



HAL
open science

Aspects physico-chimiques des biomatériaux utilisés en Urologie

Etienne Duguet, Jean-Louis Pariente, Pierre Conort

► **To cite this version:**

Etienne Duguet, Jean-Louis Pariente, Pierre Conort. Aspects physico-chimiques des biomatériaux utilisés en Urologie. Progrès en Urologie, 2005, 15 (5), pp.865-886. hal-00353822

HAL Id: hal-00353822

<https://hal.science/hal-00353822>

Submitted on 16 May 2022

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.

d'éléments métalliques et où règnent donc exclusivement des liaisons métalliques. Par la combinaison de plusieurs éléments métalliques, on obtient des *alliages*. Du point de vue de leurs propriétés mécaniques, ils se caractérisent par leur déformation plastique, c'est-à-dire irréversible (cf. § IV). La présence du « gaz » d'électrons permet d'expliquer leur grande réactivité chimique (sensibilité à l'oxydation) et leurs hautes conductivités électrique et thermique.

Les *céramiques* peuvent contenir tous les types d'éléments combinés selon des interactions dans toute la gamme des liaisons iono-covalentes. Elles sont généralement cristallines, mais certaines d'entre elles peuvent être fondues sous l'effet de la température et ne cristallisent pas au moment du refroidissement. Elles conservent en fait une structure de liquide figé sans arrangement ordonné des atomes à grande distance. Ces matériaux sont plus communément appelés *verres* et leur structure est dite amorphe par opposition à cristalline.

Enfin, les *polymères* sont constitués de macromolécules, c'est-à-dire de très longues molécules portant jusqu'à plusieurs dizaines de milliers d'atomes connectés entre eux par des liaisons covalentes. La cohésion des polymères est généralement assurée par des interactions de Van der Waals et/ou des liaisons hydrogène entre macromolécules. Le carbone et l'hydrogène sont de loin les éléments prépondérants dans les macromolécules et par conséquent les polymères présentent une densité faible (proche de 1) par rapport aux métaux et aux céramiques. Les polymères peuvent être totalement amorphes, mais une partie des macromolécules peut aussi s'organiser de manière ordonnée (morphologie semi-cristalline).

Le **Tableau 1** résume les principales propriétés des différents types de matériaux. En urologie, les biomatériaux utilisés sont pour la majorité à base de polymères (**Tableau 2**) et dans certains cas de métaux (ex : inox, alliage à mémoire de forme, or sous la forme de revêtement). Les céramiques peuvent y être trouvées en tant que charges en particulier radiopaques (ex : Bi_2O_3 et BaSO_4).

Tableau 1 : Caractéristiques comparées des différents matériaux (● propriété systématique ; ○ propriété variable dépendant de la nature exacte du matériau)

Propriétés	Métaux (y compris alliages)	Céramiques (y compris verres)	Polymères
transparence		○	○
brillance	●		
légèreté			●
dureté	●	●	
rigidité	●	●	○
fragilité		●	○
stabilité chimique		●	
conductivité électrique	●		
tenue à la température	●	●	

II. LES POLYMERES

Il est possible de classer les polymères utilisés en urologie selon différents critères (**Tableau 2**).

Selon leur mode d'application, on peut distinguer les *implants préformés* (ex : prothèses, sondes, fils, etc.), les *implants injectables*, où les macromolécules sont en réalité dissoutes dans un liquide pour former un gel, et les *revêtements*, où le polymère est utilisé en couche mince pour modifier les propriétés de surface d'un autre matériau.

Selon leur origine, on distingue les polymères *naturels*, c'est-à-dire trouvés en l'état dans la nature (ex : acide hyaluronique extrait de crêtes de coq), les polymères *artificiels* ou *régénérés*, obtenus par modification chimique d'un polymère naturel (ex : latex, collagène réticulé, etc.) et les polymères *synthétiques*, entièrement fabriqués par l'homme à partir de petites molécules réactives, appelées monomères.

Selon leur mise en œuvre et leur comportement mécanique, les polymères peuvent être classés en polymères thermoplastiques, thermodurcissables ou élastomères. Les *polymères thermoplastiques* peuvent être déformés plastiquement sous l'effet de la température. Ce phénomène est réversible et théoriquement répétable : il est alors possible de changer plusieurs fois leur forme, ce qui autorise leur recyclage. Les *polymères thermodurcissables* ne peuvent pas être recyclés, car leur forme, conférée dans un moule selon un processus chimique, est définitive.

Ils sont plus durs et plus rigides que les polymères thermoplastiques. Ils sont néanmoins très peu utilisés en urologie. Les *élastomères* se caractérisent par leur grande déformabilité, avec par exemple des allongements réversibles jusqu'à 1000 % de leur longueur initiale. Les *élastomères thermoplastiques* appartiennent à une nouvelle catégorie de polymères qui allient la déformabilité des élastomères à la recyclabilité des thermoplastiques.

1. Structure et cohésion des macromolécules

Une *macromolécule* est une molécule géante résultant de l'enchaînement covalent de motifs (ou unités) monomères, suivant le schéma simplifié suivant :



où A représente une unité monomère et n le nombre d'unités. Par convention, la masse molaire d'une macromolécule est supérieure à 5 000 g/mol (note : l'unité g/mol correspond au dalton). En deçà de cette valeur, on parle d'*oligomères*. Les macromolécules synthétiques sont obtenues par polymérisation du monomère correspondant A. En l'absence de solvant et à température ambiante, ces macromolécules s'associent entre elles *via* des liaisons secondaires pour former le matériau polymère (**Figure 2**).

Tableau 2 : Caractéristiques comparées de quelques matériaux polymères utilisés en urologie

Composé chimique	Polymères			Mode d'application en urologie		Origine		Mise en œuvre et propriétés mécaniques				
	formule chimique du motif unitaire	abréviation	exemples de dénominations commerciales	implants préformés	implants injectés	revêtement	naturelle	artificielle	thermoinsoluble	thermoélastique	élastomère	élastomère thermoplastique
polyisoprène (standard au latex naturel)	$-(CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2)_n-$	PIB		●	●	●	●	●			●	
polycimétylsiloxane (silicone)	$-(Si(CH_3)_2-O)_n-$	PDMS		●	●	●					●	
polyéthylène	$-(CH_2-CH_2)_n-$	PE		●						●		
polyéther- <i>block</i> -polyamide	copolymère à blocs*	PEBA	PEBAX ² Vespa ¹ , d ³	●								●
poly(técephalate d'éthylène)		PET	Dacron ⁸ Terylene ⁸ Tevira ³	●								●
polyéther uréthane	copolymère à blocs**	PEU	Pellethane ² Elasthane ⁶	●								●
poly(acide glycolique) ou polyglycolide	$-(O-CH_2-CO)_n-$	PGA		●								●
poly(acide lactique) ou polylactide	$-(O-CH(CH_3)-CO)_n-$	PLA		●								●
polypropylène	$-(CH_2-CH(CH_3))_n-$	PP		●								●
poly(tétrafluoroéthylène)	$-(CF_2-CF_2)_n-$	PTFE	Genex ⁰ Teflon ⁸	●	●	●						●
poly(chlorure de vinyle)	$-(CH_2-CHCl)_n-$	PVC		●								●
polyvinylpyrrolidone		PVP			●							●

* constitué de blocs souples polyéther $-[R-O]_n-$ et rigides polyuréthane $-[C(O)-NH-R'-NH-C(O)-O-R'']_n-$ où R, R' et R'' sont des groupes aliphatiques $-(CH_2)_n-$ de longueurs variables

** constitué de blocs souples polyéther $-[R-O]_n-$ et rigides polyamide $-[C(O)-NH-R']_n-$ où R, R' et R'' sont des groupes aliphatiques $-(CH_2)_n-$ de longueurs variables

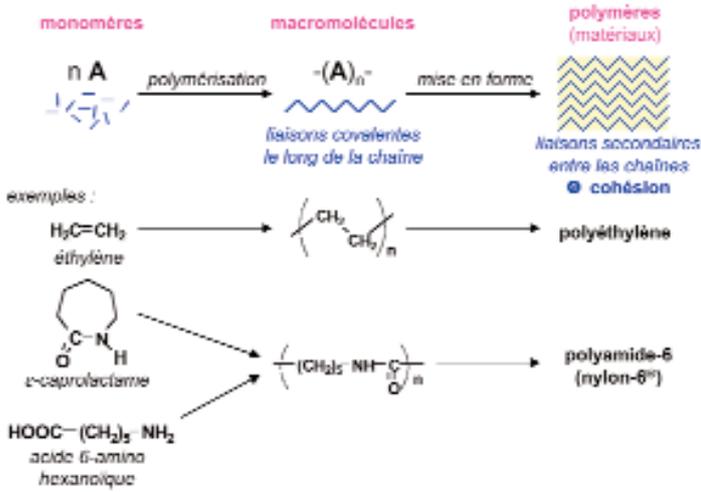


Figure 2 : Schéma de principe de formation d'un matériau polymère synthétique et exemples du polyéthylène et du polyamide-6.

Lorsque le motif monomère contient un carbone asymétrique C* comme dans les polyvinyliques de formule $-(CH_2-CH^*A)_n-$, où A est un radical méthyle (polypropylène), phényle (polystyrène)..., celui-ci peut présenter une configuration absolue R ou S. Aujourd'hui, les techniques de polymérisation permettent de contrôler la stéréorégularité tout au long de la macromolécule. Ainsi, une macromolécule présentant un grand nombre d'unités monomères de configurations identiques (poly[R] ou poly[S]) est dite *isotactique* (Figure 3). Si les configurations sont alternées d'un motif à l'autre (poly[RS]), la macromolécule est dite *syndiotactique*. Dans tous les autres cas, les macromolécules ne sont pas stéréorégulières et considérées comme *atactiques*. Or la stéréorégularité a des conséquences non négligeables sur la morphologie du polymère à l'état condensé (cf. § III.2) et par conséquent sur les propriétés mécaniques.

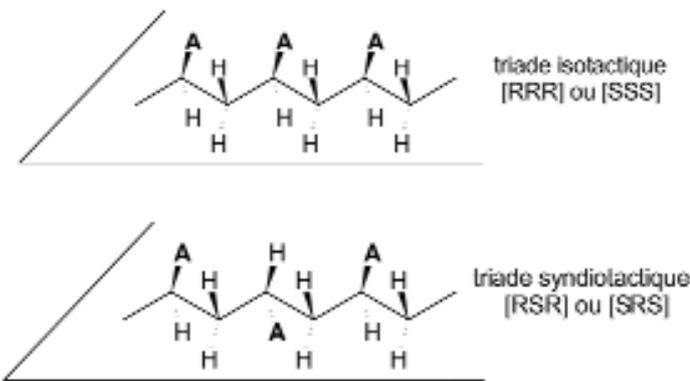


Figure 3 : Représentations partielles de macromolécules vinyliques isotactiques et syndiotactiques

On distingue également les *homopolymères*, constitués de macromolécules issues de la polymérisation d'un seul monomère A et les *copolymères* constitués de macromolécules issues de la polymérisation d'au moins 2 monomères A et B. Selon la manière dont les motifs unitaires A et B s'enchaînent, on distingue les copolymères *aléatoires*, *à blocs* et *alternés*, dont les propriétés peuvent s'avérer très différentes (Figure 4).

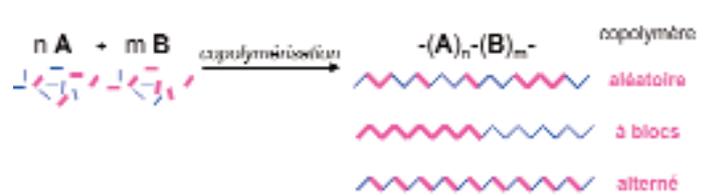


Figure 4 : Schéma illustrant les différents types de copolymères qu'il est possible d'obtenir à partir d'un mélange de monomères A et B.

Le nom des polymères est généralement dérivé de celui du monomère en ajoutant le préfixe poly : polyéthylène, poly(acide glycolique), polytétrafluoroéthylène, etc. Pour certains polymères, on préfère décrire la structure chimique du motif unitaire : poly(téréphtalate d'éthylène). Pour les copolymères, on insère les termes *aléa*, *bloc*, *alt* ou *co* pour décrire respectivement des enchaînements aléatoires, à blocs, alternés ou indéterminés : poly(styrène-*co*-divinylbenzène), polyéther-*bloc*-polyamide, etc. D'une manière générale, la nomenclature des polymères n'est pas satisfaisante et se complique très notablement par l'emploi de dénominations commerciales et de sigles. Ainsi le Dacron®, le Terylene®, le Mylar®, etc. ne sont que des synonymes de poly(téréphtalate d'éthylène) ou PET. Dans la mesure du possible, nous utiliserons la nomenclature conventionnelle et les abréviations officielles dans ce chapitre et un certain nombre d'appellations commerciales correspondantes sont signalées dans le **Tableau 2**.

Du point de vue de leur architecture, les macromolécules ne sont pas toujours parfaitement linéaires, c'est-à-dire que certains motifs unitaires peuvent connecter plus de deux autres unités (Figure 5).

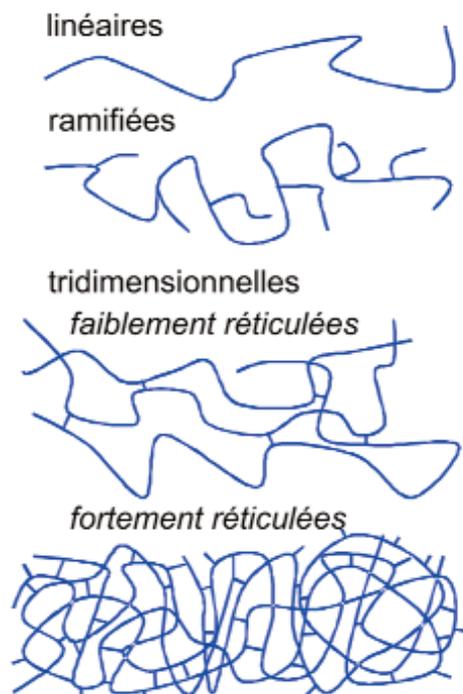


Figure 5 : Schéma illustrant en deux dimensions les différentes architectures macromoléculaires.

Dans les macromolécules *ramifiées*, les chaînes latérales sont dues à des réactions secondaires et mal contrôlées au cours de la réaction de polymérisation. Leur longueur et leur fréquence le long de la chaîne principale sont variables.

