

Traitement plasma et caractérisations de surface des silicones

J. VIARD – Coating Plasma Industrie – ZAC St Charles – lot 103 – 13710 FUYEAU
Tél : 04 42 53 83 20 - Fax : 04 42 53 83 29 - Email : cpi@cpi-plasma.com

Les silicones sont des polymères très utilisés comme biomatériaux. Toutefois pour certaines applications (implants intraoculaires, lentilles de contact) ces propriétés ne sont pas suffisantes et il est nécessaire de modifier la surface du silicone. Les traitements ont en général pour but de modifier l'énergie de surface soit en l'augmentant pour permettre un greffage ultérieur, soit en la diminuant pour empêcher l'adhérence.

Le traitement par plasma "froid" (PECVD), est une alternative au traitement par voie chimique. Il consiste à mettre des échantillons sous vide, à introduire un mélange gazeux et à activer les molécules de gaz par l'application d'un champ électrique créant ainsi un plasma. Les molécules activées vont interagir avec la surface du substrat et former des liaisons chimiques créant ainsi une nouvelle surface avec des propriétés entièrement différentes. La nature des gaz joue un rôle important dans les propriétés obtenues. Ainsi pour rendre la surface hydrophile on utilisera des gaz neutres ou des vapeurs de monomères pour créer des sites hydrophiles (SiOH, COOH,...), alors que pour la rendre hydrophobe on utilisera plutôt des gaz fluorés.

Les silicones présentent deux inconvénients pour les applications biomédicales :

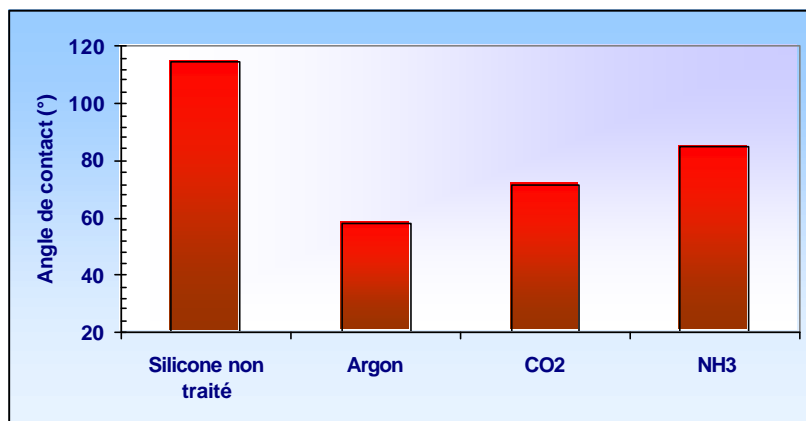
- Il est trop hydrophobe d'où un greffage difficile de molécules telles que l'héparine.
- Il a une force d'adhésion trop importante d'où un accrochage de molécules indésirables lors de son implantation dans le corps humain

Les traitements par plasma froid peuvent résoudre ces problèmes.

• Rendre la surface active

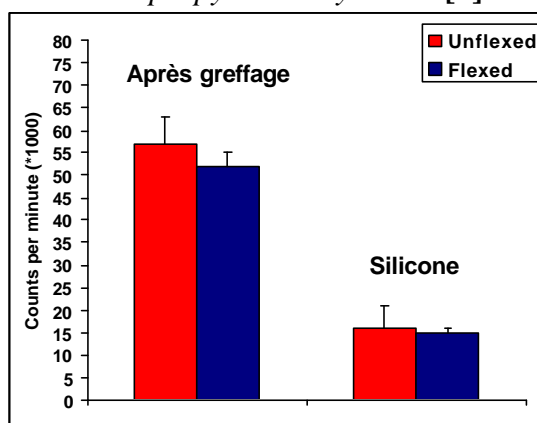
Les premiers plasma utilisés ont été les traitements par gaz simples (Ar, He, O₂, CO₂, N₂, NH₃,...). Ces traitements permettent de créer en surface des sites hydrophiles. Les gaz neutres et les gaz oxygénés auront tendance à enlever le carbone du silicone et à créer une fine couche de type SiO₂. Les plasmas à base d'azote créeront des sites amines ou imines. L'inconvénient de ces traitements est qu'ils ne sont pas permanents. En effet la liaison Si-O-Si est une liaison pouvant se réorienter très facilement et le polymère aura tendance à minimiser son énergie de surface. Ce qui veut dire qu'au bout d'un certain temps l'effet hydrophile aura disparu. Dans le cas des gaz neutres la fine pellicule de silice créée en surface aurait pu permettre de conserver les sites d'accroches. Mais cette couche est relativement fragile et a tendance à se fissurer permettant le passage des oligomères de silicone.

Figure 1 : Mesure de l'angle de contact à l'eau après plasma de différents gaz simples



Malgré ces inconvénients le plasma de gaz simple reste une voie privilégiée pour initier le greffage de molécules. En générale de l'argon est utilisé comme gaz de traitement. Plusieurs études ont montré les plasma d'argon créaient le plus de sites de type peroxyde en surface. Après le plasma, les échantillons sont mis en présence de la molécule à greffer soit sous forme vapeur, soit en trempant les échantillons. La Figure 2 présente les résultats obtenus par greffage de 3-aminopropyltriéthoxysilane après un plasma avec de la vapeur d'eau. Les échantillons ont été trempé dans une solution de ^{35}S -cysteine et plongés dans un milieu de culture cellulaire durant 48h tout en étant étiré. La présence d'amines en surface est détectée par la proportion de ^{35}S -cysteine détectée.

