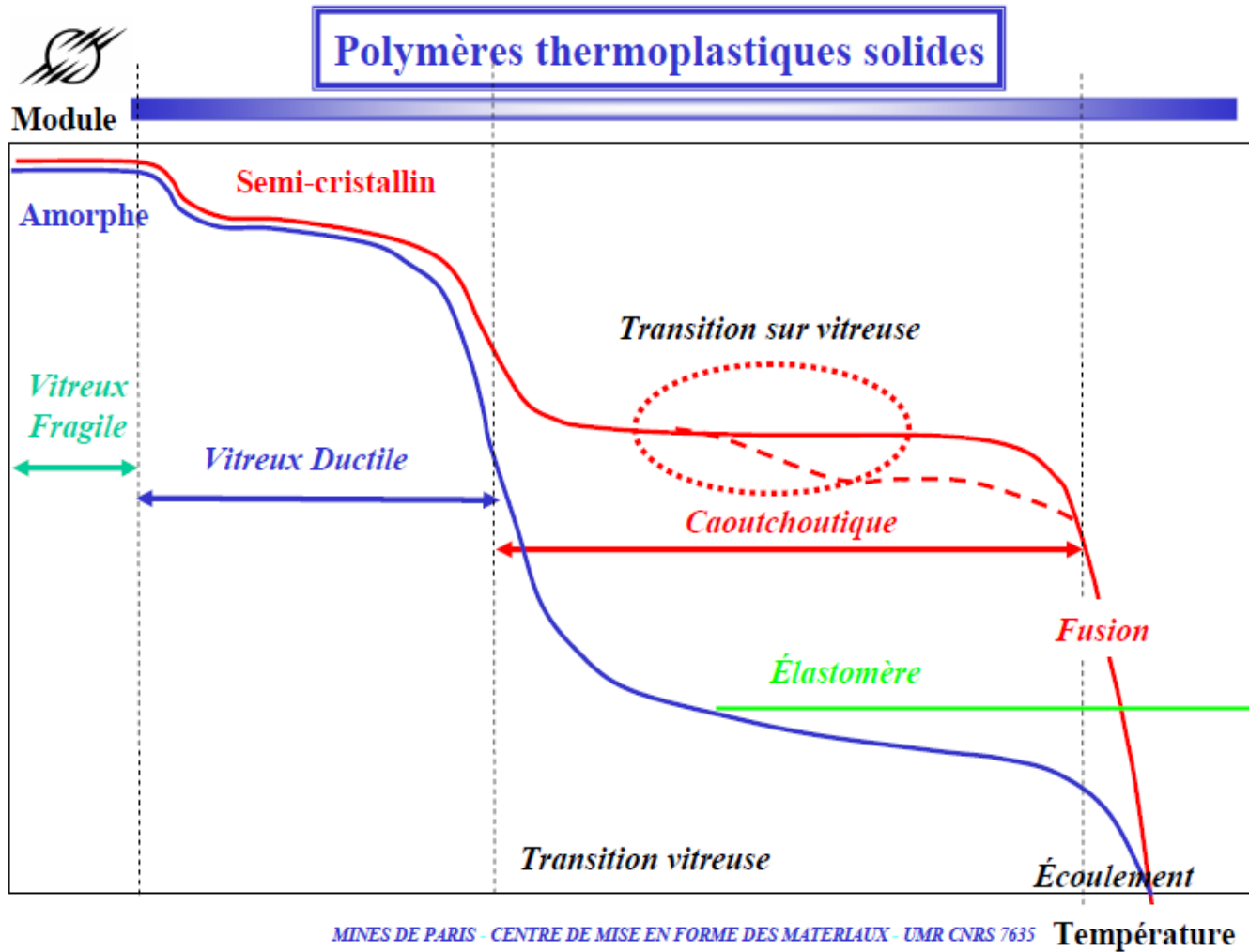


La plupart des polymères ne s'allongent pas complètement comme ceci.
Ils se replient sur eux-même après s'être allongés sur une courte distance, comme ceci.