Leur présence implique un abaissement de la densité moyenne du matériau. La cohésion du matériau est néanmoins assurée par les interactions secondaires entre les chaînes, comme pour les macromolécules réputées parfaitement linéaires.

Ces liaisons de Van der Waals et/ou interactions hydrogène sont très nombreuses, ce qui compense leur faible intensité individuelle. Néanmoins au-delà d'une certaine température, elles sont rompues par l'agitation thermique et les macromolécules recouvrent la faculté de se déplacer les unes par rapport aux autres grâce à des mouvements de reptation. Aussi les polymères thermoplastiques sont-ils constitués exclusivement de macromolécules linéaires ou ramifiées (**Tableau 3**).

Dans les macromolécules *tridimensionnelles* (3-D), la cohésion entre les chaînes est assurée à la fois par des liaisons secondaires, mais également par des liaisons covalentes. Ces points de jonction sont appelés *nœuds de réticulation* et ils interdisent aux macromolécules de se séparer les unes des autres. Plus le taux de réticulation est élevé, plus la mobilité des chaînes est réduite. Ainsi les comportements mécaniques varient d'une forte déformabilité (élastomères) à une grande rigidité (polymères thermodurcissables).

Il faut noter que ces macromolécules n'ont pas non plus le même comportement vis-à-vis d'un liquide solvant, c'est-à-dire constitué de molécules susceptibles de remplacer les interactions secondaires macromolécules/macromolécules par des interactions macromolécules/molécules de solvant. Ainsi les macromolécules linéaires ou ramifiées sont très volontiers solubles et forment en solution diluée des pelotes statistiques indépendantes les unes des autres, alors que les macromolécules tridimensionnelles fortement réticulées sont absolument insolubles.

Cependant, lorsque le taux de réticulation est faible, les macromolécules présentent suffisamment de déformabilité pour accommoder une certaine quantité de molécules de solvant et le matériau gonfle sans se solubiliser.

2. Morphologies et transitions de phases des polymères thermoplastiques

Les macromolécules linéaires ou ramifiées peuvent s'organiser à l'état solide de façon plus ou moins ordonnée. En particulier, si elles sont capables de s'aligner sur quelques dizaines de motifs unitaires ou de se replier de la même façon sur elles-mêmes, alors leur empilement est plus compact et les interactions faibles qui les relient sont optimisées. Ces zones qui diffractent aux rayons X sont appelées *crystallites* et la morphologie correspondante est dite *semi-cristalline*, car le matériau apparaît comme biphasé, constitué de cristallites dispersés dans une matrice amorphe (**Figure 6**). Dans les zones amorphes, l'absence d'ordre donne au polymère une structure de liquide figé et Pierre Gilles De Gennes assimile souvent leur représentation à un « plat de spaghettis ». En fait, la densité des motifs unitaires d'une même chaîne suit une répartition gaussienne par rapport au centre de la molécule et leur concentration est maintenue constante par l'interpénétration de toutes les chaînes, sous forme de pelotes statistiques. Enfin certaines macromolécules, dites *macromolécules de liaison*, font à la fois partie des cristallites et de la zone amorphe. Elles constituent ainsi des liaisons intercrystallines rendant impossible la séparation des cristallites et jouant un rôle primordial dans la déformation et la résistance mécanique du polymère.

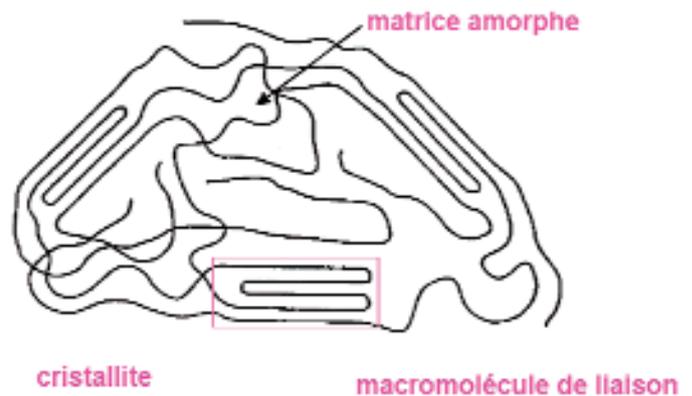


Figure 6 : Représentation schématique en 2 dimensions de la morphologie semi-cristalline typique des polymères thermoplastiques.

Tableau 3 : Comportements comparés des différents matériaux polymères en fonction de l'architecture des macromolécules et du type d'interactions contrôlant la cohésion entre les macromolécules (note : les élastomères thermoplastiques n'apparaissent pas ici car ils sont obtenus à partir de certains copolymères à blocs et leur comportement sera décrit au § III.7)

Architecture	Cohésion	Comportement	
		À l'état solide	En présence d'un solvant
linéaire ramifiée	liaisons secondaires	thermo-plastique	soluble
3-D faiblement réticulées	liaisons secondaires et covalentes	élastomère*	gonflement
3-D fortement réticulées		thermo-durcissable	insoluble

* à la condition supplémentaire que le taux de cristallinité soit faible et que Tg soit inférieure à la température d'utilisation (cf. § III.2).

Le *taux de cristallinité* est la fraction en volume des cristallites. Il peut être nul (polymère totalement amorphe) jusqu'à des valeurs proches de 100 %, dans le cas de morphologies ultra-orientées obtenues soit avec des macromolécules très rigides ou par étirement uniaxial du matériau au moment de son refroidissement. Les ramifications perturbent l'alignement des chaînes et par conséquent abaissent fortement le taux de cristallinité. Au contraire, la stéréorégularité favorise la formation des cristallites. En outre, les polymères tridimensionnels sont généralement amorphes, surtout si leur taux de réticulation est important. La présence des cristallites, dont l'indice de réfraction est plus élevé que celui de la matrice, entraîne généralement une opacification du matériau.

Les polymères amorphes et les zones amorphes des polymères semi-cristallins se caractérisent par deux principales transitions de phase spécifiques qui s'expliquent par la mise en mouvement progressive des macromolécules au cours de la montée en température. On observe tout d'abord la *transition vitreuse* qui correspond à un assouplissement du matériau dû à la mise en mouvement de longs segments de chaînes. A plus haute température et lorsque les chaînes sont suffisamment longues et non réticulées, la *transition liquide-liquide* entraîne la fluidification du matériau par reptation des macromolécules les unes par rapport aux autres. Ces transitions s'observent en fait sur des plages de températures respectivement centrées autour de la température de transition vitreuse (T_g) et de la température de transition liquide-liquide (Tll). La valeur de T_g dépend fortement de la flexibilité des chaînes et de l'intensité des interactions secondaires entre les chaînes. Ainsi T_g sera d'autant plus élevée que les macromolécules seront longues et/ou constituées de noyaux aromatiques peu flexibles et de groupements fortement polaires. En outre, dans les polymères semi-cristallins, la présence des cristallites rigidifie la structure et contribue ainsi à l'augmentation de T_g . Enfin, ces mouvements de longs segments de chaînes, qui s'établissent au-dessus de T_g , créent un excès de *volume libre* qui facilite la diffusion de petites molécules rendant les polymères amorphes perméables aux gaz et aux petites molécules. Il ne faut pas confondre cette perméabilité intrinsèque à la matière polymère avec celle qui est due à la porosité éventuelle du matériau. En effet, il est possible de préparer des polymères poreux dont les pores (de quelques dizaines de nanomètres à quelques centaines de micromètres), s'ils sont interconnectés, sont alors des chemins préférentiels à la diffusion moléculaire.

Dans la masse des polymères semi-cristallins, les cristallites s'organisent en lamelles, conduisant à la formation de structures notamment sphériques, connues sous le nom de *sphérolites* (Figure 7). Leur diamètre est typiquement inférieur au micromètre, mais dans certains cas, ils peuvent atteindre quelques millimètres. Les lamelles sont imperméables aux gaz et aux petites molécules et leur arrangement régulier rend naturellement plus lubrifiée la surface des polymères semi-cristallins que celle des polymères amorphes. Les cristallites sont rapidement dissociés à la température de fusion des cristallites. La température de fusion (T_f) est toujours supérieure à T_g ($0,5 \cdot T_f < T_g < 0,8 \cdot T_f$), mais peut être confondue ou légèrement différente de Tll.

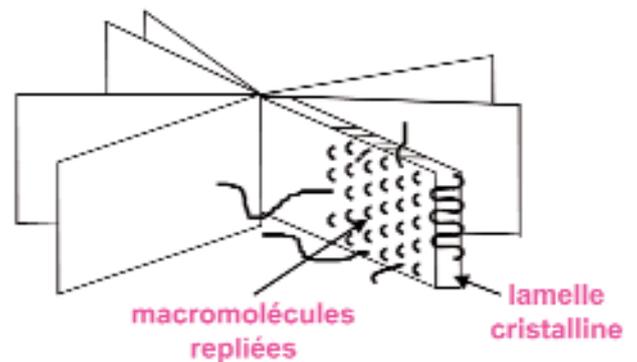


Figure 7 : Représentation schématique en 3 dimensions d'un sphérolite.

La connaissance de ces températures de transition est primordiale, car elles conditionnent à la fois (i) la température à laquelle il faut chauffer le polymère thermoplastique pour le ramollir suffisamment avant sa mise en forme et (ii) le comportement mécanique général du matériau à sa température d'utilisation. Ainsi dans le domaine biomédical, un matériau polymère que l'on voudra souple à 37°C devra être choisi parmi ceux qui présentent une $T_g \ll 37^\circ\text{C}$.

Les principales caractéristiques dépendant de la morphologie des polymères thermoplastiques sont résumées dans le **Tableau 4**.

Tableau 4 : Caractéristiques comparées des polymères thermoplastiques en fonction de leur morphologie.

Polymères	Amorphes	Semi-cristallins	Ultra-orientés
Taux de cristallinité	~ 0 %	10 < x < 90 %	~ 100 %
Principales transitions de phase	Transition vitreuse à T_g Transition liquide-liquide à Tll	Transition vitreuse à T_g Transition liquide-liquide à Tll Fusion à T_f	Fusion à T_f
Transparence	●		●
Perméabilité	● à $T > T_g$	● à $T > T_g$	
Résistance au frottement		●	●

3. Propriétés mécaniques des polymères thermo-plastiques

Si les gaz présentent la propriété d'expansivité (propension à occuper tout le volume du récipient qui les contient) et les liquides celle de la viscosité, les solides se caractérisent par leur *rigidité*. Ils sont généralement difficilement déformables, car les forces d'attraction entre atomes (dans les métaux), ions (dans les céramiques) ou macromolécules (dans les polymères) qui les constituent sont très importantes.

Leur évaluation mécanique s'effectue à l'occasion de tests normalisés en exerçant une sollicitation contrôlée sur des éprouvettes, c'est-à-dire des échantillons de géométrie spécifique. Par exemple, en traction, la machine est programmée pour étirer les deux extrémités de l'éprouvette à une vitesse constante et pour enregistrer de façon continue et simultanée l'élongation de l'éprouvette (déformation) et la force instantanée qu'il faut appliquer pour engendrer cette déformation (contrainte) (*Figure 8 haut*). On enregistre alors ces données jusqu'à la rupture de l'éprouvette et on trace la courbe contrainte = f (déformation) (*Figure 8 bas*). Selon le type de sollicitations auxquelles sera soumis le matériau au cours de son utilisation, on effectue des tests en traction, compression, flexion 3 points, flexion 4 points, etc.

La rigidité du matériau est estimée à partir de la pente initiale de la courbe sous la forme du module d'élasticité E (aussi appelé module de Young pour les tests en traction). Plus la pente est élevée, plus le solide résiste à la déformation, donc plus il est rigide. On parle alors de *déformation élastique*, car, tant que l'on est dans cette zone, la suppression de la contrainte, permet de voir l'éprouvette recouvrer sa forme initiale. D'un

point de vue microscopique, on peut expliquer ce phénomène en considérant chaque liaison (forte ou faible) dans le matériau comme un petit ressort capable de se comprimer ou de se détendre sans se rompre.

Mais dans la pratique un solide ne peut s'étirer ou se comprimer réversiblement que pour de faibles déformations. Au-delà, il y a des liaisons qui se rompent ou se réarrangent et la structure est déformée de manière irréversible (*déformation plastique*) et le solide est dit *ductile*.

Si la rupture de l'éprouvette a lieu dans la zone de déformation élastique, le solide est dit *rigide, mais fragile*.

Le profil contrainte-déformation typique d'un polymère thermoplastique est présenté sur la *Figure 9* (courbe bleue). On peut ainsi observer une zone de déformation élastique avec un module d'élasticité, qui vaut 1000 à 3500 MPa selon la nature du polymère. La zone de déformation plastique qui succède peut se décomposer en 3 parties. Dans un premier temps, la contrainte continue d'augmenter jusqu'à une valeur maximale appelée *contrainte au seuil d'écoulement*. En effet, il s'agit de la contrainte maximale que l'éprouvette est capable de supporter. La déformation supplémentaire imposée au matériau entraîne un phénomène d'orientation, puis de fragmentation des cristallites (*Figure 10*). Ce phénomène correspond à la seconde partie de la zone de déformation plastique pour laquelle la contrainte reste quasiment constante. Enfin dans les derniers instants qui précèdent la rupture de l'éprouvette, les macromolécules des zones initialement amorphes se trouvent fortement orientées dans la direction de la sollicitation, ce qui entraîne une cristallisation spontanée et à nouveau une augmentation de la contrainte.

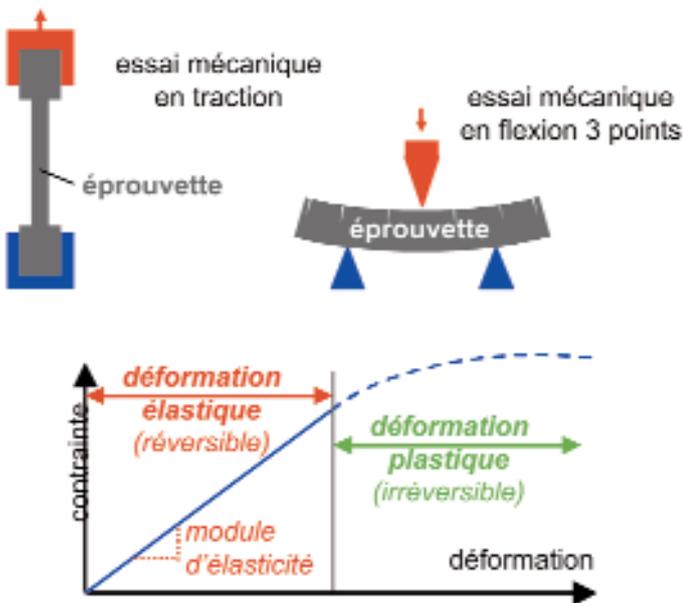


Figure 8 : En haut : représentation schématique de tests mécaniques en traction et en flexion 3 points (en bleu la partie fixe de l'appareillage et en rouge la partie mobile qui se déplace à vitesse constante et contrôlée) ; En bas : profil contrainte-déformation typique d'un matériau.

