

# **Caractérisation à échelles micrométrique et nanométrique de polymères biocompatibles**

## ***Microscale and Nanoscale Characterization of Biocompatible Polymers***

Ing. V. WENDERS  
Ing. Ch. DEMEULDRE  
ECAM – Bruxelles

*Les propriétés de polymères utilisés dans le domaine médical seront définies et caractérisées. L'acide polylactique (PLA) et le polycaprolactone (PCL) seront analysés en tant que matrices tandis que l'acide polyglycolique (PGA) sera étudié sous la forme de fibres. Ces polymères ont été étudiés seuls ou sous différentes combinaisons et en différentes proportions. Deux techniques de mesure ont été exploitées afin de les caractériser: la microscopie à force atomique (AFM) pour une analyse nanométrique et la nanoindentation pour une analyse micrométrique. Seule les mesure avec l'AFM seront décrites dans cet article.*

*Mots-clefs: Polymères biocompatibles, microscope à force atomique, fréquence de résonance, température de transition, immiscibilité.*

*The properties of polymers used in the medical field will be developed and characterized. The polylactic acid (PLA) and polycaprolactone (PCL) will be analyzed as matrices while polyglycolic acid (PGA) will be studied as fibers. These polymers will be studied alone or into a combination of them with different ratios. Two measurements techniques were used to characterize them: the atomic force microscopy (AFM) for a nanoscale analysis and the nanoindentation for a microscale analysis but only the measurements made under the AFM will be developed in this article.*

*Keywords: Biocompatible polymers, atomic force microscope, resonant frequency, transition temperature, immiscibility.*

## 1. Introduction

Les limites de la recherche médicale sont continuellement repoussées pour donner aux gens la possibilité de vivre plus longtemps ou pour les aider à guérir le plus rapidement possible et le plus efficacement possible. Le domaine médical est donc extrêmement complexe; en fonction de la partie du corps à traiter, les performances d'un dispositif dépendent de son comportement à une contrainte mécanique ou thermique appliquée. C'est pourquoi, depuis quelques décennies, l'attention de la communauté scientifique est de plus en plus portée sur l'utilisation de polymères qui peuvent remplacer d'autres matériaux tels que la céramique ou les métaux. De nombreux polymères existent déjà (polymères naturels) ou peuvent être fabriqués (polymères synthétiques). Ainsi, un large choix de propriétés peut être choisi permettant d'élargir ou d'améliorer des applications spécifiques. Une solution pour accroître davantage les gammes de propriétés physiques et chimiques est la fabrication de composites qui consiste à combiner au moins deux composants immiscibles. Les performances du matériau ainsi obtenues sont supérieures aux performances des composants pris séparément.

Pour les recherches effectuées dans cet article, une étude préliminaire a mené à la sélection de trois polymères utilisés dans le domaine médical : l'acide polylactique et le polycaprolactone étudiés en tant que matrices, et l'acide polyglycolique sous forme de fibres. Ces polymères ont tous en commun leur biocompatibilité, élément essentiel pour qu'un dispositif puisse s'insérer harmonieusement dans le corps. La biocompatibilité d'un polymère est définie comme « la propriété matérielle, qui, après l'implantation dans un organisme vivant, ne produit pas de réactions indésirables et est acceptée par les tissus adjacents." [1]. Les échantillons de polymères purs ont chaque fois révélé des propriétés viscoélastiques et thermiques correspondant aux informations théoriques récoltés dans la littérature, à l'exception d'un échantillon, celui du PCL pur. Concernant l'analyse des échantillons de composites et de mélange, à nouveau, les résultats obtenus ont, pour la plupart, correspondu à nos attentes. Deux échantillons ont nécessité des recherches et réflexions plus approfondies. Il s'agit du mélange de 50% de PLA et 50% de PCL en masse ainsi que du composite de PCL renforcé par des fibres de PGA. Ce sont donc sur ces trois échantillons sur lesquels nous allons nous focaliser dans cet article. Mais avant cela, penchons-nous d'abord sur les caractéristiques des polymères étudiés et sur les techniques de mesure utilisées.

## 2. Polymères étudiés

Le Tableau 1 présente les principales propriétés physiques des trois polymères sélectionnés pour cette étude: l'acide polylactique (PLA) de la société « NaturePlast », le polycaprolactone (PCL) de la société "MCM Electronics" et l'acide polyglycolique (PGA) de eMed Healthcare. Concernant le PCL, il est impossible, au cours des expériences, d'atteindre sa température de transition vitreuse ( $T_g$ ) car elle est bien inférieure à la température ambiante. La seule température qui pourrait être atteinte est la température de fusion ( $T_m$ ). Pour les fibres de PGA, la transition vitreuse peut être facilement atteinte, mais la température de fusion est suffisamment élevée pour être évitée au cours des expériences menées dans cette étude. Il est important de toujours garder la température de dégradation à l'esprit pour éviter d'endommager le matériel. Le PGA a un module d'élasticité élevé et une résistance particulièrement élevée à la traction. Le PCL a un très faible module de Young et une très faible résistance à la traction, mais a un allongement à la rupture très important ce qui signifie que ce matériau est très élastique, souple et déformable. Les propriétés de ces deux polymères sont complètement opposées, il sera donc très intéressant de les étudier ensemble. Le PLA a des propriétés situées entre les deux et a de bonnes propriétés globales.