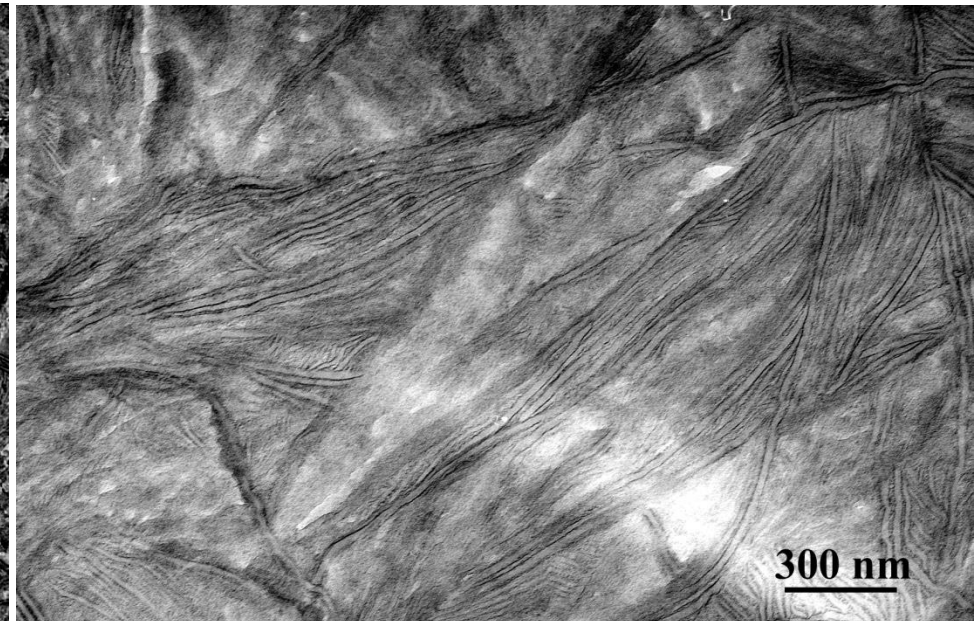
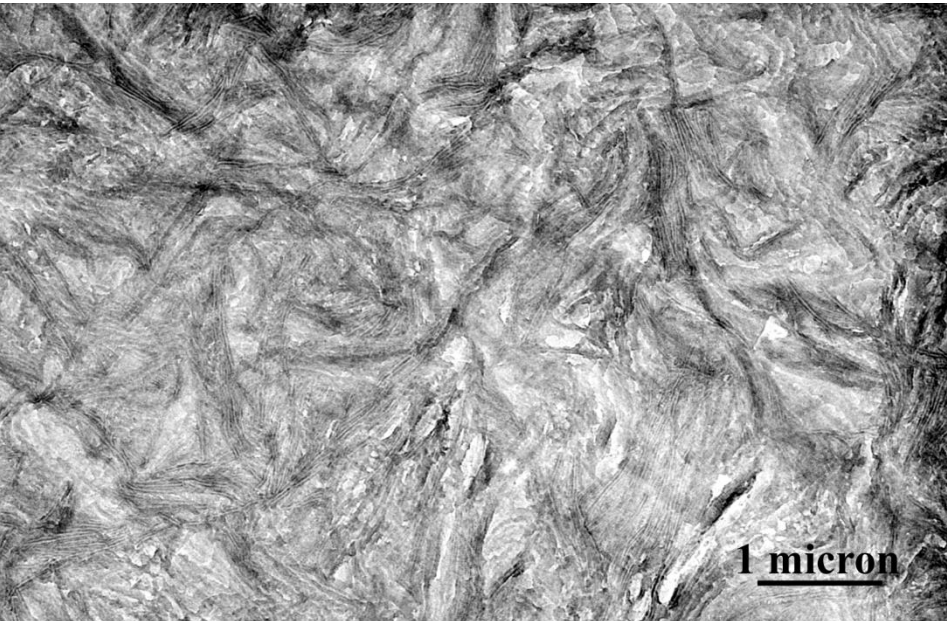
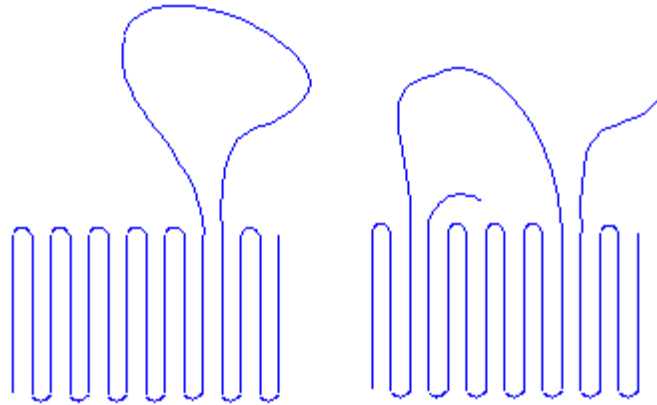
Les chaînes peuvent se replier et elles peuvent s'empiler. Une pile de chaînes repliées sur elles-mêmes s'appelle une *lamelle*.

