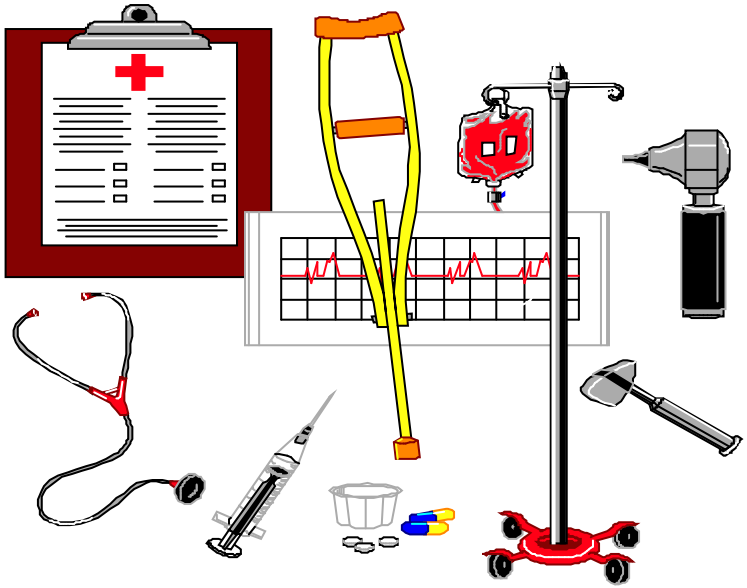
# Les polymères

*G Grimandi*

*PU-PH*

# Polymères et produits de santé

- Domaine médical :
  - < 1 %de la consommation mondiale
  - PVC > PP > PE > PS > ABS > PC > SI > PMMA > PA ...



# Polymères : Critères de choix

- Performances mécaniques :
  - Transparents
  - Souples
  - Résistants : chocs, chaleur, agents chimique, aux rayonnements,
- Transformabilité :
  - Extrusion, soufflage, thermoformage, injection, collage, surmoulage, soudure, filage
- Inertie chimique
- Non adhérence des micro-organismes (critère de biocompatibilité)

# Polymères : Critères de choix

- Aptitude à la stérilisation
  - Oxyde d'éthylène
  - Chaleur humide
    - Oui : PA, PP, PEh
    - Non : PC
  - Rayonnements ionisants
    - Dégradation : PTFE, PP, PMMA
    - Réticulation : PE, SI, PA, PS, PVC
    - Coloration : PVC, PC, PA
    - Dégagements gazeux

**Recherche du produit miracle**

# Polymères: définitions

- Polymères « naturels » : kératine, cellulose, latex, collagène
  - Obtention de la matière première, purification
- Polymères hémi-synthétiques : dérivés de la cellulose
  - Obtention de la matière première, purification, greffage des différents groupements
- Polymères synthétiques PVC, PP, PE ….
  - Synthèse

# Polymères: définitions

- Homopolymères
  - Enchaînements d'un monomère
- Copolymères
  - Enchaînements de plusieurs monomères
    - Alternés: A-B-A-B-A
    - Séquencés: A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B
    - Statistiques: A-B-B-A-B-A-A-A

# Polymères: définitions

- Polymères synthétiques:
  - macromolécules obtenues par condensation ou de polymérisation de macromolécules organiques ou semi-organiques
  - Polycondensation => réactions chimiques (esters, amides,...)
    - Polyamide = polycondensation diacide + diamine

      - NH - (CH2 ) n - NH - CO - (CH2 ) n - CO -
  - Polymérisation => ouverture de doubles ou triples liaisons
    - Polytétrafluoroéthylène (CF2 - CF2 ) n

# Polymères: définitions

- Echelle macromoléculaire des polymères
  - Constitués d'un assemblage de chaines moléculaires dont les longueurs dépendent des conditions de polymérisations.
  - Chaque chaine étant la conséquence aléatoire de l'assemblage d'un nombre variable de monomères.