Le PLA et le PCL peuvent être combinés pour diverses applications médicales, notamment pour la fabrication de stents résorbables temporaires [2]. Chacune des matrices renforcées par des fibres de PGA sont également largement utilisées en raison de la résistance élevée du PGA. Cette association permet d'augmenter la résistance globale du produit final en maintenant l'avantage du faible module de la matrice. La création de matériaux composites permet également d'élargir le choix des propriétés et améliorer les propriétés finales du matériau. C'est pourquoi cette technique est particulièrement sollicitée dans le domaine médical. Le composite PLA/PGA est utilisé pour des applications médicales diverses telles que des sutures chirurgicales et implants résorbables [3] tandis que le composite PCL/PGA est, par exemple, utilisé pour des applications d'ingénierie des tissus mous [4].

Polymères Propriétés	PLA	PCL	PGA
Température de transition vitreuse [ $^{\circ}C$ ]	55-60	-54	35-40
Température de fusion [ $^{\circ}C$ ]	145-155	55-60	225-230
Température de dégradation [ $^{\circ}C$ ]	240-250	360	250-260
Module de Young [ $MPa$ ]	3900	120	7000
Résistance à la traction [ $MPa$ ]	48	23	61-72
Allongement à la rupture [%]	2,5	4700	4-19

Tableau 1: Propriétés physiques du PLA, PCL et PGA

### 3. Outils d'analyse

#### 3.1. Microscope à force atomique

Le grand atout du microscope à force atomique (AFM) est sa capacité à réaliser des mesures sur une superficie de seulement quelques nanomètres et donc de mesurer des propriétés à échelle nanométrique. A l'origine, l'AFM était uniquement utilisé pour définir la topographie d'un échantillon, mais après plusieurs années de recherche, de nombreuses mesures supplémentaires sont désormais possibles. Citons notamment les mesures de résonance de contact utilisées pour quantifier les propriétés élastiques et viscoélastiques des échantillons, et également les mesures thermiques permettant de déterminer les propriétés thermiques du matériau. La Photo 1 présente l'AFM utilisé pour les mesures.



Photo 1: Anasys Instrument afm+.

L'analyse de l'échantillon se fait via un balayage de sa surface par une petite pointe (en anglais « tip ») placée à l'extrémité d'une tige flexible (en anglais « cantilever ») d'une longueur de quelques centaines de micromètres seulement (Figure 1). Lorsque la pointe entre en contact avec la surface, la tige commence à fléchir. Durant le balayage de la surface (définie au préalable), un faisceau laser est projeté sur le dos de la tige et est réfléchi sur une photodiode à quatre quadrants. La force appliquée par la tige sur la surface doit toujours rester constante pour éviter d'endommager la surface ou la pointe de l'instrument. Lorsque la topographie change, la force exercée sur la tige est également modifiée. Le changement de topographie engendre également une variation fléchissement de la tige et le faisceau laser se déplace alors dans un des quatre quadrants de la photodiode. Pour garder la force appliquée constante, une boucle de régulation est mise en place. Elle transmet l'information reçue par la photodiode vers la commande en z qui modifie, si nécessaire, la position de la tige dans un mouvement vertical. C'est ce mouvement de la tige qui est traduit et qui permet de connaître avec précision la topographie de l'échantillon [5]. La surface de l'échantillon balayée avec la pointe est un carré de quelques micromètres de côté.

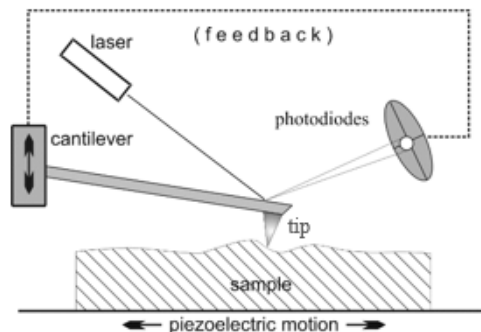
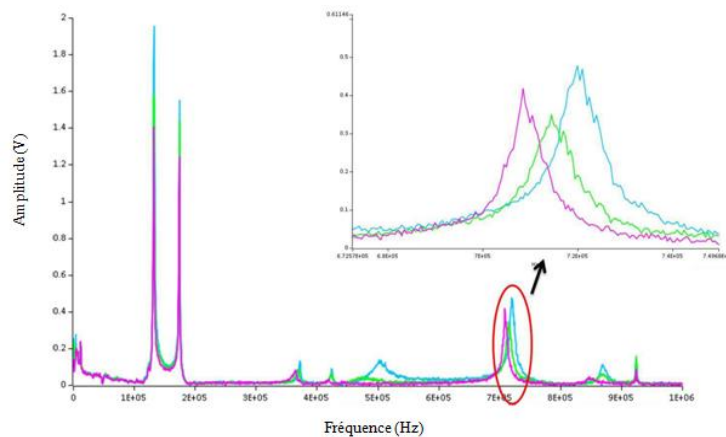


Figure 1: Représentation du processus de scan de la surface de l'échantillon via le microscope de force atomique.