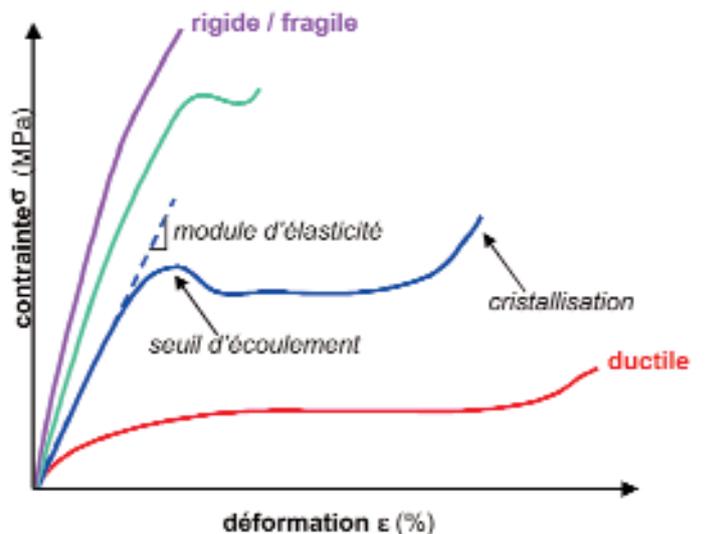


Figure 9 : Profils contrainte-déformation des matériaux polymère.

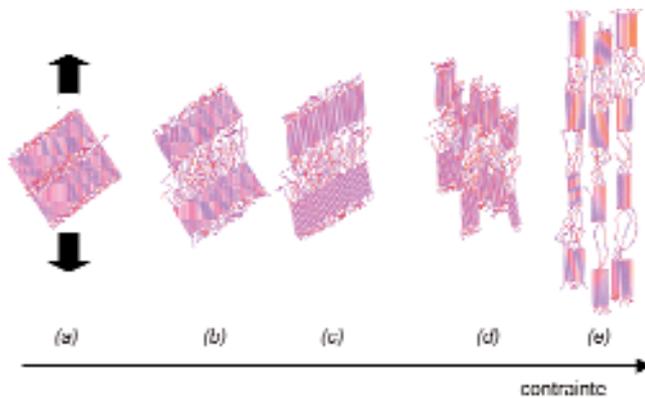


Figure 10 : Représentation schématique montrant comment évolue la morphologie semi-cristalline d'un polymère thermoplastique soumis à un essai en traction : (a) dans l'état initial, deux cristallites adjacents et la zone amorphe qui les relie ; (b) sous l'effet de la sollicitation, les macromolécules de la zone amorphe s'étirent, (c) puis les cristallites se déforment pour s'orienter dans la direction de la sollicitation, (d) avant de se fragmenter et de glisser les uns par rapport aux autres ; (e) le matériau continue de se déformer en se désolidarisant par glissement des chaînes les unes sur les autres et vraisemblablement rupture d'un certain nombre de liaisons covalentes.

En fonction de leur structure et de leur morphologie, les polymères peuvent connaître des comportements sensiblement différents. Ainsi les polymères thermodurcissables, dont la structure tridimensionnelle fortement réticulée interdit toute déformation, subissent essentiellement des déformations élastiques avec des modules d'élasticité élevés (3500 MPa), avant de se rompre brutalement pour de faibles déformations (courbe violette). A l'opposé certains polymères sont très ductiles et dès les premiers instants leur déformation est irréversible (courbe rouge).

En fait, les polymères, tout comme le bois ou les tissus humains, sont viscoélastiques, c'est-à-dire que la relation contrainte-déformation dépend du temps, ce qui se traduit par les propriétés de fluage et de relaxation de contrainte (Figure 11). Ce phénomène de viscoélasticité des polymères est géré

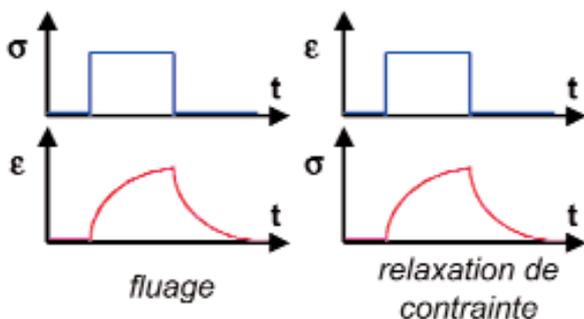


Figure 11 : Caractéristiques des phénomènes de fluage et de relaxation de contrainte de matériaux viscoélastiques (la sollicitation et la réponse sont respectivement en bleu et en rouge). Le fluage apparaît ainsi comme la variation de déformation en fonction du temps qui intervient après la déformation instantanée lorsqu'une contrainte constante est appliquée. La relaxation de contrainte est le phénomène inverse lorsqu'on impose au matériau une déformation brutale, puis constante.

par les mouvements macromoléculaires. Ainsi la rigidité dépend de la vitesse d'application de la contrainte : en augmentant celle-ci, on peut passer d'un comportement ductile (les macromolécules ont le temps de se réorganiser pour laisser le matériau se déformer) à un comportement fragile (où ce n'est pas le cas). Un abaissement de la température a les mêmes conséquences qu'une augmentation de la vitesse d'application de la contrainte.

4. Formulation et mise en forme des polymères thermoplastiques

On distingue les métiers de *producteur* et de *transformateur* (ou *plasturgiste*) de matières plastiques. Le second utilise les polymères thermoplastiques fournis par le premier sous la forme de poudres ou de granulés pour les mettre en forme. C'est en général lui qui assure la *formulation*, c'est-à-dire ajoute des substances pour ajuster, modifier ou stabiliser les propriétés physiques, mécaniques ou chimiques initiales du polymère, ou encore pour faciliter leur mise en œuvre. On distingue :

- les *additifs* (ou adjuvants) dont le rôle est de modifier n'importe quelle propriété, exceptée le renforcement mécanique. Ce sont généralement des substances organiques miscibles avec le polymère, sauf si leur action doit se limiter à la surface,
- les *renforts* qui, insolubles et généralement inorganiques, permettent d'améliorer la résistance aux contraintes mécaniques,
- les *charges*, qui n'ont d'autres fonctions que celle de réduire le coût massique du matériau final.

Dans le domaine des applications biomédicales, et en particulier en urologie, les substances ajoutées à la formulation sont néanmoins en nombre limité pour des raisons évidentes d'ordre sanitaire et réglementaire.

On utilise (néanmoins) couramment les additifs suivants :

- des *plastifiants* qui sont des molécules ou des oligomères qui sont solubles dans le polymère et viennent remplacer les interactions macromolécule-macromolécule par des interactions macromolécule-plastifiant. Les plastifiants abaissent le taux de cristallinité et entraînent une diminution de T_g , que l'on amène ainsi à une valeur inférieure à celle de la température d'utilisation pour transformer un polymère initialement dur et cassant en un matériau souple et flexible. En outre, ils réduisent la viscosité à l'état fondu et facilite le moulage ou l'extrusion (rôle de lubrifiant ou d'agent glissant),
- des *pigments* qui permettent de colorer les polymères (généralement incolores par nature). Ce sont des particules insolubles dont la nature peut être organique ou minérale. Ils sont préférés aux *colorants* qui, eux, sont des molécules organiques plastosolubles moins stables et susceptibles de migrer dans le matériau,
- des *agents radio-opaques* aux rayons X. En effet, comme les tissus mous, les polymères sont généralement constitués d'atomes légers qui n'absorbent pas les rayons X. Pour

Tableau 5 : Caractéristiques des principaux agents opaques aux rayons X utilisés pour opacifier les implants polymère. Si le coefficient d'absorption spécifique est un critère incontournable dans le choix d'un agent radio-opaque, il faut également tenir compte de sa densité, car au final, c'est la fraction volumique qui importe. Dans la pratique, c'est donc le produit des deux grandeurs qu'il convient de considérer.

Agent radio-opaque	Formule chimique	Densitég/cm ³	Coefficient d'absorption spécifique * cm ² /g
Sulfate de baryum	BaSO ₄	4,5	220
Oxyde de bismuth	Bi ₂ O ₃	8,9	215
Oxychlorure de bismuth	BiOCl	7,7	205
Oxycarbonate de bismuth	Bi ₂ O ₂ CO ₃	6,9	195
Tungstène	W	19,3	165
Oxyde de tantale	Ta ₂ O ₅	8,2	130
Oxyde de zirconium	ZrO ₂	5,9	100
Oxyde de zinc	ZnO	5,6	45

* déterminé pour un rayonnement X correspondant à la raie K_α du cuivre ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$)

opacifier un implant ou une prothèse en polymère, il est donc nécessaire d'ajouter des charges minérales à base d'éléments métalliques lourds. Elles se présentent sous la forme de particules minérales dont le diamètre moyen varie de 0,5 à 15 μm (Tableau 5). Selon l'Organisation internationale de normalisation (ISO), un matériau peut être qualifié de radio-opaque s'il a une radio-opacité au moins équivalente à 1 mm d'aluminium,

- des *antiseptiques*, voire des antibiotiques.

Les techniques de mise en forme des matériaux polymère thermoplastiques utilisées en urologie sont principalement l'extrusion, l'injection, le thermoformage et le calandrage.

L'*extrusion* permet en particulier de faire des produits finis sous la forme de tubes, de plaques ou de feuilles. Schématiquement, l'extrudeuse est constituée de 3 parties : la *trémie* par laquelle on introduit la matière, la *vis sans fin* qui la malaxe et la transporte le long d'un cylindre dont les parois sont de plus en plus chaudes et la pression de plus en plus élevée, jusqu'à la *filière* par laquelle elle ressort (Figures 12 et 13). A sa sortie, sa forme est figée par refroidissement brutal. Dans le cas de la fabrication des tubes, cette technologie autorise également :

- la *coextrusion* conduisant à des tubes multicouches dont les parois interne et externe sont de natures différentes,
- le *guipage*, c'est-à-dire la réalisation simultanée d'un treillis de fils entrecroisés, pour les produits soumis à de fortes pressions internes (tubulure armée des sphincters artificiels),
- l'*extrusion-soufflage* au cours de laquelle à la sortie de filière un moule se referme sur le tube (paraison) qui est ensuite gonflé par un gaz jusqu'à épouser la forme du moule (Figure 14).

Dans le cas de l'*injection*, la filière de l'extrudeuse est remplacée par une buse qui délivre la matière fondue de manière discontinue dans un moule fermé et relativement froid où elle se solidifie. La pièce est ensuite éjectée par ouverture du moule. Il est ainsi possible de surmouler un embout à

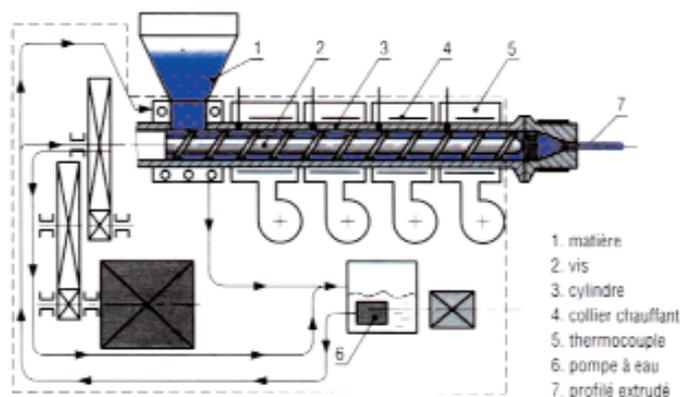


Figure 12 : Schéma de principe d'une extrudeuse. Reproduit avec autorisation à partir de Précis de Matières Plastiques, Structures-propriétés, Mise en œuvre, Normalisation de J.P. Trotignon, J. Verdu, A. Dobraczinski et M. Piperaud (AFNOR-Nathan) 1996.



Figure 13 : Image d'une extrudeuse et de son lieu d'implantation. Document gracieusement fourni par la société Porges-Mentor, usine de Sarlat.

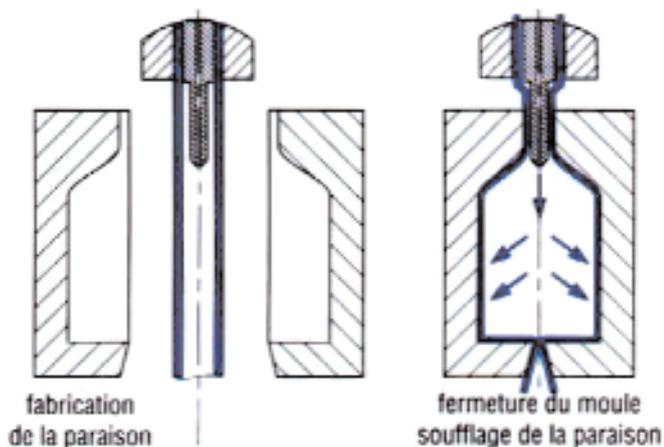


Figure 14 : Schéma de principe de l'extrusion-soufflage. Reproduit avec autorisation à partir de Précis de Matières Plastiques, Structures-propriétés, Mise en œuvre, Normalisation de J.P. Trotignon, J. Verdu, A. Dobraczinski et M. Piperaud (AFNOR-Nathan) 1996.

l'extrémité d'un tube obtenu par extrusion. Le *thermoforme* consiste à réchauffer une feuille de polymère jusqu'à son ramollissement, puis à la plaquer par aspiration ou poussée d'air sur un moule dont elle prend la forme. Cette technique est en particulier utilisée pour les blisters d'emballage en PET ou PVC. Enfin, le *calandrage* consiste à fabriquer des feuilles ou des films par laminage de la matière entre les cylindres chauffés d'une calandre, jusqu'à l'obtention de l'épaisseur désirée.

Les différentes pièces obtenues peuvent ensuite être assemblées par *collage*. Lorsque les deux matériaux sont constitués des mêmes macromolécules, l'adhésif est généralement constitué d'un bon solvant qui favorise la diffusion et l'enchevêtrement des macromolécules des deux surfaces en contact. Le joint s'établit spontanément après évaporation du solvant et adopte la même morphologie (amorphe ou semi-cristalline) que le cœur des pièces collées. L'adhésif peut aussi être constitué d'une solution de macromolécules compatibles avec celles des surfaces à coller.

