Etude cinétique et thermodynamique de la sorption du CO_2 supercritique dans des dispositifs médicaux polymériques

Yasmine Masmoudi[1], Thierry TASSAING[2], Mégann LEREST [3], Philippine REYMONDON[4], Elisabeth BADENS[1]

Affiliation 1 : Aix Marseille Univ, CNRS, Centrale Marseille, M2P2, Marseille, 13451, France
Affiliation 2 : Université de Bordeaux, ISM, UMR CNRS 5255, Talence 33405, France
Affiliation 3 : Lattice Medical, Loos 59120 France
Affiliation 4 : Cousin Surgery, Wervicq-Sud, 59117, France

Introduction

L'optimisation des procédés supercritiques pour le traitement des polymères nécessite une bonne connaissance de leur comportement en présence de CO_2 supercritique. En effet, l'absorption du CO_2 dans les régions amorphes d'un polymère favorise la mobilité de chaînes polymériques en affaiblissant les interactions intermoléculaires, induisant un effet plastifiant et un gonflement volumique du polymère. Ces phénomènes dépendent de la nature du polymère (structure chimique, présence de groupements fonctionnels interagissant avec le CO_2, degré de cristallinité, volume libre, poids moléculaire, etc.), mais également des conditions opératoires de pression et de température. La sorption n'étant pas un phénomène instantané, l'étude cinétique est importante pour déterminer les temps nécessaires pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Dans ce travail, une étude thermodynamique et cinétique de la sorption de CO_2 supercritique dans différents dispositifs médicaux et leurs emballages polymèriques et le gonflement conséquent de ces derniers a été conduite sous pression à l'aide de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) *in situ*.

Matériels et méthodes

<u>Produits chimiques :</u> Plusieurs polymères utilisés dans les dispositifs médicaux et leurs emballages ont été caractérisés. En tant que dispositifs médicaux, des cales et des feuillets de silicone de qualité médicale ainsi que des mèches en polypropylène (PP) ont été fournis par Cousin Surgery et des implants en poly(L-lactide-co-ε-caprolactone) (PLA:PCL) par Lattice Médical. En tant qu'emballages, des sachets et blisters ont été fournis par Cousin Surgery. Ils sont constitués de deux faces scellées, une face en Tyvek® (polyéthylène haute densité - HDPE)commune aux deux types d'emballage et une face en polyéthylène basse densité mélangé au polyéthylène phtalate (PET/PE) pour les sachets et en polyéthylène téréphtalate glycolisé (PETG) pour les blisters.

<u>Méthodes :</u> La sorption de CO_2 dans les polymères et le gonflement conséquent de ces derniers ont été mesurés *in situ* à l'aide d'un dispositif expérimental associant un microscope FTIR (Perkin-Elmer Spotlight 400) fonctionnant en mode transflexion, et une cellule haute pression équipée d'une fenêtre en saphir et d'un miroir en acier inoxydable poli (Dubois *et al.*, 2018). Dans la cellule haute pression, un échantillon de polymère est placé face à la fenêtre en saphir et soutenu en son centre par le miroir. Après avoir rempli la cellule de CO_2 à la pression souhaitée (8, 14 et 20 MPa), les spectres infrarouges ont été enregistrés dans des conditions isothermes (40 et 50°C) permettant ainsi de suivre l'évolution de la concentration en CO_2 (C_{CO2}) dans le polymère et le gonflement du polymère (G) jusqu'à atteindre l'équilibre thermodynamique.

Résultats et discussion

Pour tous les polymères étudiés, la concentration en CO_2 et le gonflement du polymère après avoir atteint l'équilibre thermodynamique ont été comparés (Figures 1). Dans des conditions isobares, de