# Polymères: caractérisation

- Poids moléculaires d'un homopolymère thermoplastique
  - Un polymère est constitué de macromolécules de longueurs et donc de poids différents.
  - Masse moléculaire moyenne en nombre $Mn = \Sigma NiMi/\Sigma Ni$
  - Masse moléculaire moyenne en poids $Mw = \Sigma NiMi^2/\Sigma NiMi$
    - Indice de Polydispersité $P = Mw/Mn$
      - $P > 10$ : polymère polydispersé.
      - $P = 1$ : polymère monodispersé

# Polymères: caractérisation

- Poids moléculaires d'un homopolymère thermoplastique
  - un polymère est caractérisé par sa séquence chimique et ses poids moléculaires.
  - la masse moyenne en nombre est très sensible aux PM élevés.
  - ces deux paramètres ont une influence sur la biocompatibilité d'un polymère

# Polymères: caractérisation

- Poids moléculaires des autres polymères
  - Copolymères linéaires : absence de relation directe entre le nombre d'unités monomères et le PM pour les copolymères.
  - Polymères thermodurcissables : la notion de masse moléculaire n'a pas cours pour un polymère tridimensionnel. La masse moléculaire est égale à la masse de l'objet.

# Polymères: caractérisation

- Evaluation des masses moléculaires d'un polymère
  - Chromatographie d'exclusion stérique en solution (Mn, Mw et Dispersion)
  - Pression osmotique en solution (masse équivalente à un polymère monodispersé)
  - Diffusion de la lumière (masse équivalente à un polymère monodispersé)
  - Viscosimétrie en solution (masse équivalente à un polymère monodispersé)

# Polymères: caractérisation

- Evaluation des masses moléculaires d'un polymère
  - Aucune technique utilisée seule ne permet de connaître le poids moléculaire d'un polymère
  - Qui dispose et maîtrise ces techniques parmi les fabricants de DM?

# Polymères: définitions

- Echelle macromoléculaire conditionne les propriétés mécaniques
  - Linéaires: Thermoplastiques
    - Macromolécules indépendantes qui se ramollissent sous action de la température et peuvent être refondues et remodelées en gardant leurs propriétés.
  - Ramifiés bi ou tridimensionnelles: Thermodurcissables
    - Macromolécules reliées qui durcissent de manière irréversible lors de la fabrication.

# Polymères: propriétés

- Structure supramoléculaire
  - Organisation spatiale de l'ensemble des macromolécules
    - Orientation des chaînes, compacité
    - Organisation non figée dépendante des macromolécules et des additifs

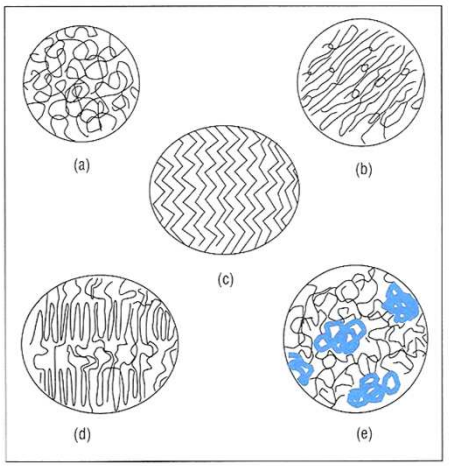



*Fig. 9. Quelques exemples de structure physique (ou supramoléculaire) : amorphe isotrope (a) ; amorphe orienté (b) ; gros plan sur un cristal (c) ; semi-cristalline (d) ; mélange de polymères non miscibles (« alliage ») (e).*



In Matières plastiques, Trotignon et al, AFNOR ed

# Polymères: propriétés

- Structure supramoléculaire
  - Polymères amorphes (ex : PVC)
    - Morphologie fréquente des polymères
    - Configuration du polymère en pelote statistique
    - Sensibles au vieillissement physique
      - Augmentation spontanée des modules d'élasticité au cours du temps

# Polymères: propriétés

- Structure supramoléculaire
  - Polymères semi-cristallins
    - Présence de régularité de chaînes observables aux rayons X sous forme d'hélice, Zig Zag …
    - Favorisée par une structure régulière
    - Présence de zones amorphes de compacité inférieure aux zones cristallines

# Polymères: caractérisation

- Caractérisation de la cristallinité
  - Diffraction X
    - Présence de Pics (substances cristallines) sur fond continu (amorphes)
  - Analyse thermique différentielle
  - Spectrométrie infrarouge

# Polymères : fabrication

- Synthèse : préparation de la «Résine»
  - Réticulation (thermodurcissables)
- Mélanges : résine + adjuvants technologiques
  - Optimisation des propriétés initiales des polymères

# Polymères : fabrication

- Adjuvants technologiques
  - Lubrifiants :
    - Cires de polyéthylène (PVC)
    - Dérivés de l'acide stéarique (PP, PE, PS)
  - Stabilisants thermiques (PVC):
    - Stéarates de Ca , Zn, Ba, ..