5. Vieillessement physico-chimique

On appelle vieillissement toute altération lente et irréversible des propriétés d'un matériau résultant de son instabilité propre ou d'effets de l'environnement. On convient d'appeler *vieillessement physique*, tout phénomène d'évolution irréversible du matériau non-induit par une modification chimique des macromolécules. L'altération physique peut concerner la composition du matériau (pénétration ou départ de petites molécules) ou son état physique (taux de cristallinité, contraintes internes, etc.). Hors du propos de ce chapitre, car peu observée dans les dispositifs pour l'urologie, l'usure de la majorité des matériaux polymères liée à leur (mauvaise) résistance aux frottements relève également du vieillissement physique. Le *vieillessement chimique* désigne tout processus impliquant une modification de la structure chimique du polymère ou de ses adjuvants.

Le vieillissement physique sans transfert de masse peut avoir plusieurs origines et plusieurs conséquences :

- le *vieillessement par relaxation de volume* est lié à l'instabilité propre aux zones amorphes en dessous de T_g . Lorsque au cours de sa mise en œuvre, le polymère est refroidi, sa viscosité augmente brutalement lors du passage de la zone de T_g : la mobilité moléculaire devient trop faible pour que le polymère adopte sa conformation d'équilibre et le matériau "se fige" avec un excès de volume. Si la température d'utilisation n'est pas très éloignée en dessous de T_g , la mobilité locale de courts segments de chaîne permet une évolution du matériau vers l'équilibre entraînant une augmentation de la contrainte au seuil d'écoulement et des modules de fluage et de relaxation de contrainte, et une diminution de la ductilité, en particulier de l'allongement à la rupture (Figure 15),

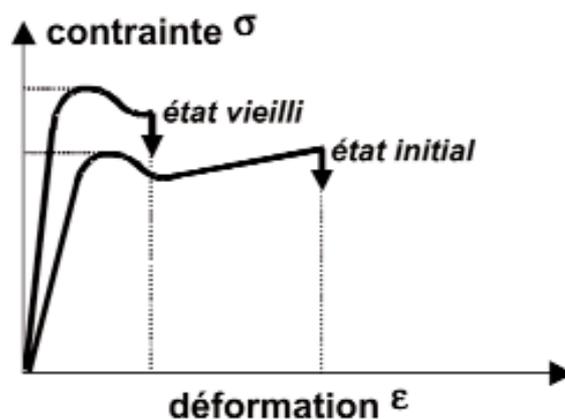


Figure 15 : Evolution du profil contrainte-déformation d'un polymère amorphe subissant un vieillissement par relaxation de volume.

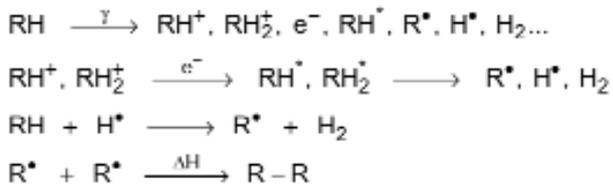
- le *vieillessement par relaxation d'orientation* : lorsque, au terme des opérations de mise en œuvre, les macromolécules sont "figées" dans une conformation orientée, elles tendent à revenir à l'équilibre sous la forme de pelotes statistiques isotropes, dès que les conditions permettent une certaine mobilité moléculaire (température voisine de T_g , plastification par un solvant...). Sur le plan pratique ce phénomène se traduit essentiellement par des modifications dimensionnelles : on observe un retrait dans la (ou les) direction(s) d'orientation initiale et un gonflement dans la (ou les) direction(s) perpendiculaire(s),

- la *postcristallisation* s'observe dans le cas des polymères semi-cristallins, pour lesquels le taux de cristallinité maximal n'est atteint qu'au terme de recuits prolongés (à température légèrement inférieure à T_f). Le vieillissement thermique à $T_g < T < T_f$ d'un polymère mis en œuvre par refroidissement classique sans recuit particulier peut alors se traduire par un lent réarrangement morphologique entraînant une augmentation progressive du taux de cristallinité. Les conséquences involontaires d'un tel phénomène sont l'augmentation de la contrainte au seuil d'écoulement, du retrait (la phase cristalline étant plus compacte que la phase amorphe) et éventuellement de l'opacité du matériau.

Les polymères sont des matériaux macromoléculaires porteurs de groupes réactifs, c'est pourquoi les causes de leur

vieillesse chimique peuvent être nombreuses : effets de la température, de la lumière, de radiations ionisantes, de contraintes mécaniques répétées, de la présence de molécules réactives, etc. Ici, seules les plus pertinentes dans le domaine de l'urologie sont abordées, à savoir le vieillissement radiochimique au cours de la stérilisation des implants aux rayons γ et le vieillissement par réaction chimique avec l'eau, soit *in vivo* à la température corporelle, soit en température à l'occasion de certains protocoles de stérilisation.

Les doses généralement utilisées pour la stérilisation par rayonnement γ sont de 25 kGy. Les principales conséquences de l'irradiation γ des polymères sont la coupure des chaînes et/ou la réticulation. En l'absence de dioxygène (conditions anaérobies), ils subissent des réticulations prédominantes (ex : PE, PVC, etc.) selon le mécanisme suivant :



Aux processus de réticulation s'ajoutent des processus de coupure des liaisons latérales (ex : élimination de HCl dans le PVC) et des réarrangements divers à partir des radicaux primaires résultant directement de la radiolyse des liaisons. Ces processus se traduisent souvent par des dégagements gazeux (H_2 , CO_2 , CH_4 , monomère...). Les noyaux aromatiques sont capables d'absorber une grande quantité d'énergie sans qu'il y ait de modification irréversible de la structure. C'est pourquoi les polymères qui en contiennent sont plus stables que les autres.

En présence de dioxygène (dégradation radiochimique oxydante), les radicaux primaires issus du processus de radiolyse amorcent des réactions d'oxydation en chaîne. Cependant, en réagissant rapidement avec ces radicaux, le dioxygène joue un rôle d'inhibiteur de la réticulation et favorise le processus de coupure de chaîne.

En milieu aqueux, certains polymères peuvent absorber des quantités non négligeables d'eau. Ce phénomène concerne surtout les polymères réputés hydrophiles, c'est-à-dire constitués de groupes polaires à liaisons hydrogène (amide -CO-NH-, acide carboxylique -COOH, alcool -OH ou amine -NH-). Ainsi certains polyamides peuvent voir leur masse augmenter de 10 % et d'autres sont carrément solubilisés (ex : alcool polyvinylique, poly(acide acrylique), polyacrylamide, etc). Dans le domaine des biomatériaux, ils sont utilisés, après une réticulation partielle, pour leur propriété de gonflement dans l'eau (*hydrogels*).

Dans le cas où les macromolécules portent des groupes modérément polaires (éther -O-, cétone -C(O)-, ester -CO-O-, cyano -C \equiv N), la reprise en eau peut atteindre quelques % et les conséquences peuvent être importantes du point de vue des propriétés physiques et chimiques. En particulier l'eau peut jouer le rôle de plastifiant : en s'insérant entre les

macromolécules, elles brisent les liaisons secondaires entre groupes polaires portés par des chaînes voisines pour établir des liaisons préférentielles avec eux. Ce faisant, elles détruisent partiellement la cohésion mécanique du matériau, augmentent la mobilité moléculaire et par conséquent la ductilité (*Figure 16*). La présence d'eau entraîne également une diminution de T_g et un gonflement du matériau. La plastification est théoriquement réversible (c'est-à-dire que les propriétés du matériau sont restaurées après dessiccation), mais peuvent intervenir entre-temps des phénomènes de relaxation d'orientation, de postcristallisation et/ou de perte d'adjuvants (plastifiant, stabilisant, etc.).

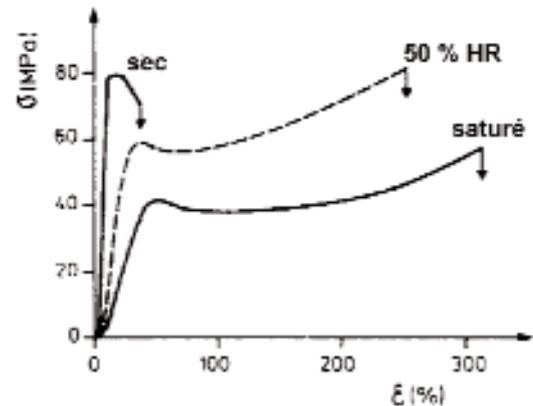


Figure 16 : Evolution du profil contrainte-déformation du polyamide-6,6 en fonction de l'humidité de l'air ambiant (HR : humidité relative).

Les conséquences chimiques de l'absorption d'eau sont exclusivement l'hydrolyse selon le mécanisme général suivant :



L'hydrolyse entraîne alors une coupure du squelette, d'où une altération, à terme, des propriétés mécaniques. La réaction est généralement très lente à température ambiante, la vitesse de l'acte chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus étant souvent contrôlé par la diffusion (également lente) de l'eau dans le matériau.

Les effets de l'hydrolyse se manifestent donc à long terme (plusieurs mois ou plusieurs années). Elle peut néanmoins être fortement accélérée par une élévation de température. Ainsi, elle devient très rapide aux températures de mise en œuvre, d'où la nécessité d'une dessiccation préalable des poudres et granulés, ou de stérilisation en autoclave.

Les polymères les plus sensibles à l'hydrolyse sont les polyesters linéaires (PET) et tridimensionnels, les polyamides et les polyimides. Les liaisons $\equiv\text{Si-O-}$ (silicones), $\equiv\text{C-O-}$ (polyéthers) et -NH-C(O)-O- (polyuréthanes) sont également réactives vis-à-vis de l'eau, mais à un degré moindre (essentiellement à température élevée ou en présence de catalyseurs acides).

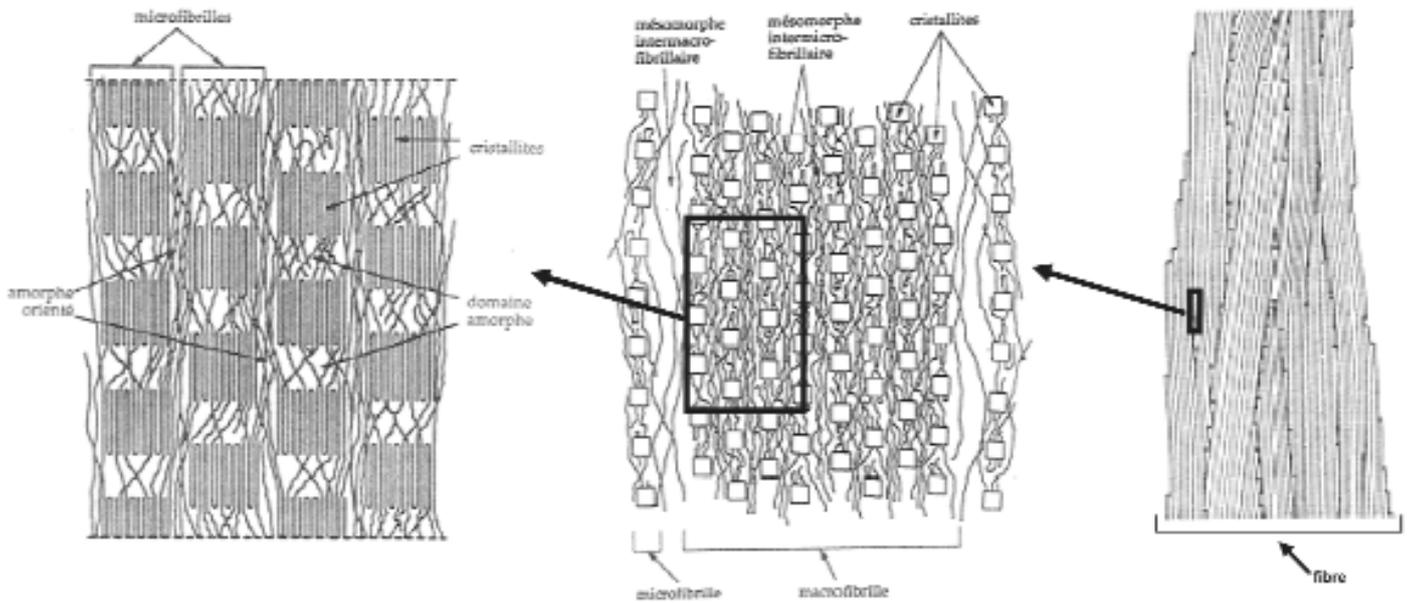


Figure 17 : Représentation schématique à 3 échelles différentes de la morphologie des fibres textiles obtenues à partir de polymères semi-cristallins. Reproduit et complété avec autorisation à partir de *Polymères Structure et Propriétés* de C. Oudet (Masson, Paris) 1993.

6. Le cas particulier des fibres textiles

La principale caractéristique des *fibres textiles* est leur caractère fortement anisotrope, autorisant une forte résistance mécanique dans la direction de la fibre (*ténacité*).

Du point de vue de leur structure, les fibres présentent une morphologie semi-cristalline particulièrement bien organisée (**Figure 17**). Les cristallites, constitués de chaînes repliées, sont orientés dans la même direction et alternent avec des zones amorphes. On définit la *longue-période* comme étant la distance moyenne entre les milieux de deux cristallites, mesurées par diffraction des rayons X aux petits angles (15 nm dans les polyesters contre 20 nm dans la laine). Les cristallites s'organisent en *microfibrilles*, qui constituent les *macrofibrilles*, elles-mêmes associées pour former la fibre. Dans les zones intermicrofibrillaires et intermacrofibrillaires, les macromolécules sont dans un état amorphe orienté (ou méso-morphe) et ces zones de plus faible densité sont un terrain propice au développement de fissures de fatigue.

Dans le cas des fibres de poly(téréphtalamide de paraphénylène) (Kevlar®) et de polyéthylène ultra-orienté, la structure essentiellement cristalline est constituée de chaînes en extension et, pour simplifier leur modélisation, on peut considérer que les macromolécules jouent directement le rôle des microfibrilles.