2. Structure



3. Morphologie des Polymères cristallisables

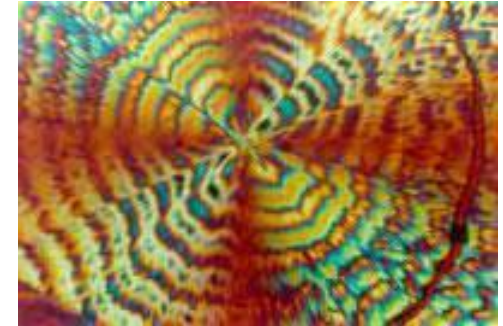
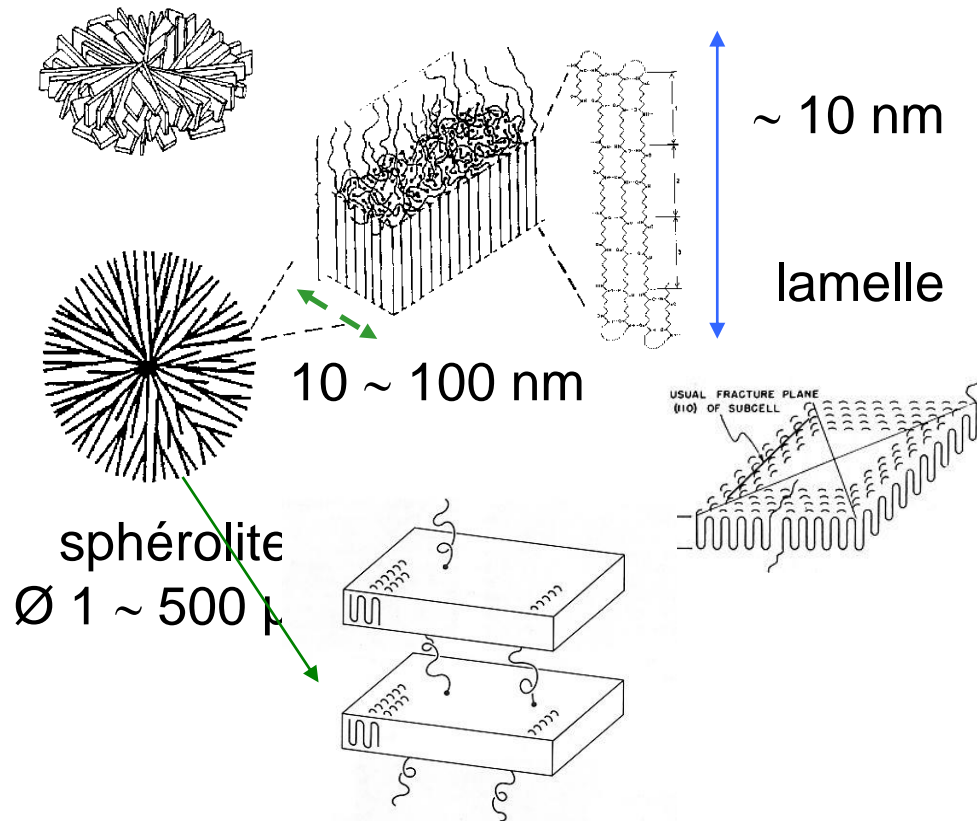
Les polymères à longues chaînes ne peuvent pas « monocristalliser » \Rightarrow on obtient un polymère semi-cristallin.



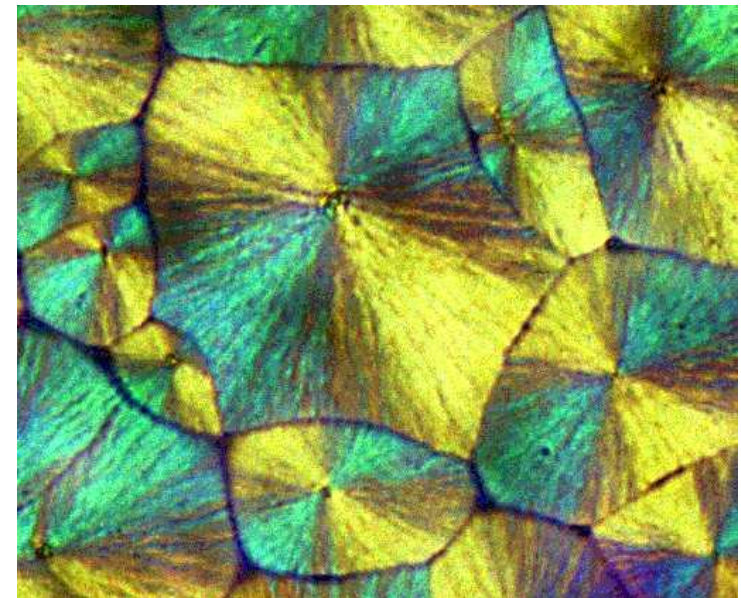
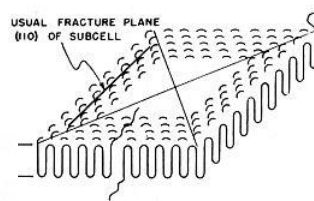
Exemple : lamelles de PE observées en microscopie électronique à transmission