### 3.1.1 Résonance de contact

Le premier type de mesure utilisé pour cette étude est la « résonance de contact Lorentz » (LCR), aussi appelé simplement « résonance de contact ». Après avoir balayé la zone de l'échantillon que l'on souhaite analyser, la pointe est amenée avec précision en un point d'intérêt et entre en contact localement avec la surface. La pointe se met alors à vibrer à la fréquence minimum imposée dans les paramètres et augmente progressivement et linéairement jusqu'à la fréquence

maximum définie. Dans la plage de fréquence appliquée, plusieurs fréquences de résonance du matériau peuvent être atteintes : la première, la deuxième, et ainsi de suite [6]. Lorsque que la fréquence appliquée par l'AFM atteints une fréquence de résonance du matériau, la réaction induite est mesuré par la tige et se traduit graphiquement par une augmentation de l'amplitude. Le type de résultat obtenu après mesures est représenté à la Figure 2.



*Figure 2: Exemple de résultats obtenus après mesures de résonance de contact à différentes fréquences.*

L'analyse de ce type de résultat ne peut se faire que de manière comparative. Les matériaux vont donc être caractérisés les uns par rapport aux autres. Avoir une fréquence de résonance plus faible signifie que le matériau est plus souple que l'autre. La largeur et la hauteur du pic fournissent quant à elles des informations sur la capacité d'amortissement du matériau. Plus l'amplitude est haute et le pic étroit, plus l'amortissement est faible et donc moins l'énergie est absorbée par le matériau.

### **3.1.2 Analyse thermique**

L'analyse thermique réalisée par l'AFM est une technique utilisée pour mesurer les transitions thermiques d'un matériau à l'échelle nanométrique. Après avoir balayé la zone souhaitée de l'échantillon avec la pointe de la tige, celle-ci est placée au point d'intérêt de cette zone. A l'extrémité de la pointe se trouve une résistance chauffante ayant pour rôle de chauffer localement l'emplacement choisi pour les mesures d'une température initiale à une température finale. Les températures de

départ et de fin sont définies ainsi que la vitesse de chauffe. A la Figure 3 est représenté le déplacement de la tige au cours des différentes étapes de chauffage ainsi que la courbe obtenue à chaque étape. La sonde thermique augmente progressivement la température à la surface. Comme la tige continue à descendre, la tige fléchis commence à fléchir. Cela se traduit dans le graphique par une droite linéaire qui croît au fur et à mesure que la flexion augmente. Arrivé à une certaine température, la surface va commencer à se ramollir ce qui engendre l'enfoncement de la pointe dans la surface et donc une diminution relative de la flexion. Lorsque la surface devient suffisamment souple pour que la pointe coule sur le matériau, la courbe atteint un maximum puis s'effondre. Ce phénomène se produit généralement à la température de fusion de l'échantillon [7].

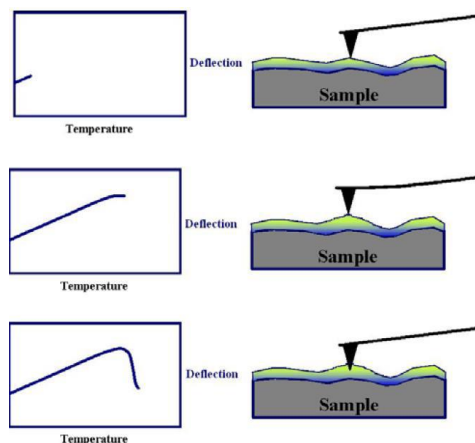


Figure 3: Flexion de la poutre au cours de l'échauffement de la surface et correspondance graphique de cette flexion [7].

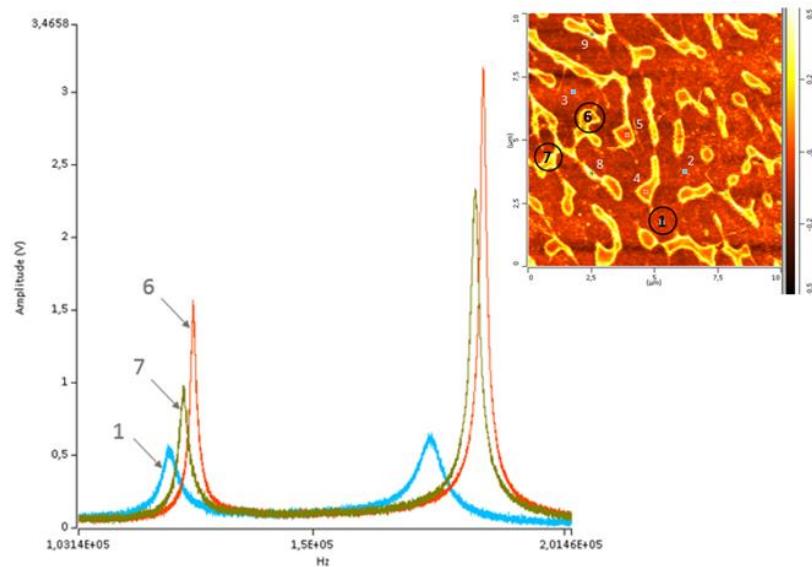
## 4. Mesures et résultats

### 4.1 Mélange de 50% de PLA et 50% de PCL

#### *Mesures de résonance de contact*

Le premier échantillon à avoir fourni des résultats particuliers est celui du mélange de PCL et de PLA dans un rapport en masse de 50/50. Les résultats obtenus après mesure de résonance de contact ainsi que l'image après scan de l'échantillon (30  $\mu\text{m}$  sur 30  $\mu\text{m}$ ) sont présentés à la Figure 4.