Le filage des fibres synthétiques consiste à faire passer en sortie d'extrudeuse le polymère à l'état fondu à travers une filière, c'est-à-dire une plaque d'acier percée d'un nombre de trous équivalents au nombre de filaments désiré (**Figure 18**). Le diamètre des trous est typiquement de l'ordre du dixième de millimètre. Pour filtrer le polymère et ainsi éviter le colmatage des trous, la filière est surmontée d'un lit de sable à granulométrie variable. Le diamètre final des filaments est déterminé par la taille de la filière et par la force de l'étirement

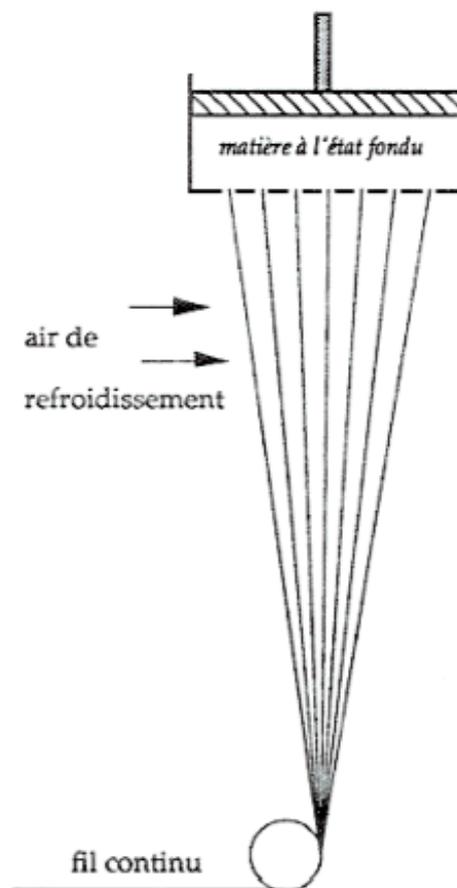


Figure 18 : Schéma de principe du filage à l'état fondu des polymères semi-cristallin (polyamides, polyesters, polyoléfines, etc.). Reproduit avec autorisation à partir de *Polymères Structure et Propriétés* de C. Oudet (Masson, Paris) 1993.

subi à sa sortie pour forcer la cristallisation et orienter les cristallites.

Les fibres sont ensuite tissées ou tricotées industriellement. Le *tissage* est basé sur deux jeux de fils, la chaîne et la trame, qui s'entrelacent à angle droit pour former une armature unie (taffetas). Des variantes dans l'entrelacement des fils et/ou le diamètre des fils permettent d'ajuster la perméabilité, la résistance à l'éclatement, la tendance à la fatigue, etc. Pour parer à la rigidité et l'effilochage aux extrémités des tissages, le *tricotage* est parfois préféré. Cette fois, les fibres s'entrebouclent au lieu de s'entrelacer pour une plus grande compliance. Si l'entrebouclage a lieu dans le sens de la largeur, le tricot est dit *tramé*, si c'est dans le sens de la longueur, il est dit *chaîné*. En créant des boucles perpendiculaires à la surface du tricot (*velours*), l'adhésivité peut être nettement améliorée.

Pour faciliter le tissage ou le tricotage, les fibres sont généralement *ensimées* juste après filage, c'est-à-dire traitées en surface par un liquide contenant des additifs (agents lubrifiants, antistatiques, etc.). Avant leur utilisation, les tissus ou tricots sont nettoyés pour éliminer ces additifs (désensimage) ainsi que toute contamination accidentelle survenue au cours de la fabrication.

7. Le cas particulier des élastomères

Ce sont des polymères constitués de chaînes très flexibles, c'est-à-dire dont T_g est inférieure à la température d'utilisation et dont le taux de cristallinité initial est très faible. On a en outre provoqué la réticulation d'environ 1 % des motifs, c'est-à-dire que le long d'une chaîne, en moyenne, un motif sur 100 est chimiquement lié à une autre chaîne. L'état thermodynamique le plus stable de ces macromolécules est celui de pelotes statistiques interpénétrées. Sous l'effet d'un étirement uniaxial, les macromolécules se déroulent aisément pour s'accommoder à la déformation macroscopique qui peut atteindre 1000 %. Ainsi la déformation consiste en l'extension des macromolécules et le phénomène d'écoulement est évité grâce aux nœuds de réticulation (**Figure 19**). Après relâchement de la contrainte, le retour spontané à la position initiale est gouverné par l'entropie, qui tend à ce que le désordre soit maximal. Ainsi l'élasticité des élastomères est dite « entropique », par opposition à l'élasticité enthalpique évoquée précédemment. Sous l'effet d'un étirement rapide, le taux de cristallinité peut alors momentanément atteindre la valeur de 30 %, la cristallisation étant alors favorisée par l'alignement des macromolécules dans la direction de l'élongation.

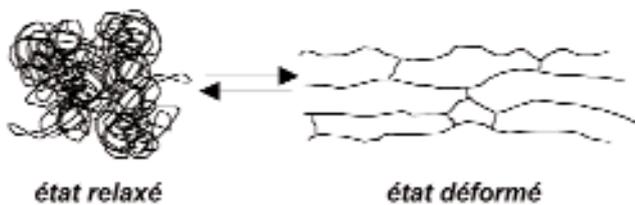
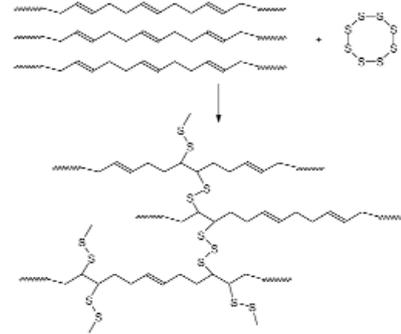


Figure 19 : Représentation schématique en 2 dimensions de l'arrangement macromoléculaire d'un élastomère soumis à une élongation uniaxiale (ici orientée selon l'axe gauche/droite) et réversible.

On utilise couramment le terme *caoutchouc* pour désigner l'élastomère artificiel obtenu à partir du *latex* (mot latin signifiant liqueur) de l'écorce tendre de plus de 7500 espèces végétales, dont le plus connu est l'*hevea brasiliensis*. Le latex est une dispersion aqueuse de petites particules de 1,4-*cis*-polyisoprène entourées d'une membrane contenant des protéines, des lipides et des glucides.

Le caoutchouc est obtenu par coagulation du latex, puis réticulation (*vulcanisation*) du polymère notamment par le soufre (procédé Goodyear, 1849) :



Aujourd'hui, la formulation des caoutchoucs naturels est complexe et jalousement tenu secrète par les caoutchoutiers. Ils utilisent en particulier des accélérateurs, des activateurs, etc. Pour les applications biomédicales, la principale limite des élastomères à base de latex est le relargage progressif de protéines qui entraîne des réactions allergiques par simple contact chez certains sujets. Une alternative satisfaisante consiste à utiliser les élastomères synthétiques silicones qui sont développés dans le paragraphe suivant.

Le principal inconvénient des élastomères conventionnels vulcanisés est lié à l'irréversibilité de leur réticulation chimique, compliquant ainsi leur mise en forme et interdisant leur recyclage. Les *élastomères thermoplastiques*, arrivés beaucoup plus récemment sur le marché, ne présentent plus cet inconvénient. Il s'agit de copolymères à blocs qui alternent des segments très souples avec des segments plus rigides et plus cohésifs. Les deux types de séquences n'étant pas miscibles, les séquences rigides tendent à s'associer à température ambiante en des nodules cristallins ou vitreux dispersés dans la phase beaucoup plus ductile constituée par les segments souples (**Figure 20**). Ces nodules jouent ainsi le rôle des nœuds de

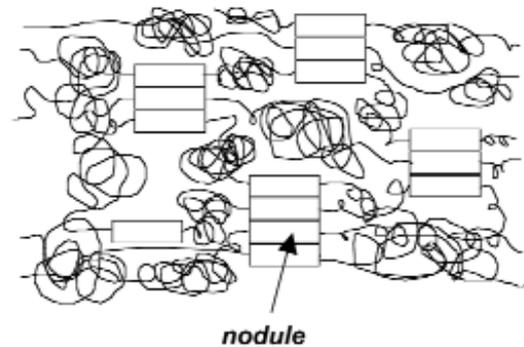


Figure 20 : Représentation schématique en 2 dimensions de l'arrangement macromoléculaire d'un élastomère thermoplastique (les blocs rigides sont représentés sous la forme de rectangles)

réticulation chimiques évoquées précédemment pour les élastomères « thermodurcissables ». Seulement ici, à plus haute température (ou sous l'action d'un solvant), les interactions entre séquences rigides sont rompues et le matériau peut être mis en forme comme un polymère thermoplastique (ou déposé en film à partir d'une solution). En abaissant à nouveau la température, les nodules se reforment et, à cause de cette réversibilité, on parle de réticulation « physique ».

Ces élastomères cumulent les avantages respectifs des élastomères et des polymères thermoplastiques. Leur déformabilité et leur dureté sont ajustées par la nature et la longueur des différents blocs. Ils sont néanmoins plus chers que les élastomères conventionnels. En urologie, et en particulier pour la fabrication de sondes urétérales, les élastomères thermoplastiques les plus courants sont les polyéther-bloc-polyamides et les polyétheruréthanes (plus couramment connus sous le terme peu précis de polyuréthanes) (**Tableau 6**).

Tableau 6 : Principaux élastomères thermoplastiques utilisés en urologie

Elastomère thermoplastique	Polyéther-bloc-polyamide	Polyétheruréthane
Abréviation	PEBA	PEU
Bloc rigide	polyamide	polyuréthane
Bloc souple	polyéther	polyéther
Exemples de dénominations commerciales	PEBAX® Vestamid®	Pellethane® Elasthane®

8. Le cas particulier des silicones

On regroupe sous le nom de *silicones*, toute une famille de polymères aux propriétés très variées, dont le point commun est le motif unitaire siloxane $-(\text{SiR}_2\text{-O})_n-$. Le polymère de base est le polydiméthylsiloxane $-\text{[Si(CH}_3)_2\text{-O]}_n-$ ou PDMS, dont les chaînes sont naturellement très souples et la température de transition vitreuse très inférieure à la température ambiante ($T_g \sim -120^\circ\text{C}$). Le groupement R est donc généralement un méthyle $-\text{CH}_3$, mais parfois aussi un groupe phényle $-\text{C}_6\text{H}_5$, lorsqu'il s'agit notamment d'augmenter l'indice de réfraction.

La grande diversité de leur propriétés, et par conséquent de leurs applications, dépend non seulement de la nature du groupement R, mais surtout de la longueur des macromolécules lorsqu'elles sont linéaires et du taux de réticulation lorsqu'elles sont tridimensionnelles.

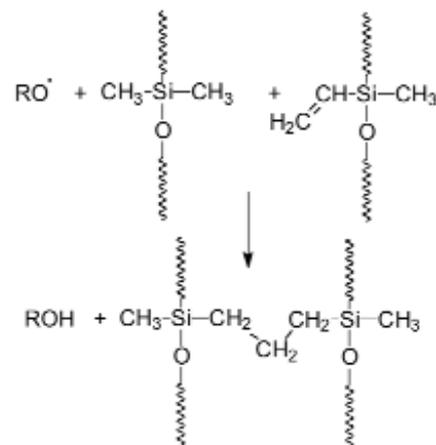
Pour lubrifier à la fois l'aiguille et le piston des seringues, ainsi qu'un certain nombre d'autres dispositifs médicaux, on utilise des macromolécules linéaires terminées à chacune de leurs extrémités par des groupements triméthoxysilyles $-\text{Si(CH}_3)_3$.

Ces polymères se présentent alors sous la forme d'*huiles non-réactives* dont la viscosité est ajustée en contrôlant les masses molaires des chaînes au moment de l'étape de polymérisation. Pour que le *revêtement lubrifiant* résiste à plusieurs utilisations, il est généralement composé d'un mélange d'une huile de

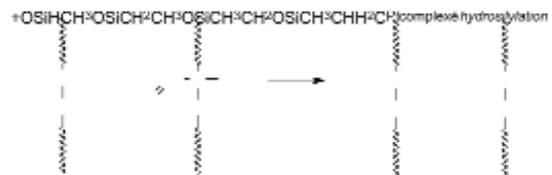
viscosité moyenne et d'une huile de faible viscosité (note : certaines ont la consistance de l'eau avec une viscosité minimale de 0,65 centipoise). Il faut cependant noter que ces revêtements ne sont efficaces que pour des contraintes de cisaillement à faible vitesse.

En ajoutant à une huile non-réactive de viscosité moyenne des nanoparticules de silice dont la surface spécifique vaut 100 à 200 m^2/g , on obtient des *graisses* ou des *gels lubrifiants* dont la viscosité peut atteindre 100 000 centipoises.

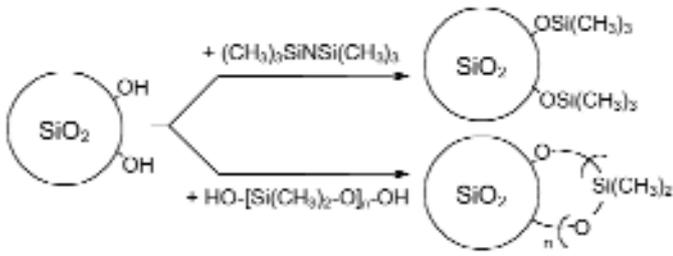
Les *élastomères silicones* sont obtenus par réticulation chimique des macromolécules linéaires. Les principaux agents de réticulation sont (i) des peroxydes $\text{R}'\text{O-OR}'$, qui sous l'effet de la température se décomposent en radicaux libres $\text{R}'\text{O}\bullet$, ou (ii) des complexes à base de platine. Dans le premier cas, les macromolécules doivent présenter un certain nombre de substituants R sous la forme de groupes réactifs vinyles $-\text{CH}=\text{CH}_2$. Les matériaux obtenus font partie de la famille des EVC (Elastomères Vulcanisables à Chaud). L'alcool libéré par la réaction est éliminé par volatilisation au cours d'une étape de post-cuisson ou par extraction dans un solvant :



Pour réagir avec les complexes à base de platine, les macromolécules doivent en outre posséder des fonctions hydrogénéosilane ($\text{R} = \text{H}$). Cette fois la réticulation a lieu à température ambiante (EVF, Elastomères Vulcanisables à Froid) :



Pour améliorer leurs propriétés mécaniques, les élastomères sont renforcés par des nanoparticules, en particulier de silice, dont la surface spécifique peut atteindre 400 m^2/g . Grâce à ces charges la résistance en traction passe de 0,7 à 10,3 MPa. Pour faciliter leur incorporation aux macromolécules avant la mise en forme et la réticulation, la surface des charges renforçantes est chimiquement modifiée par l'hexaméthyldisilazane ou des oligomères hydroxytélchéliques de PDMS :



Le mélange des divers ingrédients a lieu soit dans un mélangeur à lames, soit par calandrage. La mise en forme s'effectue généralement par extrusion ou injection à froid. La technique du trempé requiert de préparer une dispersion aqueuse (appelée également *latex*) qui est électrodéposée sur un substrat avant vulcanisation par la chaleur ou irradiation. Une variante de cette technique consiste à déposer le latex par pulvérisation.