3. Morphologie des Polymères cristallisables

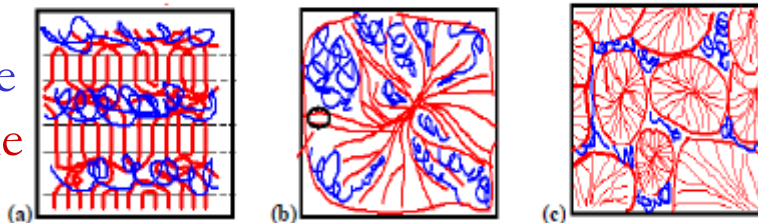
Organisation des lamelles à grande échelle :




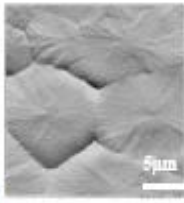

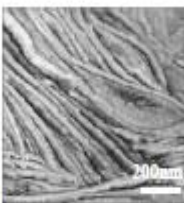
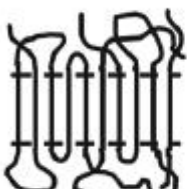


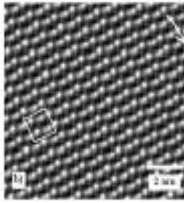
Sphérolites dans du polysulfure de phénylène (microscopie optique, cliché A. Boudet)



Phase Amorphe
Phase Cristalline



3. Morphologie des Polymères cristallisables

<u>Élément structural</u>	<u>Présentation</u>	<u>Méthodes d'étude</u>	<u>Images AFM typiques</u>
<u>Sphérolite</u>		MO, SEM, AFM	
<u>Empilement lamellaire</u>		TEM, SEM, SAXS, AFM	
<u>Lamelle cristalline</u>		TEM, SAXS, AFM	
<u>Maille cristalline</u>		WAXS, AFM	

size [nm]

10⁴
10³
10²
10¹
10⁰

Taille = f(T, Cgermes, Vtrempe...)

Taille = f(T...)

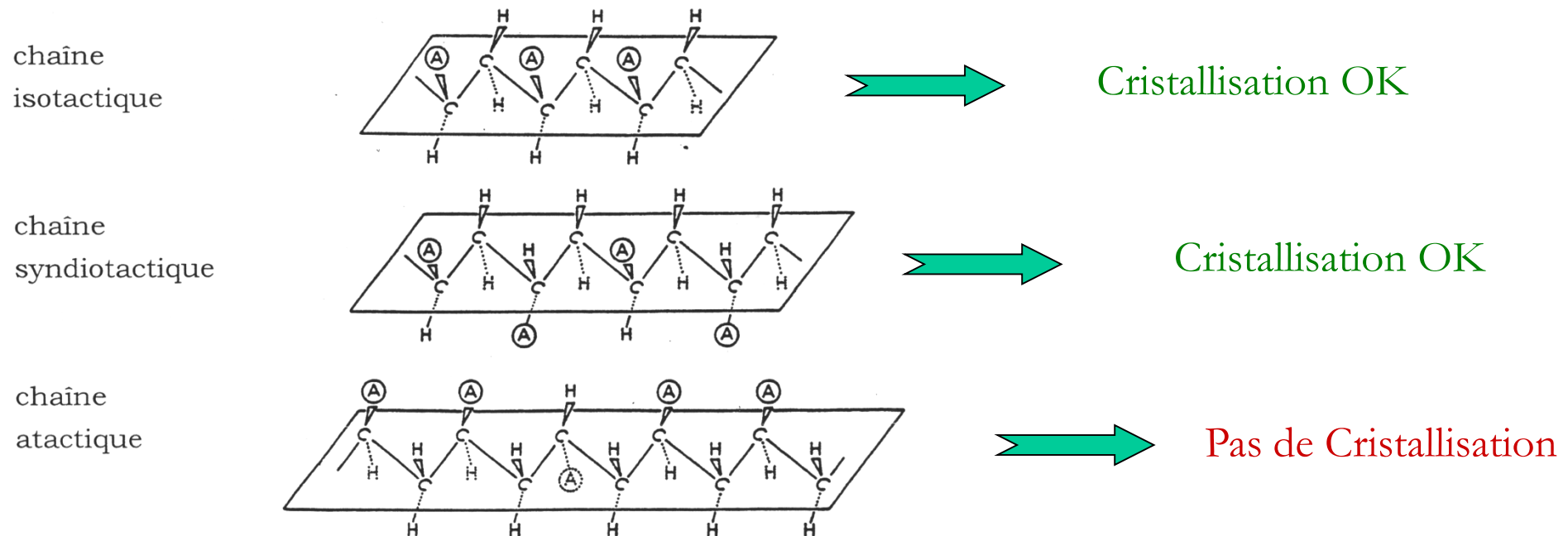
3. Morphologie des Polymères cristallisables