Ce qui saute tout de suite aux yeux dans ces résultats est de voir qu'après mesures en trois endroits différents, trois courbes ont été obtenues avec différentes fréquences de résonance. Cela signifie que ces trois zones ont un comportement différent et donc correspondent à trois matériaux distincts. Or, le mélange est composé de deux polymères: le PLA et le PCL.



*Figure 4: Premier et second pics de résonance obtenus après analyse du mélange 50/50 de PLA et de PCL. La courbe 1 correspond à une mesure effectuée dans la matrice, la courbe 7 correspond à une mesure effectuée dans une gouttelette et la courbe 6 correspond à une mesure effectuée dans la frontière entre la matrice et une gouttelette.*

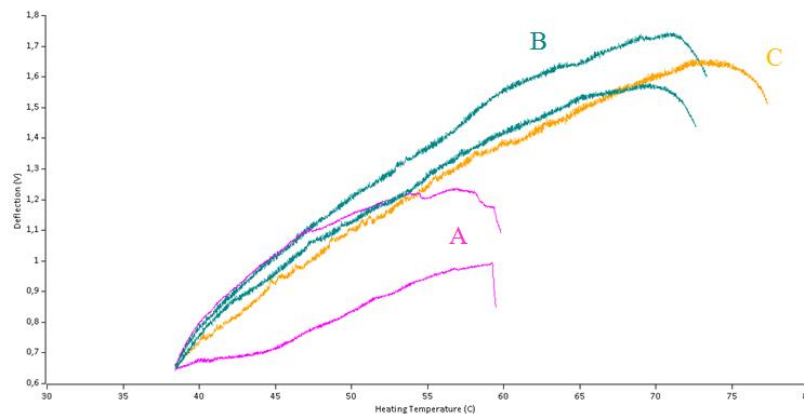
Le matériau correspondant à la mesure faite dans la matrice, et représenté par la courbe 1, présente des fréquences de résonance plus faibles que les autres. Cela signifie que cette zone est la plus souple des trois et est donc supposée correspondre au PCL défini comme élastique et flexible. La courbe 6, correspondant à une mesure effectuée au centre d'une gouttelette, a les fréquences de résonance les plus élevées. Ainsi, cette zone devrait correspondre en toute logique au PLA. Finalement, la mesure réalisée à l'interface entre la matrice et la gouttelette (courbe 7) a ses fréquences de résonance situées entre celles des deux polymères et pourrait donc correspondre à un mélange de ces deux polymères. Cependant, le PLA et le PCL sont définis comme étant immiscibles. De nombreuses études sur le mélange de PLA et PCL ont déjà été réalisées, notamment celle de Broz et al. L'article aborde notamment l'immiscibilité de ces deux biopolymères (polymères biocompatibles) [8]. Ils ont montré que le mélange des deux polymères mène à



l'apparition de gouttelettes isolées les unes des autres par une matrice continue. Le polymère qui forme les gouttelettes est celui qui a la fraction de masse la plus faible. Ils ont également pu prouver que même s'ils ne sont pas miscibles, une adhérence peut apparaître entre le PLA et le PCL. Cependant, cette interface n'apparaît que si la phase majoritaire est le PCL. Or dans notre expérience la proportion entre le PLA et PCL est en principe équivalente. Néanmoins, il est clairement constaté que la matrice de PCL est présente en plus grande quantité que les gouttelettes de PLA. Ainsi il est possible que la phase majoritaire soit le PCL ce qui explique qu'une différence de comportement à la frontière a pu être constatée. Etant donné que, dans le processus de création des échantillons, le polymère sous phase liquide doit subir un spin coating (c'est-à-dire une rotation à très haute vitesse afin d'obtenir une épaisseur très fine d'échantillon), il est possible qu'une plus grande quantité de PLA ait été projetée vers les bords de l'échantillon final. Pour appuyer l'hypothèse d'une frontière constituée d'un mélange des deux polymères, voyons ce que dévoilent les mesures thermiques.

### *Mesures thermiques*

Les résultats obtenus après mesures thermiques sur l'échantillon de PLA et PCL à égale quantité sont présentés à la Figure 5.



*Figure 5: Résultats de l'analyse thermique sur mélange 50/50 de PLA et de PCL. Les courbes A représentent le résultat de la matrice. Les courbes B représentent les résultats à la limite entre la matrice et la gouttelette et la courbe C représente le résultat de l'intérieur de la gouttelette.*

Les courbes A correspondent à des mesures effectuées dans la matrice, les courbes B se réfèrent à des mesures réalisées à la frontière et la courbe orange se rapporte à la mesure effectuée dans le centre de la goutte. Là encore, les résultats confirment

que la matrice est le PCL étant donné que la température de fusion est atteinte à environ 58-60 ° C et que celle du PCL utilisé est définie théoriquement autour de 55-60°C. Il est également observé que les propriétés thermiques à la frontière se situent entre celles de la matrice et celle de l'intérieur des gouttelettes confirmant ainsi l'hypothèse qu'il s'agisse d'un mélange des deux composants. Le matériau présent à l'intérieur des gouttelettes devrait donc être le PLA, comme déduit précédemment, mais dans ce cas, la température de fusion de la courbe C devrait se situer entre 145 et 155°C, or elle se trouve ici à 74°C environ. Une expérience réalisée avant les prises de mesures nous a permis d'apporter une éventuelle explication à cette différence constatée. Il s'agit de l'analyse thermique différentielle.

