



MODIFICATION DE SURFACE DE POLY(HYDROXYBUTYRATE-*co*-HYDROXYVALERATE) PAR POLYMÉRISATION PAR PLASMA D'ALLYLAMINE

H. JAABA, A. MAS* et F. SCHUË*

Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34095
Montpellier Cedex 05, France

(Reçu le 2 Septembre 1996; version finale acceptée le 15 Octobre 1996)

Résumé—La polymérisation par plasma d'allylamine conduit à la formation d'un dépôt stable de forte mouillabilité $\Theta_{H_2O} = 13^\circ$ et d'énergie de surface $\gamma_s = 75.7 \text{ mN m}^{-1}$ sur des films P(HB-*co*-9%HV). Ce dépôt est constitué d'une première couche lisse recouverte d'amas circulaires de polymère dense lui donnant un aspect relativement rugueux. Ces caractéristiques sont inchangées même après plus d'un an de stockage à -20, 25 et 60°C. L'analyse ESCA et IRTF-ATR permet de déduire la composition du dépôt qui pourrait être éventuellement corrélée aux propriétés de biocompatibilité du P(HB-*co*-9%HV) non traité et traité.

Abstract—Allylamine plasma polymerization leads to a stable deposited film which has a great wettability, $\Theta_{H_2O} = 13^\circ$ and surface energy $\gamma_s = 75.7 \text{ mN m}^{-1}$ onto P(HB-*co*-9%HV) film surfaces. The deposited film is compounded with a smooth layer which is covered with clusters or dense polymer nuclei resulting to a relatively rough surface. These properties do not change even after more 1 year at -20, 25 and 60°C storage temperature. XPS analysis and FTIR-ATR permit to determine the composition of the deposited layer in order to attempt to correlate it with the non-treated and treated P(HB-*co*-9%HV) biocompatibility. © 1997 Elsevier Science Ltd

INTRODUCTION

La sélection d'un matériau synthétique destiné à être utilisé dans un milieu biologique impose deux contraintes: la compatibilité du solide avec son environnement et l'adéquation de ses propriétés mécaniques à une application précise [1].

En effet, le contact de la surface étrangère avec le milieu vivant ne doit pas provoquer de réponses hostiles dues en particulier à des réactions toxiques ou allergiques. De même, le biomatériau doit posséder un haut niveau de résistance à la compression, à la tension ou encore un haut degré de flexibilité en accord avec le domaine d'application visé [2].

La biocompatibilité est une propriété de surface contrairement à l'aspect mécanique qui est essentiellement une manifestation des caractéristiques de l'ensemble du solide. Un matériau polymère au contact du milieu vivant doit donc satisfaire ces deux exigences.

Parmi les paramètres physico-chimiques dont la détermination expérimentale est relativement aisée, l'énergie et la structure physique de la surface du matériau polymère sont fréquemment utilisés pour décrire son comportement au contact du milieu biologique. L'énergie de surface est directement reliée à la nature et au nombre de groupements polaires, elle rend compte de la mouillabilité et, par extension, de l'hydrophilie de la surface du matériau. La

structure physique atteste de l'homogénéité ou de la rugosité de la surface.

Les propriétés mécaniques du matériau sont aisément accessibles et sont étroitement dépendantes de la nature chimique des chaînes macromoléculaires et de l'état amorphe ou semi-cristallin du réseau macromoléculaire.

La mise au point de nouveaux matériaux possédant de bonnes propriétés de surface et de volume et adaptables aux différents milieux biologiques n'est pas aisée. Le concept qui prévaut depuis une vingtaine d'années est la modification de surface de matériaux possédant les propriétés mécaniques requises afin de les rendre biocompatibles.

La modification de surface par traitement par plasma de gaz sous faible pression est largement utilisée en particulier dans ce domaine [3]. Son principal avantage est la prévision des changements opérés à la surface alors que la structure interne reste intacte.