Pour certaines applications, l'élastomère silicone peut être préparé sous forme expansée. Ces *mousses élastomères* sont obtenues en ajoutant à la formulation du bicarbonate d'ammonium NH_4HCO_3 . Au moment du traitement thermique de la vulcanisation, celui-ci joue le rôle d'agent gonflant en se décomposant sous la forme de trois gaz (NH_3 , CO_2 et H_2O) et créant ainsi la porosité.

9. Le cas particulier des polymères biodégradables

La biodégradation des polymères résulte en général de réactions d'hydrolyse, c'est-à-dire de coupures de liaisons par l'eau. Par ordre décroissant de vitesse de dégradation, ces liaisons labiles sont les ponts anhydride, ester, uréthane, *ortho*-ester et amide. Ainsi, beaucoup de polymères sont en réalité biodégradables, mais peu d'entre eux combinent simultanément des propriétés de biocompatibilité et des cinétiques de dégradation à l'échelle de celles requises pour une application biomédicale. Les polymères aujourd'hui les plus développés pour ce type d'applications appartiennent aux familles des :

- polyesters aliphatiques : polyglycolide, polylactide, poly(δ -valérolactone), poly(ϵ -caprolactone) et poly(hydroxybutyrate),
- des polyanhydrides ,
- des polyphosphazènes,
- des poly(*ortho*-esters),
- des polymères naturels, tels que des protéines (collagène) ou des polysaccharides (chitosane).

Parmi eux, le polylactide ou poly(acide lactique) (PLA) $-\text{[CH}(\text{CH}_3)\text{-CO-O]}_n-$, le polyglycolide ou poly(acide glycolique) (PGA) $-\text{[CH}_2\text{-CO-O]}_n-$ et leurs copolymères (PLGA) sont les plus documentés en raison de leur biocompatibilité largement reconnue et de leurs bonnes propriétés en tant que matériaux (*Tableau 7*). Tous sont hydrophobes, rigides et fragiles. Ils ne peuvent être solubilisés que dans le dichlorométhane ou le chloroforme, voire l'hexafluoroisopropanol ou l'hexafluoroacétone pour le PGA.

Le processus élémentaire de leur dégradation consiste en l'hydrolyse des ponts esters, qui s'avère autocatalysée par les fonctions acide carboxylique des extrémités des chaînes préalablement hydrolysées. La dégradation est homogène, c'est-à-dire simultanée dans tout le volume du matériau. Mais,

Tableau 7 : Principaux élastomères thermoplastiques utilisés en urologie

Polymère	Morphologie	Tg °C	Tf °C
Poly(L-lactide) PLLA s	emi-cristallin	60	184
Poly(DL-lactide) PDLA	amorphe	56	-
Poly(glycolide) PGA	semi-cristallin	37	224
Poly(glycolide-co-lactide) PGLA en proportion 1 :1	amorphe	40-45	-

comme les fonctions acide carboxylique proches de la surface ont tendance à migrer dans les tissus environnants, leur concentration est plus faible et donc l'autocatalyse moins efficace. Il en résulte parfois un phénomène de dégradation plus rapide au centre des implants qu'à leur surface.

Les vitesses de dégradation dépendent à la fois de la structure chimique des motifs unitaires, des masses molaires des macromolécules (moyenne et distribution), de la morphologie, de la dimension et de la géométrie de l'échantillon, ainsi que de la présence ou non d'autres substances, telles que des principes actifs. Pour les matériaux semi-cristallins (PLLA et PGA), la dégradation intervient en deux étapes. La première consiste en la diffusion de l'eau dans les zones amorphes entraînant l'hydrolyse progressive des macromolécules présentes. C'est au cours de cette étape que les propriétés mécaniques chutent sévèrement. Ensuite vient l'hydrolyse des motifs unitaires structurés dans les cristallites. Le PLLA s'hydrolyse néanmoins moins rapidement que le PGA. Une explication tient au fait que la Tg du PLLA est supérieure à celle du corps humain et par conséquent la mobilité moléculaire est moins favorable à la diffusion de l'eau dans les zones amorphes. Dans le cas du PDLA ou du PLGA amorphes, seule la première étape est observée et la dégradation globale est donc plus rapide. Comme les copolymères PLGA sont d'autant plus amorphes que la proportion des motifs L-lactide et glycolide sont en proportions équivalentes, il est possible d'ajuster la vitesse de dégradation en contrôlant la proportion de chacun des monomères (*Figure 21*).

Il est à noter que le PGA peut aussi être dégradé par certaines enzymes extracellulaires.

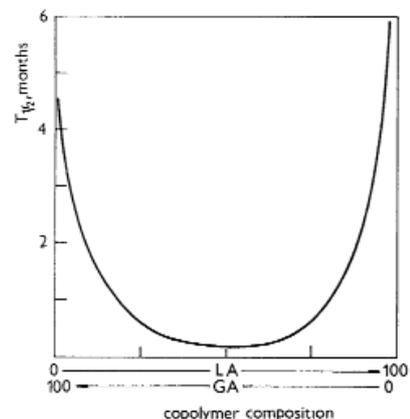


Figure 21 : Evolution de la demi-vie (en mois) de différents copolymères d'acide L-lactique et glycolique implantés dans des rats. D'après R.A. Miller et al., J. Biomed. Mater. Res., 11, 711 (1977).

III. LES METAUX

1. Composition, structure et propriétés mécaniques

Le caractère non-dirigé des liaisons métalliques autorise les atomes à s'organiser les uns par rapport aux autres sans restriction en ce qui concerne le nombre et la position relative des atomes voisins. Néanmoins, seuls les empilements compacts sont les plus stables et par conséquent les plus fréquemment rencontrés. Ainsi, on trouve essentiellement les ions métalliques organisés en structures cristallines cubique faces centrées (CFC) et hexagonale compacte (HC), où tous les atomes sont tangents entre eux, voire cubique centré (CC), où ils ne sont tangents que suivant certaines directions (*Figure 22*).

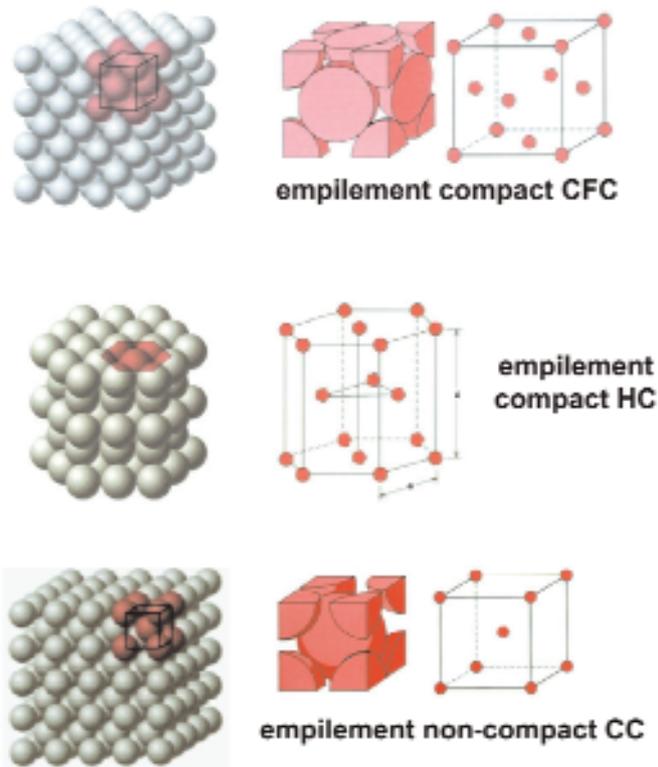


Figure 22 : Principales structures cristallines rencontrées dans les métaux

Dans la pratique, il existe un grand nombre de défauts et d'imperfections dont dépendent beaucoup de propriétés des métaux :

- les *lacunes* sont des positions cristallographiques qui normalement devraient être occupées par des atomes et qui sont en fait vides. La présence de ces lacunes est systématique et il est impossible de préparer un métal qui en soit exempt,
- les *interstitiels* sont des atomes en surnombre par rapport au nombre de positions idéales et qui trouvent une place dans de petits espaces libres entre les autres atomes,
- les *impuretés* sont des atomes « étrangers » occupant la position d'un atome métallique (substitution) ou parfois un

site interstitiel. Etant donné qu'il est difficile d'un point de vue pratique de purifier un métal au-delà de 99,9999%, les impuretés sont au moins au nombre de 10^{22} à 10^{23} par cm^3 de métal. Dans les alliages, on contrôle la nature et la proportion d'impuretés pour améliorer la résistance mécanique et/ou la résistance à la corrosion (ex : l'acier contient environ 99% de fer et 1% de carbone),

- les *dislocations* consistent en un mauvais alignement des atomes dû à la présence d'un demi-plan d'atomes supplémentaires (dislocation-coin) ou au décalage d'une partie du cristal d'une position cristallographique (dislocation-vis) (*Figure 23*). Dans la pratique, la plupart des dislocations ne sont ni purement de type coin, ni purement de type vis, mais présentent des composantes des deux types (dislocations mixtes),

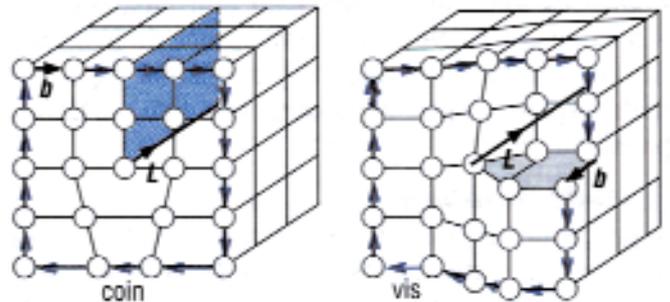


Figure 23 : Représentation schématique d'une dislocation-coin et d'une dislocation-vis.

- les *joint de grains* sont les limites qui séparent les grains dans les matériaux polycristallins, c'est-à-dire constitués de grains cristallins de structure identique, mais soudés entre eux et présentant des orientations cristallographiques différentes (*Figure 24*). Dans ces régions frontières, dont la largeur (ou l'épaisseur) ne dépasse pas quelques distances interatomiques, règne une certaine désorganisation des atomes permettant d'assurer la transition entre l'organisation cristalline d'un grain et celle du suivant.

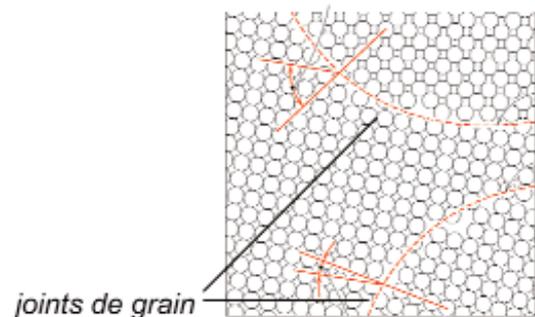


Figure 24 : Représentation schématique en 2 dimensions de l'arrangement atomique d'un métal polycristallin. Dans chaque cristallite, les atomes sont arrangés selon la même structure cristalline sont identiques ; seule, l'orientation de celle-ci fluctue d'un cristallite à l'autre, comme le montrent ici les différents angles.

Pour la plupart des métaux, la déformation élastique n'a lieu que pour des allongements inférieurs à 0,5% avec des modules d'élasticité qui peuvent atteindre 240 GPa pour certains alliages (**Figure 25**). Au-delà, la déformation devient progressivement plastique. La contrainte nécessaire pour poursuivre la déformation plastique augmente jusqu'à un maximum (point M), correspondant à la résistance en traction du métal (d'environ 50 MPa pour l'aluminium jusqu'à 3000 MPa pour certains aciers). Il s'agit de la contrainte maximale qu'est capable de supporter le matériau ; si cette contrainte continue d'être appliquée, la structure du matériau évolue vers la rupture (point F) avec en général la formation d'une zone d'étranglement qui va supporter toutes les déformations à venir et où se produira au final la rupture.

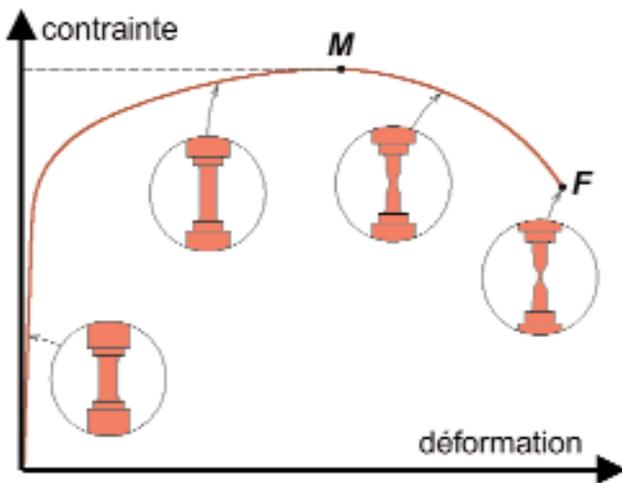


Figure 25 : Profil contrainte-déformation d'un métal soumis à un essai en traction

D'un point de vue microscopique, le phénomène de déformation plastique s'explique par la rupture des liaisons engagées entre les atomes et leurs voisins d'origine et la reformation de ces liaisons quelques positions atomiques plus loin. Après le relâchement de la contrainte, les atomes ne retournent pas à leur position d'origine. Ce processus de glissement des atomes les uns par rapport aux autres est dû à un phénomène de déplacement d'un grand nombre de dislocations. En effet, d'un point de vue énergétique, un cristal ne peut pas se déformer par le glissement d'une rangée entière d'atomes, car cela impliquerait la rupture simultanée d'un grand nombre de liaisons. Au contraire, tout comme il est plus simple de déplacer un tapis en créant une petite bosse et en la déroulant tout le long du tapis ou encore en observant le mode de déplacement d'une chenille, il est moins coûteux en énergie de faire se déplacer un défaut, tel qu'une ligne de dislocation-coin. Celle-ci peut se déplacer parallèlement à la force de cisaillement appliquée perpendiculairement (**Figure 26**).