#### *Analyse thermique différentielle*

Cette expérience était à la base réalisée pour déterminer les caractéristiques du PLA utilisé pour les mesures. En effet, le PLA est composé de deux types de monomères et selon leurs proportions, les propriétés finales du matériau sont différentes. Malheureusement, le rapport entre ces deux monomères tient du secret professionnel. Une DTA (Differential Thermal Analysis) a donc été réalisée pour en savoir plus sur ce polymère. Cette technique permet d'avoir une information sur les transitions thermiques du polymère ainsi que sur sa cristallisation [9]. Deux récipients sont placés à l'intérieur de la machine. Le premier est la référence et est laissé vide tandis que le second recueille l'échantillon de PLA pur (maximum 0,05 g). De l'argon est injecté dans la chambre étanche afin de protéger le polymère de l'oxydation. Ensuite, une mesure de la différence de température entre l'échantillon et la référence est réalisée au cours d'un chauffage et d'un refroidissement contrôlé du système. Le processus dure environ 2 heures [10, 11]. Les résultats ont d'abord montré une seule transition: la température de fusion. Alors, une deuxième DTA a été réalisée pour voir si de nouveaux résultats apparaissent. C'est alors que de nouvelles transitions ont été observées (Figure 6). Trois phénomènes ont été identifiés : la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), la température de cristallisation ( $T_c$ ) et la température de fusion ( $T_m$ ).

La conclusion de ces résultats est que le polymère était initialement complètement cristallisé car aucun pic de cristallisation n'était visible après la première DTA. Après avoir chauffé le polymère au-dessus de sa température de fusion tous les cristaux ont été fondus. Ainsi, après avoir chauffé une seconde fois le polymère lors de la deuxième DTA, la cristallisation a pu avoir lieu. Ce graphique nous indique également que la température de transition vitreuse se situe à environ 60°C.

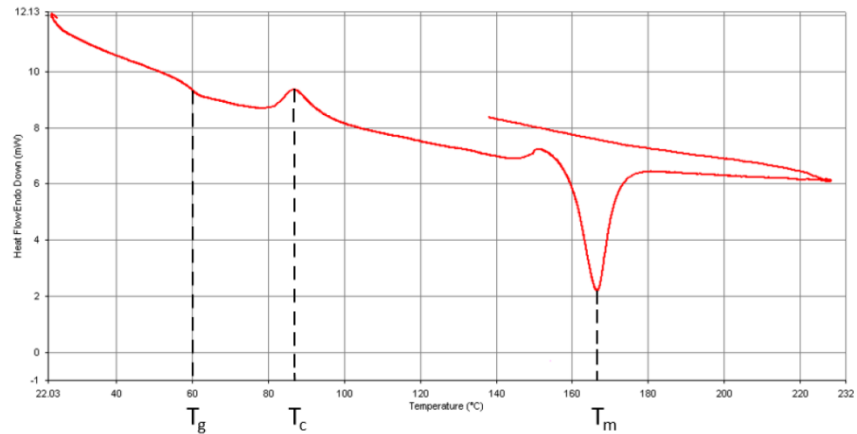


Figure 6: Résultats obtenus après la seconde DTA du PLA.

La température de fusion que nous avons mesurée via l'AFM s'éloignait très fortement de la température de fusion théorique mais se rapproche de celle de transition vitreuse. Il se pourrait donc que l'AFM n'ait pas relevé la température de fusion mais bien la température de transition vitreuse. En effet la machine considère que la température de fusion est détectée lorsque la pointe de l'AFM s'enfonce dans la matière. Lorsque la température de transition vitreuse est atteinte, la surface se ramollit légèrement ce qui aurait pu être mal interprété du fait de mauvaises définitions de paramètres par exemple.

## 4.2 PCL pur

### *Mesures de résonance de contact*

Après le scan de l'échantillon de PCL pur sur une surface de 50  $\mu\text{m}$  sur 50  $\mu\text{m}$ , une particularité apparaît très clairement: la présence de cristaux (Figure 7). La création d'un cristal commence du centre et s'étend vers l'extérieur comme une fleur. Trois cristaux sont visibles sur l'image. Il est intéressant alors d'analyser si les propriétés sont les mêmes entre le centre et les extrémités du cristal.

Cinq points ont été choisis sur une ligne d'un des cristaux (Figure 7). Globalement, on observe sur le graphe de la Figure 8 que la rigidité tend à croître du centre (point 1) vers le bord du cristal (point 5). Cependant, le troisième point (situé environ à la moitié du rayon du cristal) a une rigidité plus élevée que prévue selon cette hypothèse. Le même genre de mesures a été effectué sur les différents cristaux pour voir si ce phénomène se répète ou non.