Parmi les polyhydroxycanoates, le poly(hydroxybutyrate-*co*-9% hydroxyvalérate) bactérien P(HB-*co*-9%HV) est connu pour ses propriétés de biocompatibilité [4].

Le présent travail décrit la modification de surface de P(HB-*co*-9%HV) obtenue par polymérisation par plasma du monomère allylamine qui conduit à un dépôt polymère. Le choix de l'allylamine est motivé par le désir d'obtenir un dépôt dont l'énergie de surface est supérieure à celle du copolymère initial. L'analyse du matériau traité devrait permettre

*À qui toute correspondance doit être adressée.

la détermination de la nature des groupements chimiques introduits ainsi que la texture de la surface. Les techniques utilisées sont la détermination de l'énergie de surface par la mesure des angles de contact, la spectrophotométrie IR, la microscopie électronique à balayage et la spectrométrie photoélectronique pour l'analyse chimique.

Les tests de culture de cellules à la surface du P(HB-co-9%HV) non traité, qui sont actuellement en cours, permettront prochainement de comparer l'incidence de la nature de la surface sur les propriétés de biocompatibilité.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

La partie expérimentale a déjà été décrite dans nos précédents articles [5].

Préparation des films

Le copolymère bactérien Poly(hydroxybutyrate-co-9%hydroxyvalérate) P(HB-co-9%HV) de masse molaire $M_w = 564,600$ est fourni par I.C.I. Il est utilisé après purification par dissolution dans le chloroforme (CHCl_3) et précipitation dans l'éther diéthylique. Le copolymère possède une réelle aptitude à former des films souples par coulée sur une plaque de verre d'une solution à 10% en poids dans CHCl_3 . Après évaporation du solvant, le décollage du film est facilement obtenu en faisant glisser une goutte d'eau sous son bord. L'épaisseur du film est ajustée à $40 \mu\text{m}$ en contrôlant les cales de la règle en aluminium qui sert à étaler le collodion. La face supérieure au contact de l'atmosphère est plus rugueuse que la face inférieure contre la plaque de verre. Celle-ci, plus lisse et brillante est toujours utilisée pour le traitement par plasma.

Traitement par plasma

Le réacteur en verre contient deux électrodes parallèles de 12 cm de diamètre et séparées de 3 cm. Il est couplé à un boîtier d'adaptation d'impédance et à un générateur RF 13,56 MHz. Les échantillons de films secs d'environ 9 cm^2 sont placés sur l'électrode inférieure, la pression est stabilisée à environ 3 Pa et les vapeurs d'allylamine (Merck) sont alors introduites jusqu'à la pression désirée 100 Pa. Après traitement le flux de vapeurs d'allylamine est poursuivi pendant 10 mn. La pression est ensuite ramenée à 3 Pa pendant 20 mn.

Spectrométrie Photoélectronique pour Analyse Chimique ESCA

L'appareil utilisé est de type Perkin-Elmer Electron Model 5400 (Université de Caroline du Nord, Chapel Hill, U.S.A.). La source RX Mg K_α utilisée opère à 15 eV et 300 W. Les énergies de liaison sont données par rapport au carbone saturé C1s à 285 eV.

Les angles de contact Θ (degrés) sont mesurés grâce à un appareil Kruss G1. Les énergies de surface (mN m^{-1}) sont déduites de la mesure de Θ avec l'eau et l' α -bromonaphtalène par la méthode d'Owens et Wendt. Le microscope électronique à balayage (MEB) utilisé est un Jeol F 6300 du Service de Microscopie Electronique de l'Université Montpellier II. Le spectrophotomètre IR à Transformée de Fourier (IRTF) de type Bruker utilisé en Réflexion Multiple Atténuée (ATR) est muni d'un cristal KRS-5 de dimensions $2 \times 2,5 \text{ cm}$.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

L'obtention d'un dépôt stable et de forte mouillabilité étant le but à atteindre, nous avons tenté d'optimiser les conditions de décharge par plasma en modifiant la pression, la durée et la puissance de traitement.