Le déplacement d'une dislocation entraîne le glissement d'un seul atome et donc la rupture d'une seule liaison à la fois. Pour les dislocations-vis, sur le même principe, la direction du glissement est cette fois perpendiculaire à la force.

Pour rendre un métal moins ductile, il faut (i) le fabriquer sans

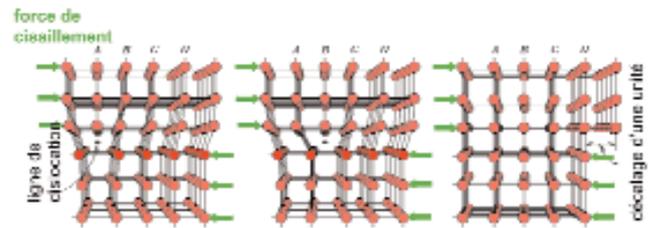


Figure 26 : Réarrangements atomiques au cours du déplacement d'une dislocation-coin

dislocations (ce qui n'est pas réaliste : tous les métaux et tous les alliages contiennent une certaine concentration de dislocations introduite pendant l'étape de solidification) ou (ii) bloquer le déplacement des dislocations, en introduisant :

- soit des impuretés pour « ancrer » les dislocations (ex : le Dural[®] qui contient des impuretés cuivre dans l'aluminium et qui sert dans l'aviation ou certains autocuiseurs à vapeur)
- soit un grand nombre de nouvelles dislocations qui vont alors s'enchevêtrer et rester pratiquement immobiles. Ce dernier phénomène peut s'observer en tordant à plusieurs reprises un trombone : on constate qu'à mesure qu'on le tord, il devient de plus en plus dur à déformer et qu'il finit par casser.

Enfin, les échantillons polycristallins sont généralement moins ductiles que leurs équivalents monocristallins pour des raisons de contrainte géométrique. En effet, même si un grain est favorablement orienté pour provoquer un glissement par rapport à la direction de la contrainte appliquée, il ne pourra pas se déformer tant que les grains adjacents et moins favorablement orientés se soient eux-mêmes déformés. Ce qui nécessite l'application d'une contrainte plus élevée.

2. La corrosion des métaux et le principe des aciers inoxydables

Le principal inconvénient des métaux est leur faible inertie chimique et en particulier leur corrosion qui consiste en leur détérioration par perte progressive de cations métalliques dans le milieu liquide environnant. Il s'agit d'un processus électrochimique dépendant de la température, des conditions de pH, de la nature et de la concentration des électrolytes et des gaz dissous.

Dans la pratique, à l'exception des métaux nobles tels que l'or, la surface des métaux est toujours oxydée. Les éléments métalliques s'y trouvent combinés notamment à l'oxygène, au chlore, etc. Ce phénomène inévitable résulte de la réaction des atomes de surface avec divers oxydants, ne serait-ce que le dioxygène de l'atmosphère ambiante. Si cette couche de corrosion est soluble dans le milieu liquide environnant, le phénomène de corrosion se propage progressivement jusqu'au cœur du matériau par un mécanisme de formation/dissolution de la couche d'oxyde. Dans d'autres cas ou d'autres situations, elle est peu soluble et par conséquent ralentit, voire inhibe, le phénomène de corrosion. On parle alors d'une *couche de passivation*. C'est sur ce principe que repose notamment le caractère dit « inoxydable » de certains alliages.

Tableau 8 : Composition atomique (exprimée en % massique) des principaux alliages inoxydables utilisés en médecine.

Elt	Acier inox 316L ASTM F138, F139	Co-Cr-Mo ASTM F799	Titane ASTM F67	Ti-6Al-4V ASTM F136
Al				5,5-6,5
C	< 0,03	< 0,35	< 0,01	< 0,08
Co		59-69		
Cr	17	26-30		
Fe	68-71	< 0,75	0,3-0,5	< 0,25
H			0,012-0,015	< 0,0125
Mo	2	5-7		
Mn	< 2	< 1		
N		< 0,25	0,03-0,05	< 0,05
Ni	10	< 1		
O			0,18-0,40	< 0,13
P	< 0,03			
S	< 0,03			
Si	< 0,75	< 1		
Ti			99,0-99,5	88,5-91,0
V				3,5-4,5

Les principaux *aciers inoxydables* utilisés en tant que biomatériaux sont décrits dans le **Tableau 8**. L'utilisation de l'acier 316L est néanmoins limitée à des applications à court terme, car il a tendance à se corroder par piqûration lorsqu'il est implanté pendant des périodes trop longues. Au contraire, les alliages à base de titane sont particulièrement résistants à la corrosion en raison de la stabilité et de l'homogénéité du film de TiO₂ formé en surface.

Les principales caractéristiques mécaniques de ces alliages sont données dans le **Tableau 9**. Ceux à base de titane se distinguent encore, cette fois en raison de leur ratio résistance mécanique / densité très favorable. Leurs principales limites sont néanmoins leur faible résistance à l'usure par frottement et les difficultés d'ordre technologique rencontrées au cours de leur fabrication.

Tableau 9 : Principales caractéristiques des alliages inoxydables utilisés en médecine

Alliage	Module d'élasticité GPa	Résistance en traction * MPa	Densité g/cm ³
Acier 316L	190	590-1350	8,8
Co-Cr-Mo	210-250	650-1900	7,8
Titane	110	760	4,5
Ti-6Al-4V	116	960-1100	4,4

* correspondant au maximum de la déformation plastique (point M de la **Figure 25**)

3. Le cas particulier des alliages à mémoire de forme

Certains métaux, appelés de façon générale *alliages à mémoire de forme* (AMF), présentent des propriétés exceptionnelles dont :

- l'*effet mémoire*, c'est-à-dire la possibilité de retrouver une forme mémorisée par simple élévation de température à partir d'un état déformé à froid,
- l'*effet superélastique* autorisant des déformations purement élastiques 5 à 10 fois supérieures à tout autre alliage métallique.

Découvert par hasard en 1938, ce phénomène est longtemps resté une curiosité de laboratoire ; ce n'est qu'en 1963 que les recherches reprennent et que des applications industrielles et médicales apparaissent. Il existe actuellement trois types d'alliage à mémoire de forme industriels : les alliages base Ni-Ti, les alliages base Cu-Zn-Al et les alliages base Cu-Al-Ni.

L'effet mémoire de forme repose sur l'existence d'une transformation de phase réversible entre un état structural haute température (*austénite*) et un état structural basse température (*martensite*). Elle se produit sur une plage de température assez restreinte (20 à 40°C) sans changement de volume.

C'est une transformation structurale *displacive* (c'est-à-dire que les déplacements relatifs des atomes sont faibles, de l'ordre du dixième d'une distance inter-atomique) du premier ordre présentant une déformation du réseau cristallographique homogène, principalement constituée par un cisaillement.

Lors d'une transformation martensitique, la maille élémentaire change donc de forme : la microstructure de la martensite est conditionnée par ce changement de forme et par une différence de volume qui existe entre elle et la phase austénitique. Il

s'ensuit des contraintes internes lors de l'apparition de domaines martensitiques au sein de l'austénite.

Elles peuvent être relaxées en partie par l'organisation de plusieurs domaines de martensite formant un groupement auto-accommodé afin de minimiser la déformation globale induite. Ces domaines appelés *variantes* correspondent à des cisaillements équivalents du point de vue de la direction cristallographique, mais orientés dans différentes directions (**Figure 27**). En l'absence de contraintes externes, ces variantes sont équiprobables et la distribution des groupements auto-accommodés permet au matériau transformé de conserver sa forme initiale. La formation de la martensite peut n'entraîner alors que des déformations élastiques, donc réversibles.

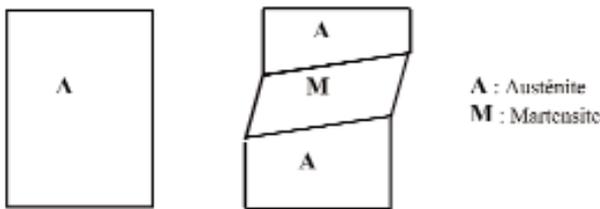


Figure 27 : Représentation schématique de la formation d'une variante de martensite

A température constante, dans le domaine biphasé, les interfaces martensite-austénite sont immobiles ; une modification de la température dans un sens ou dans l'autre fait déplacer ces interfaces au profit de l'une ou l'autre structure. Les interfaces peuvent aussi se mouvoir sous l'action d'une contrainte. Un objet peut donc être déformé non par glissement (mécanisme usuel de la déformation plastique), mais au moyen de la croissance et de la disparition des variantes de martensite.

La transformation martensitique est caractérisée par quatre températures (**Figure 28**) :

- Ms : température au-dessous de laquelle la martensite apparaît (*martensite start*),
- Mf : température au-dessous de laquelle tout l'échantillon est transformé en martensite (*martensite finish*),
- As : température au-dessus de laquelle l'austénite apparaît (*austenite start*),
- Af : température au-dessus de laquelle tout l'échantillon est transformé en austénite (*austenite finish*).

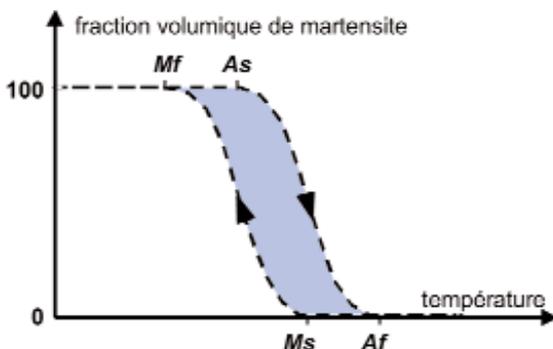


Figure 28 : Températures caractéristiques de la transformation martensitique

La transformation débute au refroidissement à Ms pour être complète à Mf. La transformation martensitique étant *thermoélastique*, seule la température détermine l'avancement de la transformation. Par conséquent, entre Ms et Mf, il y a coexistence des deux phases et si le refroidissement est interrompu, les proportions relatives des deux phases n'évoluent plus.

Au retour (à température croissante), la transformation inverse débute à la température As et se termine à Af, qui est plus élevée de 5 à 30°C que Ms. Si l'on trace la fraction volumique de matériau transformé en fonction de la température, on observe un phénomène d'hystérésis (**Figure 28**). La largeur du cycle d'hystérésis est de 10-50°C et sa surface correspond à une dissipation d'énergie mécanique transformée en chaleur.

L'effet de *mémoire de forme* ne recouvre qu'une partie des différents aspects du comportement des AMF qui dépend avant tout de la nature, du nombre et de la séquence des cycles de chargements thermomécaniques qu'ils subissent. De manière schématique, cet effet peut se décrire selon la **Figure 29**.

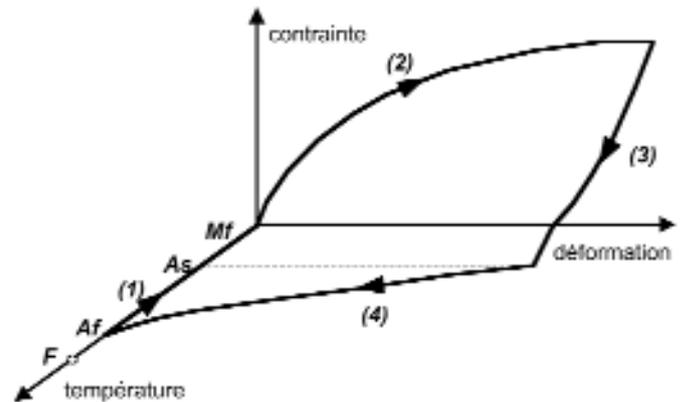


Figure 29 : Schéma de principe de l'effet mémoire de forme des AMF. Considérons un matériau initialement austénitique qui possède une forme F donnée. (1) Refroidi à une température inférieure à Mf, il devient totalement martensitique et sa forme macroscopique est inchangée. (2) Si on lui applique une contrainte suffisante à l'état martensitique, il prend une autre forme en privilégiant les variantes de martensite dont la déformation associée réalise le changement de forme, au détriment des autres. (3) Après cessation de la contrainte, il conserve une grande partie de cette déformation, puisque la martensite est stable à cette température. (4) Si l'alliage est réchauffé au-dessus de Af, on assiste à un retour à l'état austénitique et le matériau reprend sa forme initiale F, car toutes les variantes redonnent la même austénite.

Dans un échantillon polycristallin vient s'ajouter le problème de la compatibilité entre les déformations des différents grains, ce qui limite le pourcentage de déformation « plastique » au delà duquel on ne peut plus retrouver la forme initiale (8-10 % dans le cas des alliages Ni-Ti).

Pour qu'un matériau ait un bon effet de mémoire de forme, il faut que la transformation soit d'une part réversible et d'autre part que les effets d'hystérésis et d'étalement (Ms-Mf) ne soient pas trop importants (**Tableau 10**).

Tableau 10 : Propriétés des AMF à base NiTi, CuZnAl et CuAlNi.

Propriétés	Ni-Ti	Cu-Zn-Al	Cu-Al-Ni
Température de fusion (°C)	1250	1020	1050
Masse volumique (g/cm ³)	6,45	7,9	7,15
Module d'Young (GPa)	95	70-100 8	0-100
Allongement à rupture de la phase martensitique (%)	30-50	15	8-10
Température de transformation (°C)	-100/+110	-200/+110	-150/+200
Hystérésis (°C)	30	15	20
Température maximale (°C)	400	150	300
Nombre maximal de cycles thermiques	100 000	10 000	5 000
Résistance à la corrosion	Excellente	Acceptable	Bonne
Exemples de dénominations commerciales	Nitinol®		

La *superélasticité* résulte de la formation et de la réversion totale de variantes de martensite induites sous contraintes à des températures proches, mais supérieures, à M_s . En effet, l'application d'une contrainte sur un matériau dans l'état austénitique conduit, après une phase de déformation classique supposée élastique de l'austénite, à l'apparition de variantes de martensite favorisées par la contrainte, ce qui provoque une déformation importante dans le sens de la contrainte. Si la sollicitation est prolongée, le matériau se retrouve complètement en phase martensitique et le mécanisme essentiel de déformation devient alors la déformation élastoplastique de la martensite. Quand la contrainte est relâchée, le matériau martensitique récupère tout d'abord sa déformation élastique. Ensuite la transformation inverse martensite en austénite se produit, car, pour les températures supérieures à A_f , la martensite est totalement instable en l'absence de contrainte appliquée. Finalement, le matériau récupère la déformation élastique de l'austénite et revient ainsi à une déformation nulle. Dans tous les cas, lorsque la contrainte appliquée excède la contrainte critique d'écoulement plastique, une déformation irréversible se produit. Ainsi pour obtenir de bonnes caractéristiques superélastiques, il est nécessaire d'augmenter autant que possible cette contrainte critique. Dans le cas de l'AMF Ni-Ti, les facteurs importants qui influent sur la valeur de cette contrainte sont la température de recuit, le vieillissement et la concentration en Ni.