# Polymères : fabrication

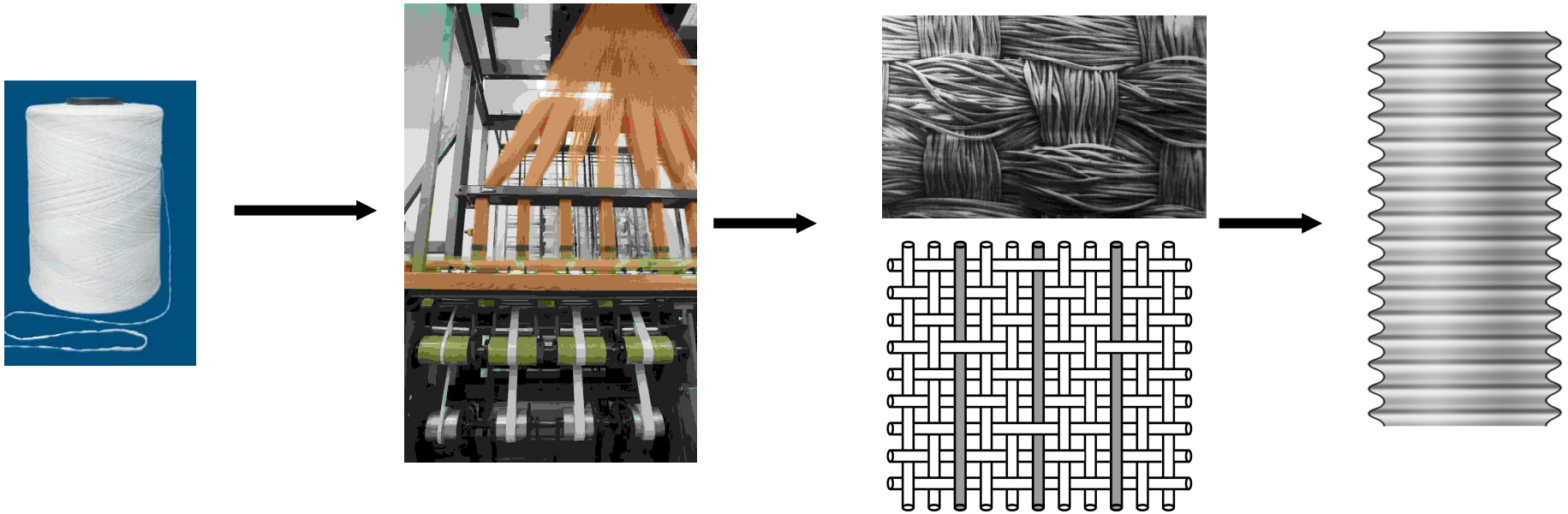
- Adjuvants technologiques
  - Plastifiants :
    - Maintien d'un espace entre chaînes
    - Hydrocarbures aromatiques, chlorés ou aliphatiques, Phtalates, Phosphates…
  - Stabilisants :
    - Antioxydants = oxyde de Ti
    - Bactéricides et fongicides
    - …

# Polymères : fabrication

- Agents de renforcement :
  - Augmente la résistance aux chocs, traction, à la chaleur
  - Fibre de verre, carbone…
- Agents pulvérulents :
  - Augmente la dureté et la résistance à l'abrasion
  - Billes de verre, Graphite…
- Colorants
- …

# Polymères : fabrication

- Mise en forme
  - Thermoplastiques: extrusion, injection, enduction, filage….
  - Thermodurcissables: moulage,injection





Source images: Intervascular

# Polymères : fabrication

- Caractérisation du produit fini
  - Spectrométrie IR
    - Additifs, nature des composants
  - Observations macroscopiques
    - Difficultés à observer des changements à l'échelle macromoléculaire ou supramoléculaire

# Conclusions

- Il ne faut pas considérer que les polymères d'une même famille sont des génériques et leurs propriétés physicochimiques et leur biocompatibilité dépendent
  - des conditions de synthèse, des poids moléculaires et de l'indice de dispersion
  - des additifs
  - des structures macromoléculaires
  - de la reproductibilité des industriels dans le choix des matières premières et des processus de fabrication

# Conclusions

- Il ne faut pas rejeter un matériau sur les bases d'incidents observés avec un DM d'un fabricant ou un matériau dans une application donnée

Ni l'inverse !!!!!!