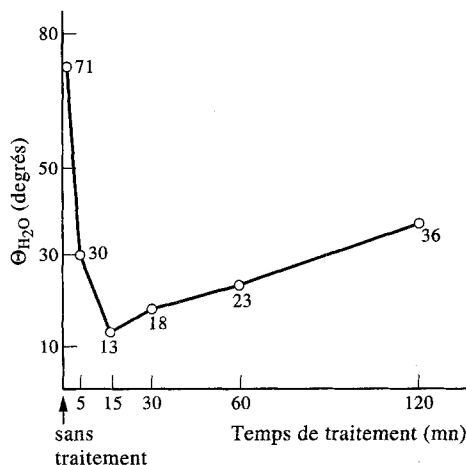


Fig. 1. Evolution de l'angle de contact $\Theta_{\text{H}_2\text{O}}$ des films P(HB-co-9%HV) traités par plasma d'allylamine (75 W, 100 Pa) pendant des durées différentes.

La décharge luminescente est facilement obtenue pour une pression de 100 Pa à l'intérieur du réacteur, elle est cependant insuffisamment homogène pour une puissance de 45 W. En effet, les angles de contact $\Theta_{\text{H}_2\text{O}}$ pour des temps de traitement compris entre 5 et 30 mn sont voisins de 44° avec un écart type important qui témoigne de l'inhomogénéité du traitement.

L'augmentation de la puissance à 75 W permet la création d'espèces activées en plus grand nombre et leur meilleure répartition au sein de la phase plasma. Les valeurs $\Theta_{\text{H}_2\text{O}}$ pour des traitements 75 W, 100 Pa mais de durée variable sont rassemblées Fig. 1. Elles montrent que la mouillabilité de la surface traitée passe par un maximum ($\Theta_{\text{H}_2\text{O}} = 13^\circ$) pour un temps de traitement de 15 mn.

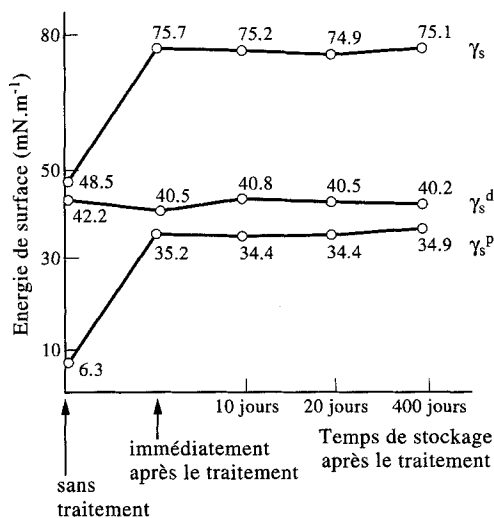


Fig. 2. Stabilité de l'énergie de surface γ_s ($\pm 1 \text{ mN m}^{-1}$) et de ses composantes dispersive γ_s^d et polaire γ_s^p en fonction du temps pour un film P(HB-co-9%HV) traité par plasma d'allylamine (75 W, 100 PA, 15 mn) et conservé à 25°C .

Tableau 1. Angles de contact Θ_{H_2O} en fonction du temps et de la température de stockage pour un film P(HB-co-9%HV) traité par plasma d'allylamine (75 W, 100 Pa, 15 mn)

Température de stockage (°C)	Sans traitement (°)	Angles de contact $\Theta_{H_2O} \pm 1^\circ$			
		10 mn après traitement	10 jours	20 jours	400 jours
-20	71	13	15	14	15
25	71	13	14	13	14
60	71	14	13	13	13

Les conditions opératoires (75 W, 100 Pa, 15 mn) qui permettent une polymérisation par plasma plus efficace ont été retenues dans la suite de notre travail.

Le dépôt obtenu possède une énergie de surface γ , de 75 mN m^{-1} nettement plus élevée que celle du copolymère. L'augmentation est essentiellement due à la composante polaire γ_p qui passe de 6,3 à $35,2 \text{ mN m}^{-1}$. Ces valeurs sont pratiquement constantes même après 400 jours de stockage à température ambiante (Fig. 2). La stabilité du dépôt est également vérifiée en fonction de la température de stockage puisque les mêmes valeurs Θ_{H_2O} sont obtenues à -20, 25 et 60°C (Tableau 1).