Pour pouvoir former un réseau cristallin, un polymère doit avoir une structure de chaîne parfaitement régulière (la périodicité cristallographique nécessite une périodicité chimique)

Les homopolymères qui n'ont pas de groupement latéral peuvent cristalliser

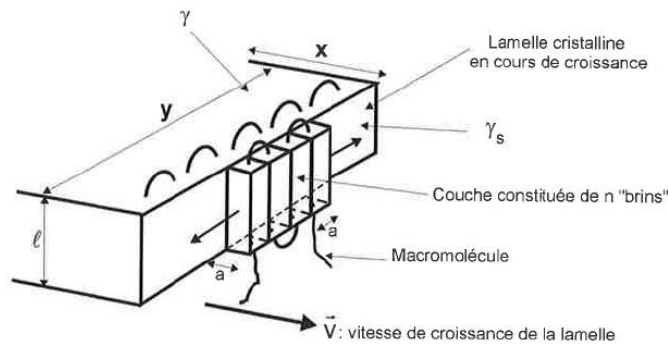
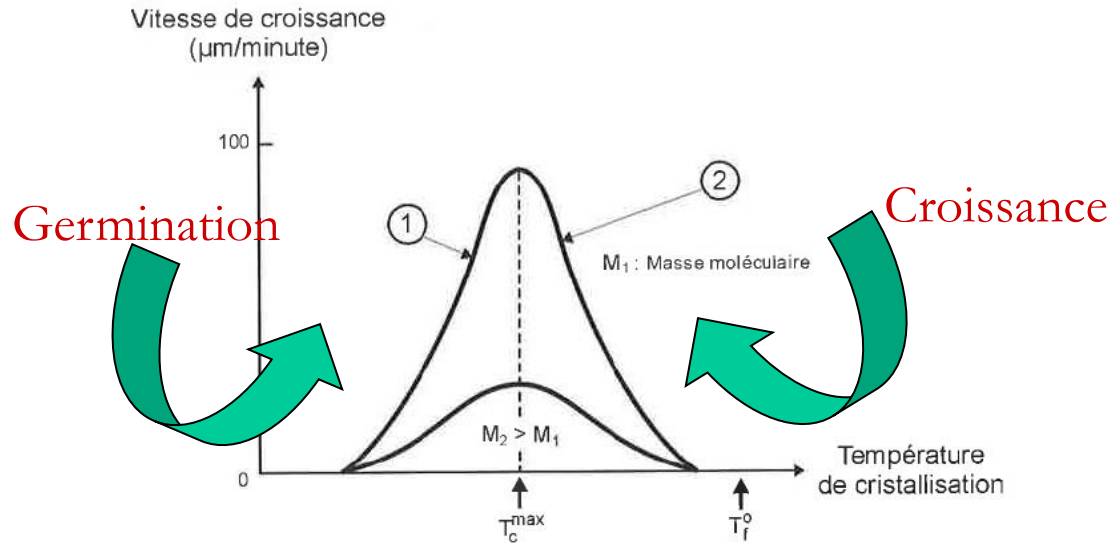
- Ex : polyéthylène : $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
- polyamide-6 : $-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-\text{NH}-$
- polytétrafluoroéthylène : $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$
- polyoxyméthylène : $-\text{CH}_2-\text{O}-$

Les homopolymères qui ont un groupement latéral doivent présenter une *tacticité* appropriée