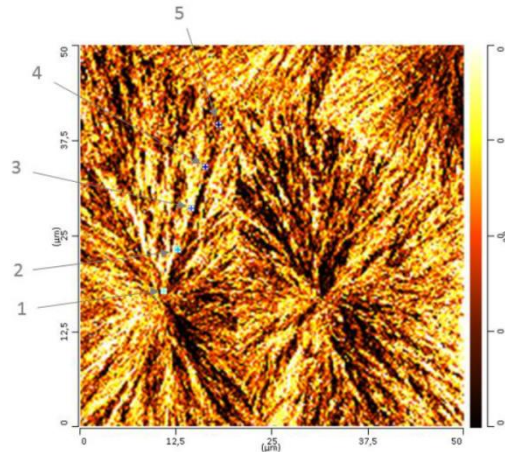


Figure 7: Image obtenue après le scan de l'échantillon pur de PCL (50  $\mu\text{m}$  sur 50  $\mu\text{m}$ ). Mesures prises sur une ligne oblique.

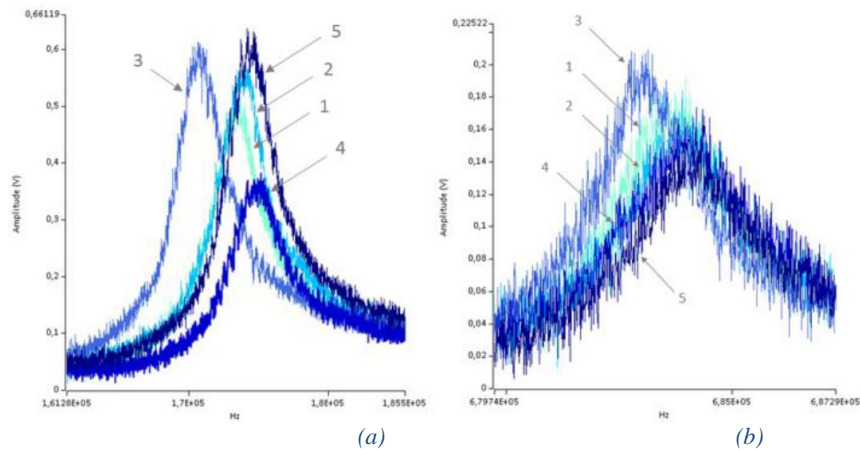


Figure 8: Résultats de la mesure de résonance de contact sur une ligne oblique de cristal. (a) Le deuxième pic de résonance et (b) le troisième pic de résonance

Finalement, cette tendance à l'accroissement de la rigidité vers l'extérieur a été à chaque fois notée et avec très souvent une variation au centre de la ligne de mesure. Deux hypothèses ont été établies pour justifier cela. La première est de supposer qu'il y a effectivement un phénomène qui se produit à cet endroit et que la rigidité s'en voit modifiée. Cela n'a cependant pas été vérifié par des expériences supplémentaires. La deuxième admet que le choix de la ligne de mesure n'est pas optimal. En effet, lors du scan, la pointe se déplace toujours de manière horizontale en faisant des allers-retours, descendant ainsi progressivement. Le taux de cisaillement subi par l'échantillon varie alors selon la direction de la ligne du

cristal. Ce phénomène est clairement observable à la Figure 9. Ainsi, le taux de cisaillement est beaucoup plus faible lorsque pointe suit la ligne de cristal.

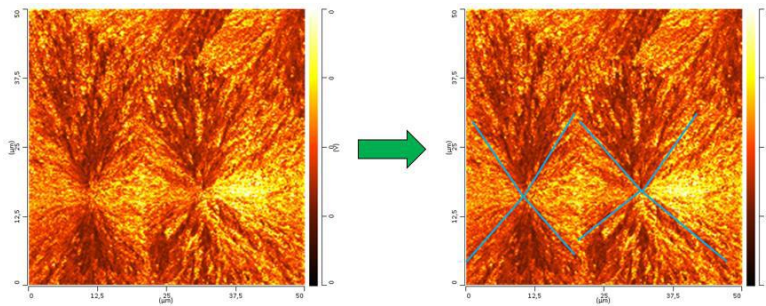


Figure 9: Le taux de cisaillement engendré par le balayage de la surface dépend de la direction des lignes des cristaux.

De nouvelles mesures ont été réalisées mais cette fois sur une ligne de cristal horizontale afin de voir si une différence au niveau des résultats pouvait être observée. La ligne de mesure choisie rejoint les centres de deux cristaux (Figure 10).

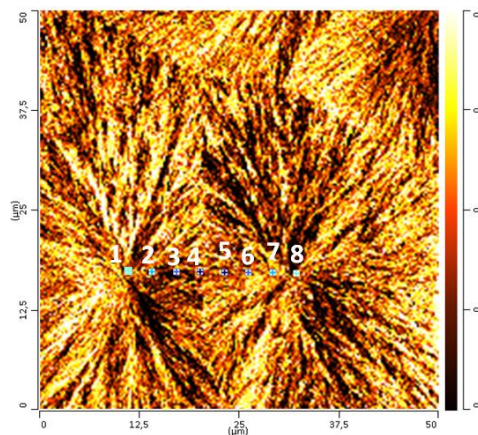


Figure 10: Image obtenue après le scan de l'échantillon pur de PCL ( $50\ \mu\text{m}$  sur  $50\ \mu\text{m}$ ). Mesures prises sur une ligne horizontale rejoignant deux centres de cristaux.