faibles variations ont été observées en faisant varier la température de 40 à 50°C. Une augmentation isotherme de la pression de 8 à 20 MPa est favorable aux phénomènes de sorption et de gonflement.
Les cales et feuillets de silicone présentent les concentrations en CO_2 et les gonflements volumiques les plus élevés (respectivement 5,3 à 11,4 mol.L^{-1} et 25 à 62%). Ce comportement peut s'expliquer par une grande mobilité des chaînes pour les élastomères (Dubois *et al.*, 2018). En plus d'être complètement amorphes, ces polymères contiennent des groupements «ether silylés» dans leur structure moléculaire ayant une bonne affinité avec le CO_2 favorisant sa sorption au sein du polymère.
La sorption de CO_2 dans les implants en PLA:PCL est également importante avec des concentrations en CO_2 variant entre 3,8 et 5,7 mol.L^{-1} et un gonflement volumique variant entre 32 et 54%. Ces valeurs s'expliquent d'une part par un faible degré de cristallinité de 15% ainsi que par une grande mobilité des chaînes polymériques dans la région amorphe et d'autre part par la présence de groupements carbonyles pouvant interagir avec le CO_2 (Kazarian *et al.,* 1996).
Bien qu'initialement amorphe et malgré la présence de groupements carbonyles dans sa structure, le PETG présentait une sorption et un gonflement plus faibles du CO_2. Cela pourrait s'expliquer par une moindre mobilité des chaînes polymériques.
Pour les mèches en PP, les sachets en PET/PE ainsi que pour le Tyvek® (PEHD), les phénomènes de sorption et de gonflement sont faibles. Ces résultats s'expliquent par un degré de cristallinité élevé pour les 3 polymères. Par ailleurs, ces polymères ne possèdent pas de groupements fonctionnels présentant une affinité chimique spécifique avec le CO_2 (Champeau *et al.*, 2014).

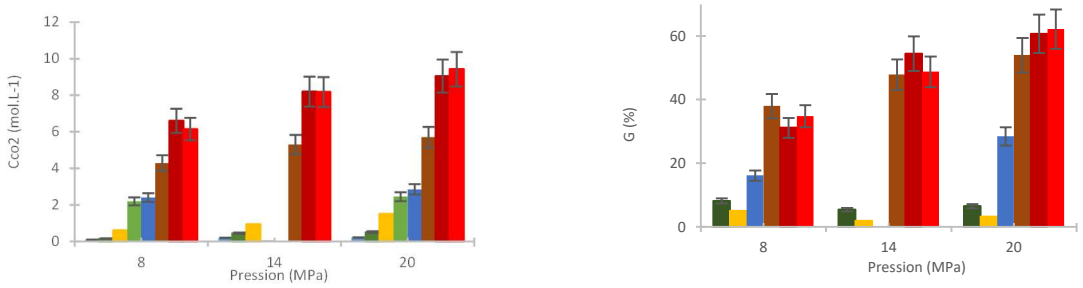

Figure 1. Concentration en CO_2 (C_{CO2}) et gonflement des polymères à 40 °C
■ Cale silicone, ■ feuillet silicone, ■ PLA:PCL, ■ PETG, ■ PET/PE , ■ PP, ■ Tyvek®

Conclusion

L'étude cinétique et thermodynamique de la sorption du CO_2 dans les polymères et le gonflement conséquents de ces derniers sont des lignes directrices importantes pour le traitement supercritique de ces matériaux. Ces phénomènes ont été étudiés sous pression pour plusieurs polymères utilisés dans les dispositifs médicaux et leurs emballages à l'aide de la spectroscopie FTIR *in situ*. Cette étude a mis en évidence l'importance de remplir simultanément deux critères pour favoriser la sorption du CO_2 et le gonflement du polymère, l'affinité chimique du polymère avec le CO_2 et la grande mobilité des chaînes polymériques.

Références bibliographiques

Dubois, J.; Grau, E.; Tassaing, T.; Dumon, M.; On the CO_2 sorption and swelling of elastomers by supercritical CO_2 as studied by in situ high pressure FTIR microscopy, J. Supercrit. Fluids, 2018, 131, 150-156.

Kazarian, S. G.; Vincent, M. F.; Bright, F. V.; Liotta, C. L.; Eckert, C. A.; Specific Intermolecular Interaction of Carbon Dioxide with Polymers, J. Am. Chem. Soc., 1996, 118(7), 1729–1736.

Champeau, M.; Thomassin, J.-M.; Jérôme, C.; Tassaing, T.; In situ FTIR micro-spectroscopy to investigate polymeric fibers under supercritical carbon dioxide: CO_2 sorption and swelling measurements, J. Supercrit. Fluids, 2014, 90, 44-52.