La caractérisation du dépôt par IRTF ATR a été réalisée pour des temps plus longs de traitement de 30

et 60 mn (Fig. 3) afin d'obtenir une épaisseur plus importante et éviter ou diminuer la pénétration du faisceau IR dans le copolymère support. Les spectres font apparaître des bandes caractéristiques dont l'intensité augmente en fonction du temps de traitement. La bande située à 2350 cm^{-1} est due à l'absorption de l'air atmosphérique liée à une mauvaise purge de l'appareil lors de l'enregistrement.

Les bandes principales sont situées à $\nu(\text{NH})$ 3360 cm^{-1} , vraisemblablement $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1630 cm^{-1} et $\nu(\text{C}=\text{O})$ $1690\text{--}1700 \text{ cm}^{-1}$ qui peut éventuellement être due à l'absorption $\nu(\text{OC}=\text{O})$ du copolymère sous-jacent. Afin d'écarter cette hypothèse, des films de poly(fluorure de vinylidène) (PVdF) ont été traités dans des conditions semblables. Le spectre IRTF-ATR du dépôt sur PVdF présenté sur la Fig. 4 montre une bande d'absorption également située à $1690\text{--}1700 \text{ cm}^{-1}$. Cette bande d'absorption appartient donc bien au dépôt par plasma.

Les photographies au microscope électronique permettent de visualiser la surface du film traité. Un dépôt sous-jacent homogène semble être recouvert irrégulièrement par des amas circulaires [Fig. 5(a)]. Cette structure différenciée pourrait être due à un mécanisme de dépôt en deux étapes. Des tensions superficielles exercées localement sur le film permettent d'évaluer l'épaisseur de dépôt à environ 150 à 200 nm [Fig. 5(b)].

La composition chimique de dépôt (Tableau 2) est déduite des spectres généraux ESCA (Fig. 6) et de la déconvolution des signaux. L'analyse du copolymère non traité montre la présence de carbone et d'oxygène dont les pourcentages atomiques AT% environ 70 et 30% respectivement sont en accord avec les précédentes analyses [5]. Le signal C1s est déconvolué en 4 courbes correspondant aux différents types de carbone mais leur rapport en fonction des différentes énergies de liaison (289,3, 288,4, 285,6 et 285 eV) n'est

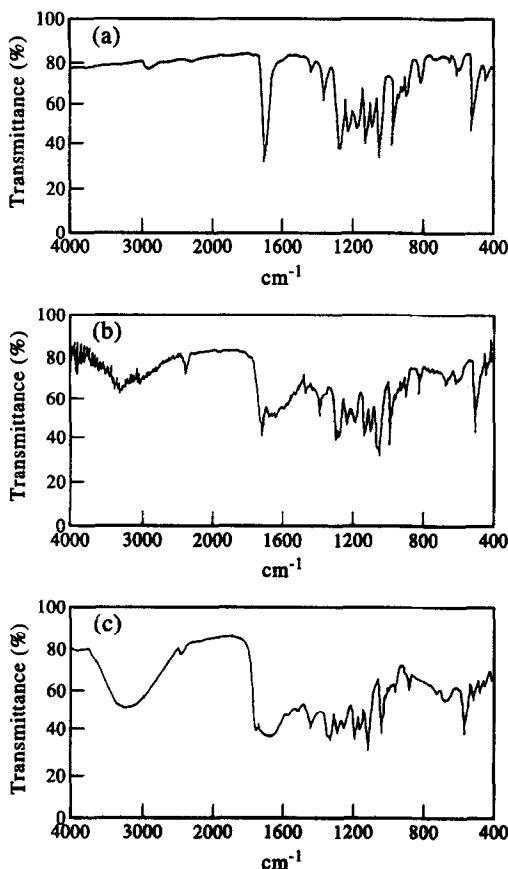


Fig. 3. Spectres IRTF-ATR de films P(HB-co-9%HV): (a) non traités; (b) traités par plasma d'allylamine (75 W, 100 Pa, 30 mn); (c) traités par plasma d'allylamine (75 W, 100 Pa, 60 mn).