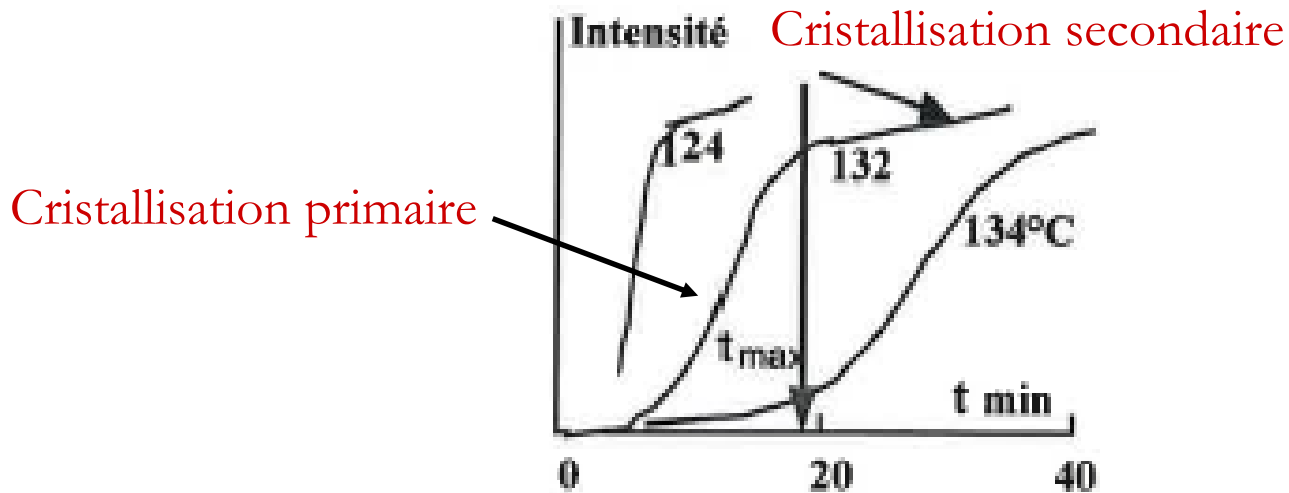
3. Morphologie des Polymères cristallisables

Cinétique de cristallisation : Cristallisation primaire



3. Morphologie des Polymères cristallisables

Cinétique de cristallisation :



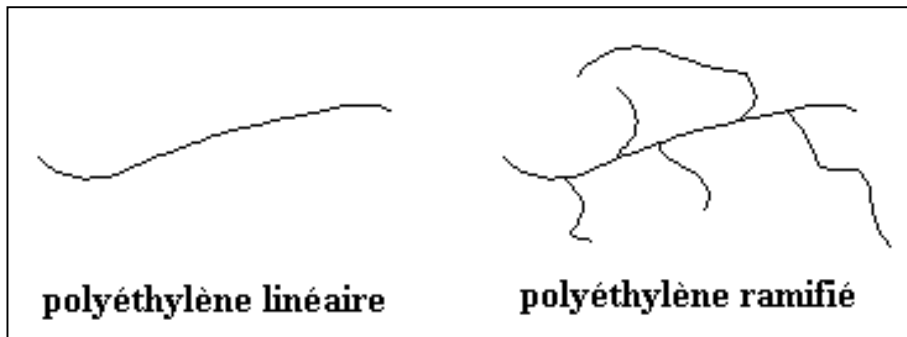
Cristallisation secondaire :

- coalescence des sphérolites primaires
- perfectionnement de la phase cristalline
- Cristallisation de la phase amorphe rejetée lors de la cristallisation primaire

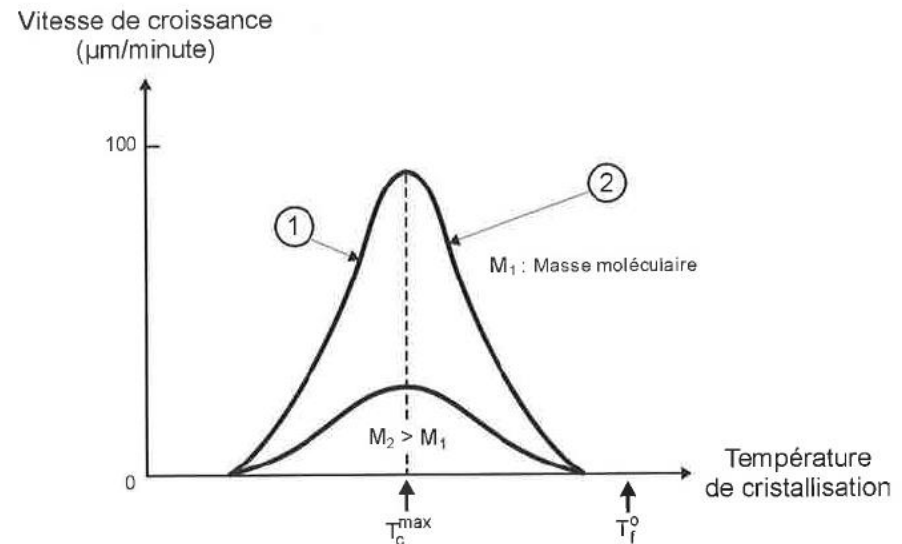
3. Morphologie des Polymères cristallisables