La Figure 11 présente le second pic de résonance pour tous les points (de 1 à 8). Globalement, les points placés symétriquement (1 et 8, 2 et 7, etc.) ont approximativement les mêmes fréquences de résonance. Cependant, les emplacements 3 et 6 présentent une grande différence de fréquence de résonance. Ainsi, ici encore, il semble que le phénomène observé précédemment entre le centre et le bord du cristal est encore une fois présent. L'hypothèse que le choix de

la ligne a une influence sur les résultats n'est cependant pas à rejeter et des analyses supplémentaires devraient être engagées. Il serait également intéressant de scanner une surface plus petite et concentrée en cette zone pour parvenir à des résultats plus précis.

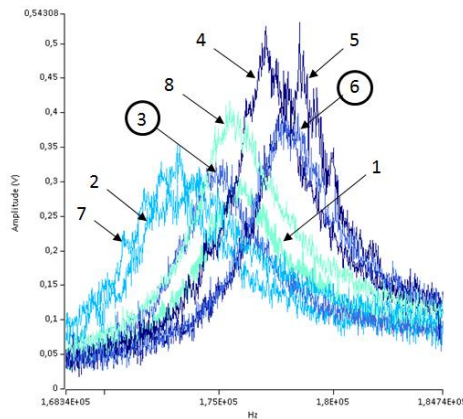


Figure 11: Résultats de la mesure de résonance de contact sur la ligne Horizontale entre deux centres de cristaux, deuxième pic de résonance.

### 4.3 PCL renforcé par des fibres de PGA

#### *Mesures de résonance de contact*

En ce qui concerne l'analyse du composite de PCL renforcé par des fibres de PGA, une image contenant trois fibres a pu être obtenue sur une surface d'à peine  $30\ \mu\text{m}$  sur  $30\ \mu\text{m}$  (Figure 12). Des mesures ont été réalisées dans la matrice, à l'intérieur des fibres et sur le contour des fibres. Les résultats des mesures de résonance de contact obtenus pour cet échantillon sont représentés à la Figure 13. Seuls les premiers pics de résonance y sont présentés pour les points 3, 4, 5, 6 et 7.

La première constatation est que les pics 4 et 5 sont assez proches l'un de l'autre ce qui signifie que les propriétés sont à priori uniformes sur une grande surface de la fibre. Toutefois, pour la mesure effectuée à proximité de la frontière, au point 6, la courbe obtenue est tout à fait différente. En effet, elle présente une fréquence de résonance beaucoup plus faible ce qui signifie que le matériau est moins rigide à cet endroit. Cette différence pourrait être due à la présence d'un fin revêtement autour de la fibre. En regardant les courbes vertes, résultant des mesures effectuées dans la matrice, elles présentent, comme attendu, la fréquence de résonance la plus basse car le PCL est beaucoup plus souple que la PGA. Cependant, l'une des

courbes mesurées dans la matrice, la courbe 3, coïncide étrangement avec la courbe 6. Il en est conclu que les résultats obtenus au point 6 correspondent en fait aux propriétés du PCL. Cela pourrait s'expliquer par le fait que lors de la découpe de l'échantillon, la lame ait pu répandre un peu de PCL sur les bords des fibres. Il n'y aurait donc, à priori, aucun revêtement présent sur ce type de fibres.

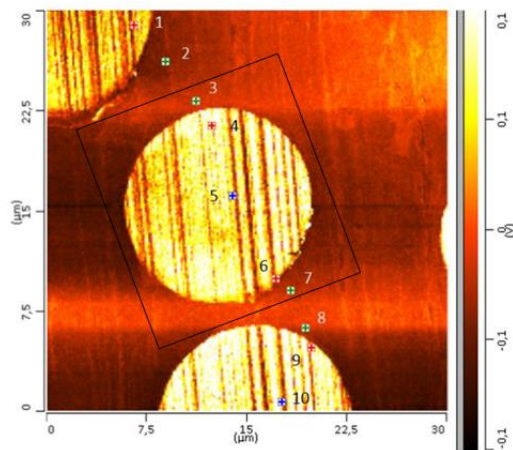


Figure 12: Image obtenue après le scan du composite PCL/PGA.

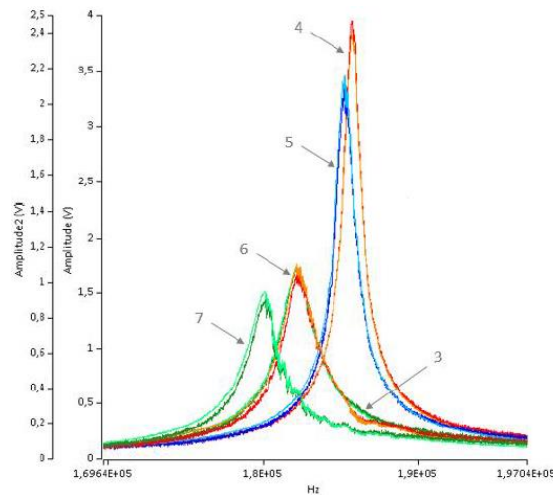


Figure 13: Résultats de la mesure de résonance de contact sur le composite PCL/PGA (premiers pics de résonance).  
Les mesures ont été effectuées dans le centre de la fibre (courbe 5), dans la limite de la fibre (courbes 4 et 6) et dans la matrice (courbes 3 et 7).