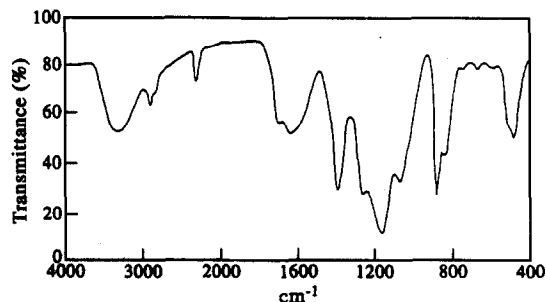


Fig. 4. Spectre IRTF-ATR de films de Poly(fluorure de vinylidène) traités par plasma d'allylamine (100 W, 40 Pa, 15 mn).

pas rigoureusement égal à 1:1:1:1 à cause des difficultés liées à la procédure de déconvolution.

Les atomes d'oxygène situés aux énergies de liaison les plus élevées (533,9 et 532,8 eV) représentent les deux types C—O et C=O approximativement dans le rapport 1:1 alors que la valeur 531,3 eV correspond à une contamination.

L'analyse ESCA de la couche déposée est très différente de celle du copolymère. Elle se caractérise par la présence d'un large signal situé à 399,9 eV

dû à l'azote dont le pourcentage atomique est 19,60% ainsi que par la diminution des pourcentages atomiques du carbone 62,74% et de l'oxygène 17,66%. Bien que le monomère allylamine ne possède pas d'atome d'oxygène, il est intéressant de noter la présence d'une forte proportion de cet élément. Ce fait n'est pas surprenant et a déjà été souvent signalé dans la littérature [6]. L'état des différents carbones du signal C1s a également changé. Les pourcentages atomiques de C=O du groupe ester à 289,3 eV et