Facteur influençant la cristallisation :

Structure moléculaire et ramification :



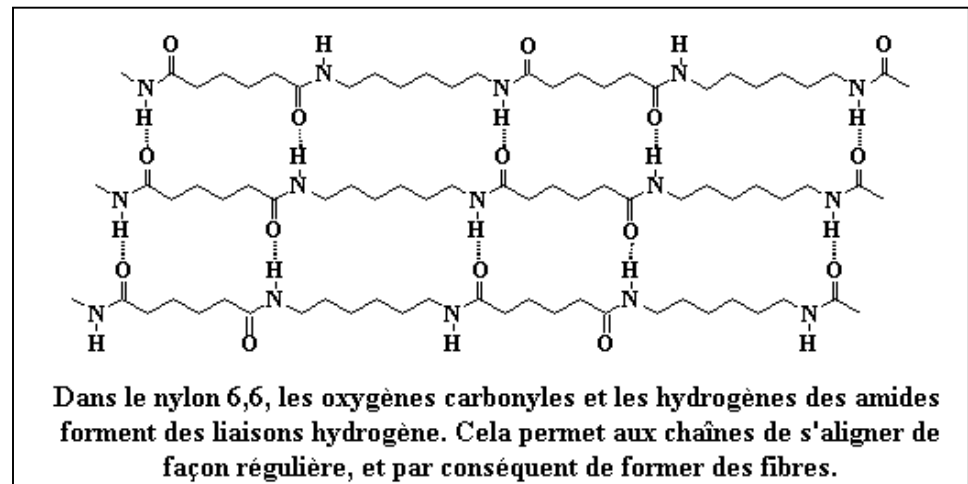
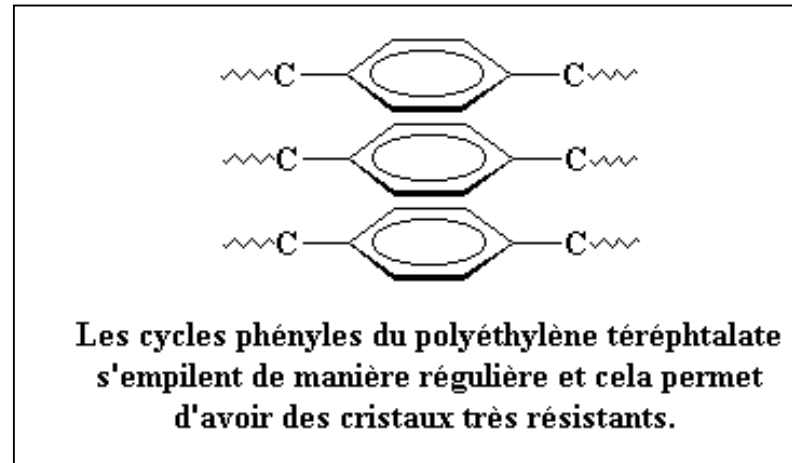
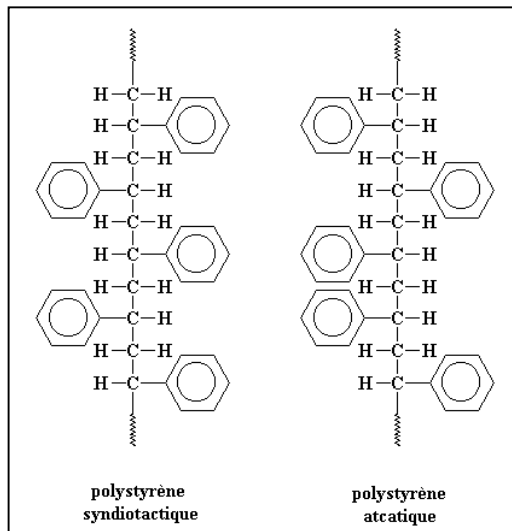
Masse Molaire :



3. Morphologie des Polymères cristallisables

Facteur influençant la cristallisation :