Le Nitinol® est un AMF dont la phase présentant une transition martensitique est très proche de la composition Ni/Ti : 50/50. Le cristal peut être considéré comme homogène en composition avec, dans la phase austénitique, 8 atomes de Ni autour de chaque Ti et inversement (Figure 30). De faibles écarts à cette composition équiatomique entraînent d'importantes variations sur les températures de transformation et permet ainsi de les régler assez finement (Figure 30). Il est à noter que le titane est très réactif vis-à-vis de l'oxygène (surtout à l'état fondu) ce qui explique la présence de divers oxydes dans la matrice métallique. Or une augmentation de la teneur en oxygène dans l'alliage provoque une diminution de ses températures de transformation.

Le Nitinol® est particulièrement employé en tant que matériau, non seulement pour ses propriétés d'effet mémoire de forme et de superélasticité, mais aussi pour ses modules d'élasticité relativement faibles (~ 80 GPa dans l'état austénitique et ~ 30 GPa dans l'état martensitique). En outre, son caractère exclusivement paramagnétique est compatible avec les techniques d'imagerie par résonance magnétique. En ce qui concerne son application en tant que biomatériau, la revue récente de Shabalovskaya montre que subsistent des phénomènes de corrosion incontrôlée *in vivo* et que des ions Ni peuvent être dissous et entraîner des effets allergiques, toxiques et carcinogènes.

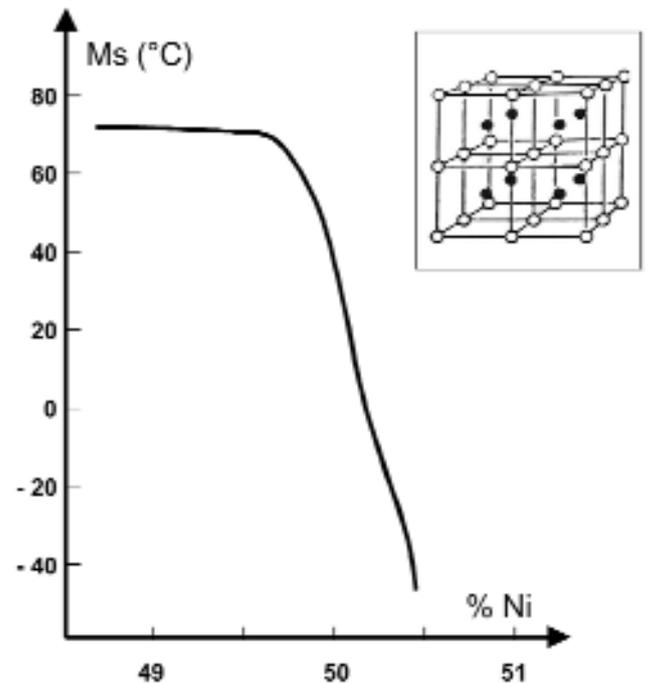


Figure 30 : Evolution de la température de transformation du Nitinol® en fonction de la teneur en nickel. Dans l'encart est représentée la distribution des atomes Ni et Ti dans la phase austénitique.

IV. LES PROPRIETES DE SURFACE

Si ce sont bien les propriétés massiques (rigidité, densité, stabilité, etc.) qui motivent souvent en premier lieu le choix de tel ou tel matériau, il ne faut pas oublier que les *propriétés de surface* sont tout aussi primordiales. C'est en effet à l'interface matériau/tissu que se pré-déterminent les différents aspects de la biocompatibilité en fonction des groupements chimiques de surface, de l'énergie de surface (balance hydrophile/hydrophobe) et de la rugosité. De nombreuses recherches sur les biomatériaux ont ainsi pour principal objectif de modifier les caractéristiques de surface de divers biomatériaux, afin d'en améliorer la biocompatibilité.

1. Mouillabilité et énergie de surface

La *mouillabilité* est l'aptitude d'un solide à voir sa surface mouillée par un liquide donné ; inversement, la *mouillance* est la capacité d'un liquide à s'étaler sur la surface d'un support donné. Pour tous les matériaux macroscopiques et non poreux, le problème de la mouillabilité revient à celui de l'étalement d'une goutte de liquide à la surface d'un solide. La forme de cette goutte dépend de la nature du substrat et du liquide et se caractérise par un angle de contact θ , conséquence de la résultante des forces de surfaces et d'interface (**Figure 31**). Ainsi les conditions d'équilibre de la goutte sont données par l'équation de Young : $\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$, où γ_{SV} est l'énergie libre de surface du solide en présence de la vapeur du liquide, γ_{LV} est la tension de vapeur du liquide (en présence de sa vapeur) et γ_{SL} est l'énergie libre de l'interface solide/liquide généralement assimilée à l'énergie libre de surface du solide γ_S . Ces grandeurs s'expriment en mJ.m^{-2} .

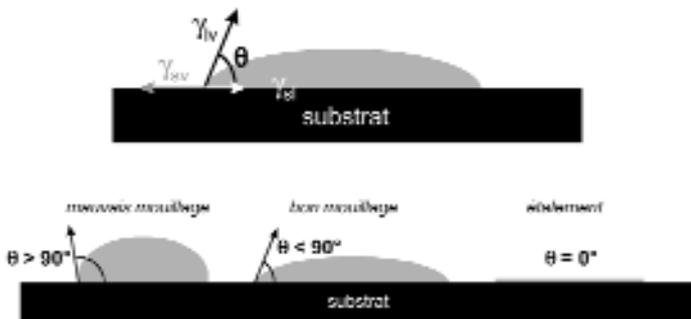


Figure 31 : Schéma de principe du mouillage de la surface d'un solide par une goutte de liquide

Lorsque l'angle de contact (déterminé par goniométrie) est grand, les molécules qui constituent le liquide préfèrent développer des interactions entre elles plutôt qu'avec la surface. Le mouillage est donc mauvais et si le liquide est de l'eau, la surface est qualifiée d'hydrophobe et son énergie libre γ_S est faible.

A l'inverse, un angle de contact faible témoigne d'interactions favorables entre les molécules de liquide et les atomes de la surface. Dans le cas de l'eau, il s'agit généralement d'interactions de Van der Waals entre groupes polaires ou polarisables (interactions de Keesom ou de Debye) ou de liaisons hydrogène. L'énergie libre de surface est alors élevée.

Les valeurs moyennes des énergies libres de surface de différents matériaux sont rassemblées dans le **Tableau 11**.

Tableau 11 : Energie libre de surface de quelques matériaux (déterminées à 25°C)

Matériau	° Energie libre de surface γ_S mJ/m^2
PTFE	18-20
silicone	18-22
paraffine	23-25
latex	24
PP	29-31
PE	30-31
PS	33
PMMA	41
PET	41-49
PEU	45
PEBA	45
polyamide-6,6	46
polycarbonate	46
verre	47
PGA	50
PLA	50
polyéthersulfone	50
acier inox	> 50
Nitinol®	> 50
PVP	soluble dans l'eau

Dans le *cas des polymères*, les matériaux essentiellement constitués de carbone, d'hydrogène et/ou d'halogène sont hydrophobes et par conséquent plus volontiers indiqués pour leurs propriétés anti-adhésives. Néanmoins pour améliorer leur hydrophilie, ils sont souvent oxydés en surface (création de nouvelles fonctions chimiques de type hydroxyle, carbonyle, carboxyle, etc.) par traitement à l'aide de plasmas froids, de décharges électriques (procédé corona), par flammage ou encore implantation ionique. Les polymères qui possèdent naturellement des groupes modérément polaires (éther, carbonyle, ester) sont plus hydrophiles. Ceux dont les groupes sont en outre susceptibles de développer des liaisons hydrogène (amide, carboxyle, hydroxyle, amine) sont carrément solubles dans l'eau. Dans ces derniers cas, il convient de les réticuler pour conserver leur forme et limiter leur taux de gonflement (*hydrogels*). Il faut également tenir compte de l'histoire du matériau notamment au moment de sa mise en forme. Un moulage au contact d'une surface hydrophobe aura tendance à faire s'orienter les groupes polaires des macromolécules en surface vers l'intérieur du matériau. Au contraire un moule plus hydrophile exalte les propriétés d'hydrophilie du matériau.

Cependant, cet effet « mémoire » disparaît rapidement si le polymère est utilisé dans des conditions de température où la mobilité moléculaire est suffisante (en particulier au-dessus de T_g).

Dans le cas des métaux (exceptés les métaux nobles), l'extrême surface est généralement oxydée. Le réseau cristallin se termine alors par des liaisons pendantes hydroxyle $-OH$ qui développent volontiers des liaisons hydrogène avec des molécules d'eau qui viennent se structurer à la surface (**Figure 32**). L'énergie de surface des métaux peut être modifiée par des techniques d'implantation ionique.

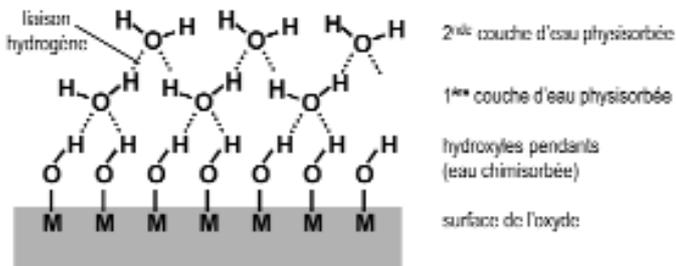


Figure 32 : Représentation schématique de l'extrême surface oxydée d'un métal

Enfin, il ne faut pas négliger tous les phénomènes de pollutions qui peuvent sérieusement affecter les énergies libres de surface, tels que les huiles d'usinage pour les métaux, les agents glissants, les agents de démoulage, les lubrifiants, les agents anti-statiques pour les polymères ou encore tout bonnement la pollution hydrocarbonée de l'atmosphère terrestre. C'est pourquoi, il faut apporter une attention toute particulière aux étapes de lavage, de dégraissage et aux conditions atmosphériques de conditionnement.

2. Charge électrique de surface

Lorsqu'à la surface du matériau des groupes moléculaires sont susceptibles d'être protonés ou déprotonés par chimisorption-dissociation des molécules d'eau, des charges électriques peuvent être créées en fonction du pH (ex : $-COOH$ devient $-COO^-$ au-dessus de $pH \sim 5$ et $-NH_2$ devient $-NH_3^+$ en dessous de $pH \sim 9$). La physico-chimie de la surface est alors grandement contrôlée par les attractions électrostatiques entre espèces de charges opposées. Ces phénomènes sont loin d'être anodins dans les processus de bioadhésion.

3. Topographie de surface

La valeur de la topographie est plus souvent qualifiée de *rugosité* et peut être évaluée à toutes les échelles : de l'échelle moléculaire grâce à la microscopie à force atomique jusqu'à l'échelle macroscopique grâce à des rugosimètres conventionnels (précision en hauteur d'une centaine de nm) ou des profilomètres de précision ou des microscopes interférentiels (précision en hauteur de l'ordre du nm).

Ainsi la microgéométrie de surface du matériau est quantifiée par une valeur physique R (exprimée en μm) traduisant l'amplitude des irrégularités de surface, et une valeur statistique R_a traduisant l'écart moyen arithmétique par rapport à la ligne moyenne. Sur un support rugueux, une goutte d'eau aura tendance à mieux s'étaler que sur un support lisse. La rugosité est importante pour évaluer les contraintes de frottement et de glissement au contact des tissus. A l'échelle cellulaire, on sait que des irrégularités importantes peuvent nuire à une bonne adhésion cellulaire.

4. Traitement de surface spécifique pour améliorer la lubrification

Les dispositifs autolubrifiés sont souvent recouverts d'un revêtement hydrophile de polyvinylpyrrolidone (PVP) qui gonfle au contact de l'eau et facilite ainsi la glisse du matériel. Ce polymère biocompatible fut utilisé pendant la 2^{ème} Guerre mondiale pour diluer le plasma sanguin. Il possède en outre de bonnes propriétés complexantes notamment avec l'iode, ce qui peut permettre de diminuer le risque infectieux lors de certains sondages. Ce sujet sera abordé dans le chapitre concernant les sondes.

BIBLIOGRAPHIE

- Biomaterials Science - An Introduction to Materials in Medicine*, édité par B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Shoen et J.E. Lemons (Academic Press, San Diego) 1996.
- Encyclopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering*, édité par D.L. Wise, D.J. Trantolo, D.E. Altobelli, M.J. Yaszemski, J.D. Gresser et E.R. Schwartz (Marcel Dekker Inc., New York) 1995.
- Handbook of Biomaterials Properties*, édité par J. Black et G. Hastings (Chapman & Hall, Londres) 1998.
- The Biomedical Engineering Handbook Second Edition*, édité par J.D. Bronzino (CRC Press) 2000.
- Polymères Structure et Propriétés* de C. Oudet (Masson, Paris) 1993.
- Alliages à Mémoire de Forme* de G. Guénil, Techniques de l'Ingénieur, Traité Matériaux Métalliques (AFNOR) 1991.
- Introduction to Polymers, Second Edition* de R.J. Young and P.A. Lovell (Chapman & Hall, Londres) 1991.
- Plastiques, Composites et Elastomères dans les Technologies Médicales, Choix et Mise en Œuvre* de A. Dessarthe, H. Guyot et D. Le Yhuelic (CETIM, Centre Technique des Industries Mécaniques).
- Précis de Matières Plastiques, Structures-propriétés, Mise en œuvre, Normalisation* de J.P. Trotignon, J. Verdu, A. Dobracinski et M. Piperaud (AFNOR-Nathan) 1996.
- Précis de Métallurgie, Elaboration, Structures-propriétés, Normalisation* de J. Barralis et G. Maeder (AFNOR-Nathan) 1997.
- Etude et Analyse des Surfaces de Polymères* de E. Darque-Ceretti, E. Felder et J.M. Haudin, Techniques de l'Ingénieur, Traité Plastiques et composites (AFNOR) 2003.
- Physicochemical and biological aspects of Nitinol as a biomaterial* de S.A. Shabalovskaya, *Int. Mater. Rev.*, **46**, 1 (2001).