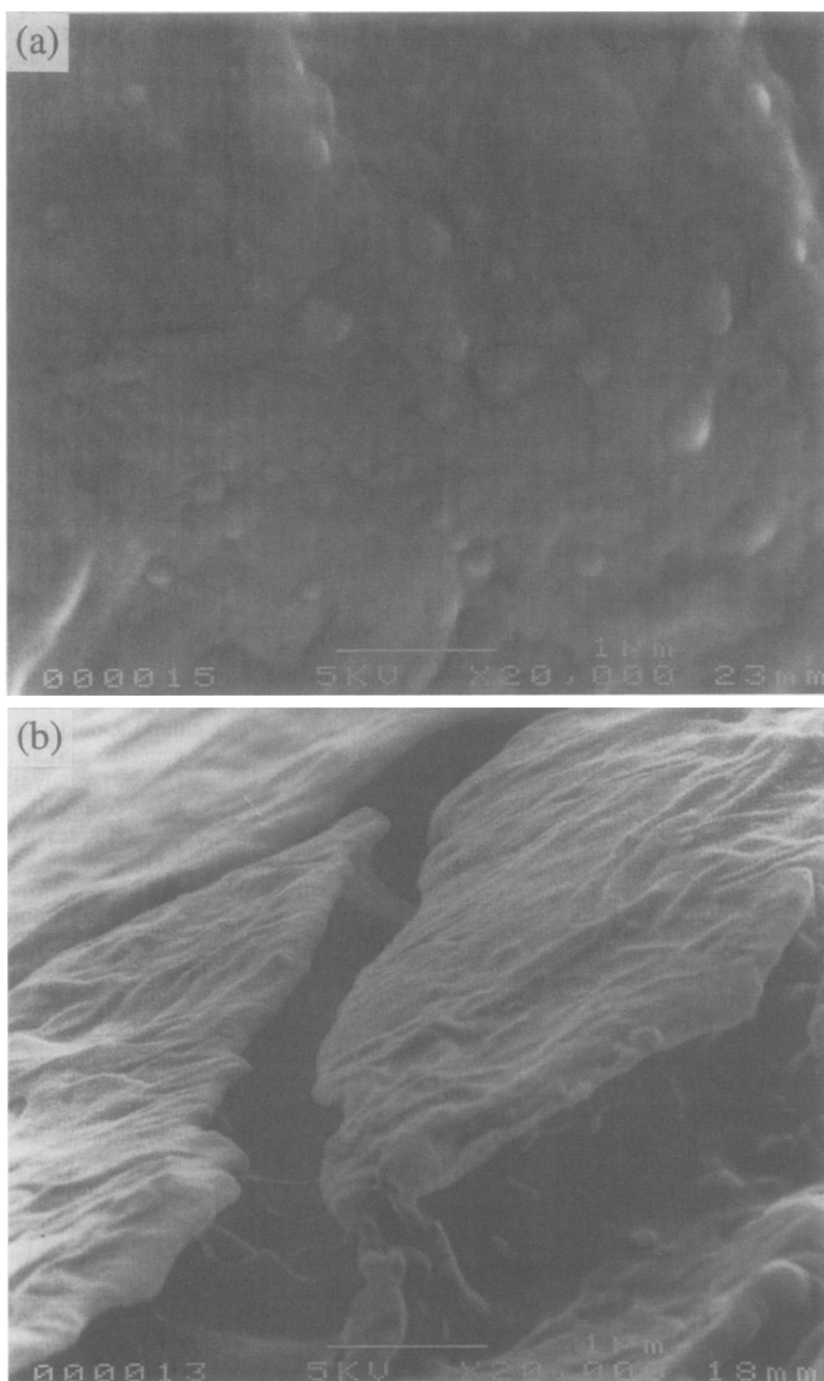


Fig. 5. Photographies au microscope électronique à balayage de films P(HB-co-9%HV) traités par plasma d'allylamine: (a) face traitée; (b) face traitée puis déchirée faisant apparaître l'épaisseur du dépôt.

Tableau 2. Analyse ESCA (angle 70°) de films P(HB-co-9%HV) non traités et traités par plasma d'allylamine (75 W, 100 Pa, 15 min). Prétraitement par plasma d'argon (25 W, 40 Pa, 5 min). 3% de pollution de surface constitués par des éléments autres que C, O, N ont été déduits

$$\left[\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_{91\%} \left[\text{O}-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_{9\%}$$

Energie de liaison (eV)	Echantillon non traité		Pourcentages atomiques AT% Echantillon traité			Groupes fonctionnels
	C1s	O1s	C1s	O1s	N1s	
289,3	14,60		2,60			C=O
288,4			13,08			(N) C=O, C=N
286,9	18,04		23,00			C-O, C-N
285,6	17,04		19,14			CH ₂
285	18,68		4,92			CH ₃
399,9					19,60	N(C=O), C=N, C-N
533,9		15,74		3,46		C-O
532,8		14,09		10,56		C=O
531,3		1,81		3,64		
	68,36%	31,64%	62,74%	17,66%	19,60%	

CH₃ à 285 eV sont très faibles alors qu'une nouvelle valeur d'énergie de liaison apparaît à 288,4 eV.

La déconvolution du signal O1s n'a pas permis de mettre en évidence une nouvelle courbe, cependant l'oxygène est incorporé préférentiellement sous forme de liaison C=O à 532,8 eV.

La précédente description des résultats montre clairement que la polymérisation par plasma d'allylamine conduit à une surface de composition chimique constante et bien définie qui permet de supposer l'existence d'une importante densification ou une réticulation du dépôt.