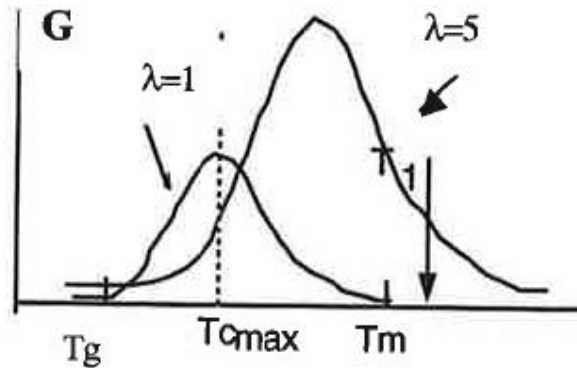
Stéréo-régularité



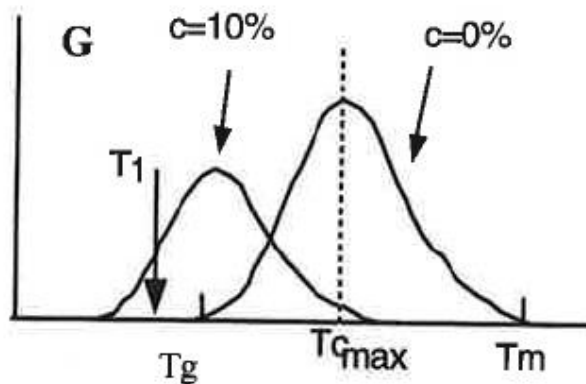
3. Morphologie des Polymères cristallisables

Facteur influençant la cristallisation :

Les contraintes mécaniques

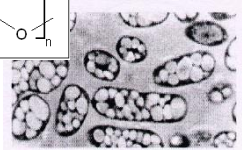
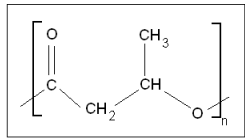


Eléments extérieurs : plastifiants, solvants...

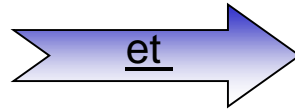


Vitesse de refroidissement

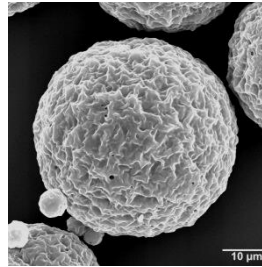
Microcapsules dédiés au relargage contrôlé de principes actifs



Biocompatible



Biodegradable

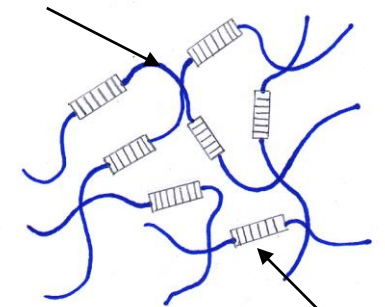


Facteurs



le relargage???

Chaines Amorphes



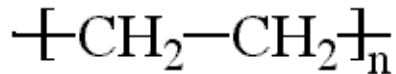
Crystallites

La microstructure contrôle la biodégradation.

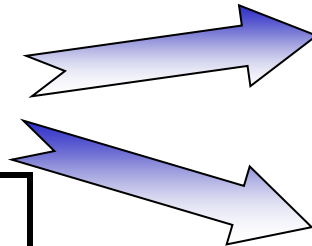
Etude concernant l'influence des paramètres moléculaires (masse moléculaire...) et des procédés de mise en œuvre (température ...) sur la microstructure

PE UHMW par CGV pour prothèses de hanches et de genoux

Biocompatible



<i>UHMWPE</i> (CH ₂ CH ₂) _n	Crystallinity degree Xc
Nascent	70%
Crystallized from the melt	~50%

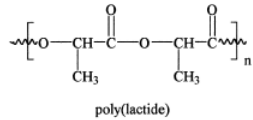


La microstructure contrôle l'usure

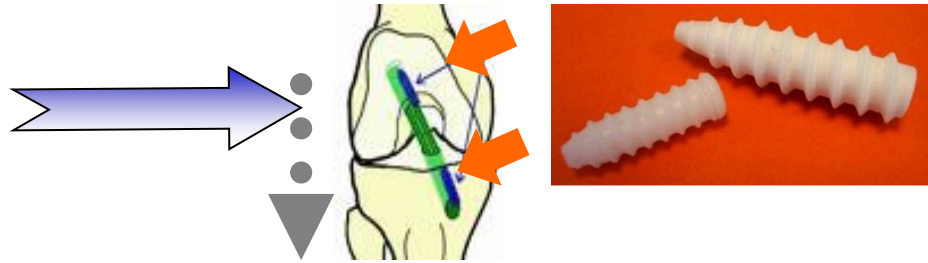
Polymère semi-cristallin haute performance mise en oeuvre par compaction grande vitesse :

Mécanisme de frittage et relation entre procédé, microstructure et propriétés

Systèmes de fixations osseux et substituants osseux



P(L/DA)LA + BIOVERRE 45S5



Biocompatibilité passive
Inertes

Biocompatibilité
Active !

Bioactivité

Biofonctionnalité

3. Rappel : Propriétés mécaniques des polymères purs