## 5. Conclusion

L'analyse des propriétés viscoélastiques et thermiques de polymères utilisés dans le domaine médical et donc biocompatibles était le but principal de ce projet. La biocompatibilité d'un matériau réside dans sa capacité à être implanté dans un organisme vivant sans générer de rejet par le corps. Trois polymères ont été étudiés: l'acide polylactique (PLA) et le polycaprolactone (PCL) ont été examinés en tant que matrice tandis que l'acide polyglycolique (PGA) a été analysé sous forme de fibres. L'outil d'analyse utilisé pour caractériser ces polymères est le microscope à force atomique (AFM) qui a permis d'effectuer des mesures de résonance de contact et des mesures thermiques à l'échelle nanométrique.

L'analyse du mélange de PLA et de PCL dans un rapport de masse 50/50 a révélé la présence de gouttelettes dispersées dans une matrice. Les analyses de résonance de contact et les mesures thermiques ont permis de conclure que la matrice se composait de PCL et que les gouttelettes étaient formées de PLA. En effet, le PLA est plus rigide et plus fragile que le PCL qui est élastique et flexible. Le PLA et le PCL sont des polymères immiscibles mais l'image obtenue après le balayage de la surface à l'échelle micrométrique a révélé une frontière entre les deux polymères. L'analyse de cette frontière a montré des résultats différents de ceux du PCL et du PLA, que ce soit via les mesures de résonance de contact ou via les mesures thermiques. D'après les publications de Broz et al. une adhérence entre les deux polymères peut se produire à l'interface PLA/PCL si et seulement si la phase majoritaire est le PCL. En analysant l'image enregistrée à partir de l'analyse de la surface, il est apparu que la phase majoritaire est effectivement le PCL même si le rapport théorique était supposé être équivalent entre les deux polymères. En analysant l'échantillon de PCL pur, des cristaux ont pu être observés à échelle nanométrique toujours. Des mesures sur les lignes de cristaux ont été réalisées et ce, sur plusieurs cristaux. Les résultats de ces mesures ont montré qu'une tendance à l'accroissement de la rigidité du centre vers les bords du cristal existait. Toutefois, au centre des ces lignes de cristaux, c'est-à-dire à la moitié du rayon du cristal environ, une variation inexplicable de la rigidité est apparue. Il s'est avéré que lors du scan de l'échantillon, la pointe de l'AFM engendre un cisaillement à la surface ce qui a mené à l'hypothèse que les résultats pourraient être influencés par le choix de ligne de cristal mesurée. Des mesures supplémentaires doivent être effectuées pour confirmer ou infirmer cette hypothèse. Finalement, les mesures effectuées sur l'échantillon de PCL renforcé par des fibres de PGA ont révélé que les propriétés à l'intérieur des fibres étaient uniformes et qu'aucun revêtement



n'était présent autour des fibres. Signalons pour terminer que ce travail de fin d'études a été réalisé à l'Université Nebraska Lincoln.

## 6. Sources

- [1] MIHAI R., FLORESCU IP. ET AL.: *In vitro biocompatibility testing of some synthetic polymers used for the achievement of nervous conduits*, Volume 4, Issue 3, Bucharest: Carol Davila University Foundation, 2011, pp. 250-255.
- [2] MEHDINAVAZ AGHDAM, R., NAJARIAN S., ET AL.: *Investigating the Effect of PGA on Physical and Mechanical Properties of Electrospun PCL/PGA Blend Nanofibers*, Volume 124, Issue 1, United States of America: John Wiley & Sons, 2011, p.123.
- [3] SIGMA-ALDRICH (2015): *Biodegradable Polymers for Medical Device Applications Research*, online: <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/polymer-science/resomer.html>. Consulté le 14 mai 2015.
- [4] GOOGLE (2006): *Bioresorbable stent*, online: <https://www.google.com/patents/US6991647>. Consulté le 5 juin 2015.
- [5] ANASYS INSTRUMENTS INC.: *afm+ System: User's Manual*, Santa Barbara, 2012, pp. 12-23.
- [6] ANASYS INSTRUMENTS INC.: *LCR Manual: Lorentz Contact Resonance*, Santa Barbara, 2014, pp. 3-9.
- [7] ANASYS INSTRUMENTS INC.: *NanoTA: On afm+ and nanoIR Systems*, Santa Barbara, 2012, p. 4.
- [8] BROZ M., VANDERHART D., WASHBURN N.: *Structure and mechanical properties of poly(D, L-lactic acid)/poly( $\epsilon$ -caprolactone) blends*, Elsevier, 2003, pp.4181-4189.
- [9] MILLER M., LIAW P.: *Bulk metallic glasses*, New York: Springer, 2008, p. 120.
- [10] FRÖBERG L. (2010): *Thermal Analysis: TGA/DTA*, online: [http://web.abo.fi/institut/biofuelsGS-2/kursen/%C3%85A/lectures/Lecture\\_Thermal%20Analysis.pdf](http://web.abo.fi/institut/biofuelsGS-2/kursen/%C3%85A/lectures/Lecture_Thermal%20Analysis.pdf). Consulté le 27 avril 2015.
- [11] PÔLE MATÉRIAUX ET STRUCTURES (2013): *Qu'est-ce que la calorimétrie différentielle à balayage ?*, consulté le 21 avril 2015, online : <http://materiaux.ecam.fr/savoirplus/dsc/dscla.html>.