La polymérisation induite par plasma pendant les premières minutes de traitement conduit à la formation d'un premier dépôt homogène et lisse par

réaction des espèces activées du plasma avec les éléments de la couche superficielle du copolymère. Sa composition est intermédiaire entre celle du P(HB-co-9%HV) et celle du poly(allylamine) obtenu par plasma, cette dernière structure étant elle-même différente de celle obtenue par polymérisation classique. Lorsque le temps de traitement atteint environ une quinzaine de minutes, le dépôt hybride est recouvert par une couche obtenue uniquement par polymérisation de l'allylamine en phase plasma et caractérisée par la présence d'amas ou de noyaux de polymère dense qui donnent à la surface une plus grande rugosité.

La formation de groupes polaires oxygénés et azotés explique la forte mouillabilité de la surface. La présence d'oxygène ne peut être expliquée que par une réaction des groupes polaires instables ou des espèces encore activées avec l'oxygène atmosphérique qui diffuserait à l'intérieur du dépôt au moment de la remise à la pression atmosphérique de réacteur. En effet, la quantité d'oxygène atmosphérique présent dans le réacteur avant le traitement est négligeable pour une pression de l'ordre de 1 à 3 Pa et ne permet pas de justifier le pourcentage d'oxygène obtenu 17,66%. De plus, l'analyse ESCA d'une lamelle de verre recouverte d'aluminium traitée dans les mêmes conditions conduit aux pourcentages atomiques C 65,26%, N 17,22% et O 16,50% voisins de ceux obtenus dans le cas du copolymère. La participation au mécanisme de polymérisation des groupements oxygénés du P(HB-co-9%HV) qui seraient dégradés puis volatilisés pendant le traitement est donc exclue.

Une analyse ESCA plus détaillée [7] à partir de l'évolution des rapports des éléments montre que l'oxygène et l'azote sont préférentiellement incorporés sous forme de liaisons imine et amide.

En effet, l'énergie de liaison 288,4 eV peut être reliée aux groupes fonctionnels C=N et (N)C=O (Tableau 2) par une étude comparative des données de la littérature [7]. Sur le spectre IR, la large bande d'absorption située à 1630 cm⁻¹ correspond à ν(C=N) alors que l'épaule située à 1690-1700 cm⁻¹ peut être prudemment attribué au groupement amide ν[(N)C=O] car cette absorption est plus fréquemment rencontrée à des valeurs

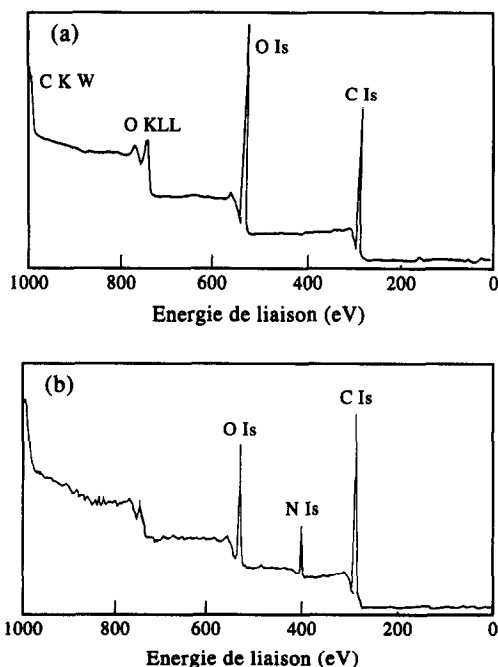
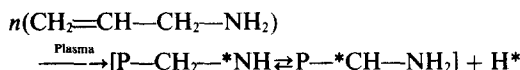


Fig. 6. Spectres généraux ESCA de films P(HB-co-9%HV): (a) non traités; (b) traités par plasma d'allylamine (75 W, 100 Pa, 15 mn).

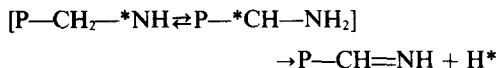
légèrement plus faibles dans le cas d'échantillons solides [8]. Cet épaulement peut également être attribué à un groupement ester (O)C=O dont l'environnement saturé serait semblable à celui du copolymère de référence. L'énergie de liaison 289,3 eV de faible pourcentage atomique 2,60% correspondrait alors à cette dernière structure (O)C=O.

La polymérisation par plasma se faisant après rupture de certaines liaisons de l'allylamine et recombinaison des espèces formées, il est difficile de proposer un mécanisme rigoureux de formation préférentielle des fonctions imine et amide. Une possibilité de formation faisant intervenir des radicaux libres [9] est schématisée par la suite de réactions 1 à 4 dans lesquelles le symbole P désigne la chaîne macromoléculaire du polymère déposé.

Réaction 1



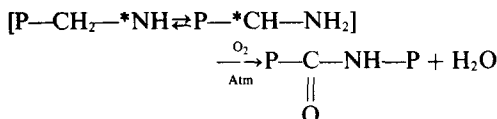
Réaction 2



Réaction 3



Réaction 4



Les radicaux formés [réaction (1)] évolueraient d'un site énergétiquement privilégié à un autre tout au long de la chaîne et auraient une longue durée de vie. Une partie d'entre eux conduirait à la formation de groupements de type imine [réaction (2)], les radicaux résiduels réagiraient alors avec l'oxygène atmosphérique [réaction (4)] lors de l'ouverture du réacteur en provoquant la densification ou même la réticulation de dépôt.

CONCLUSION

La polymérisation par plasma d'allylamine dans les conditions 75 W, 100 Pa, 15 mn permet de déposer à

la surface du P(HB-co-9%HB) un film mince d'une épaisseur de 150 à 200 nm.

La stabilité de sa mouillabilité ($\Theta_{\text{H}_2\text{O}} = 13^\circ$) et de son énergie de surface $\gamma_s = 75,7 \text{ mN m}^{-1}$ en fonction du temps permettent de conclure que la nouvelle surface formée est particulièrement dense ou même réticulée. Sa relative rugosité est d'autre part mise en évidence par la microscopie électronique à balayage.

La composition chimique C 62,74%, N 19,60%, O 17,60% déduite des analyses ESCA montre l'incorporation d'azote mais également d'oxygène qui provient de la réaction, après le traitement, des espèces activées résiduelles avec l'oxygène atmosphérique. Les groupements imine et amide sont formés majoritairement et sont mis en évidence en ESCA à la valeur C1s 288,4 eV (C=N et (N)C=O) et en IRTF-ATR à $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1630 cm^{-1} et vraisemblablement $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1690–1700 cm^{-1} .

Remerciements—Les auteurs remercient A. M. Bellu, C. Kassis, R. Linton et J. M. Desimone pour l'enregistrement et l'interprétation des spectres ESCA (Department of Chemistry, Venable and Kenam Laboratories, University of North Carolina at Chapel Hill, USA) ainsi que la communauté européenne pour son aide financière (contrat Brite EuRam BRE 2 CT 920205).

REFERENCES

1. Yasuda, H. et Gazicki, M., *Biomaterials*, 1982, **3**, 68.
2. Ruckenstein, E. et Gourisankar, S. V., *Biomaterials*, 1986, **7**, 403.
3. Haque, Y. et Ratner, B. D., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1986, **32**, 4369.
4. Anderson, A. J. et Dawes, E. A., *Microbio. Rev.*, 1990, **54**, 450.
5. Mas, A., Jaaba, H., Schué, F., Belu, A. M., Kassis, C., Linton, R. W. et Desimone, J. M., *Eur. Polym. J.*, 1997, **33**, 331.
6. Yasuda, H., *Plasma Polymerization*. Academic Press, New York, 1985.
7. Mas, A., Jaaba, H., Schué, F., Belu, A. M., Kassis, C., Linton, R. W. et Desimone, J. M., *Macromol. Chem. Phys.*, à paraître, 1997.
8. Silverstein, R. M., Bassler, G. C. et Morrill, T. C., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 3rd edn. Wiley, New York, 1974.
9. Krishnamurthy, V., Kamel, J. L. et Wein, Y., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn.*, 1989, **27**, 1211.