Figure 2 : Proportion d'amines en surface après plasma H_2O et greffage de 3-aminopropyltriéthoxysilane. [1]



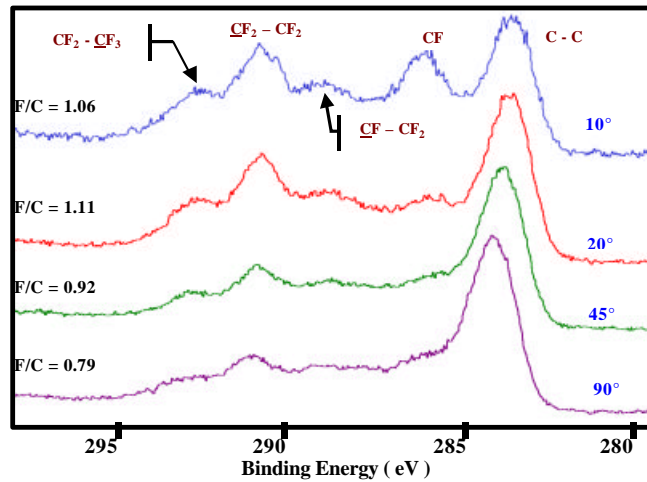
La troisième voie pour greffer des sites hydrophiles en surface est de faire un plasma directement avec les molécules à greffer sous forme vapeur. On obtient ainsi une couche qui conserve ne partie les fonctions chimiques de la molécule de départ.

Les précurseurs les plus utilisés sont l'allylamine et l'acide acrylique. Il a été montré qu'un plasma avec un mélange des deux molécules conduisait à un silicone une biocompatibilité comparable à celle d'une culture de tissus classique sur polystyrène.

- **Diminuer la force d'adhésion**

Bien que la surface du silicone soit hydrophobe, il présente une force d'adhésion importante. Une voie privilégiée pour réduire cette force d'adhésion est d'effectuer un plasma fluoré. Un tel plasma dépose en surface une fine couche fluorée ainsi que le montre la Figure 3.

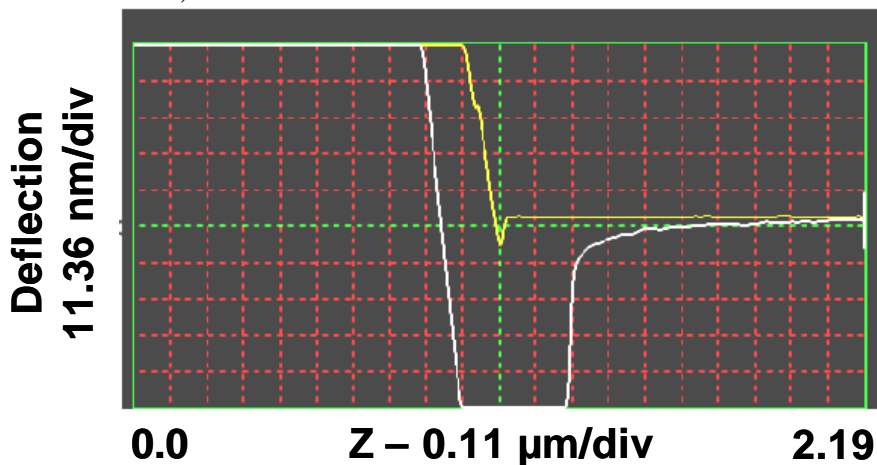
Figure 3 : Analyse XPS de la fluoration par plasma de la surface d'un implant en silicone
Profondeur analysée à 90° » 7 nm - profondeur analysée à 10° » 1.5 nm



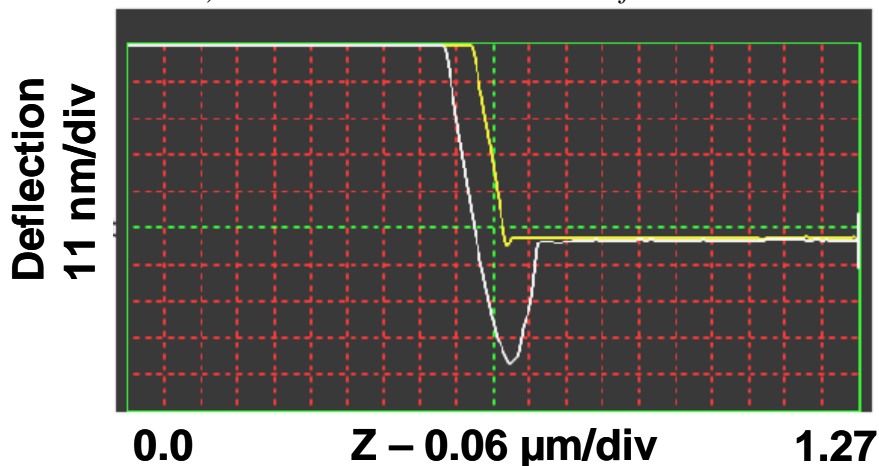
On peut voir qu'en surface le rapport F/C est plus important, ce qui traduit bien la présence de fluor en extrême surface. Pour obtenir une telle couche différents gaz peuvent être utilisés tels que CF_4 pour une fluoration de surface ou CHF_3 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$, C_4F_8 ,... pour obtenir une couche fluorée. Le rapport F/C obtenu est en général compris entre 0,7 et 1,8. La mesure de la force d'adhésion par AFM est montrée sur la Figure 4.

Figure 4 : Mesure de la force d'adhésion par Microscopie à Force Atomique

a) Force d'adhésion sur silicone non traité



b) Force d'adhésion sur silicone fluoré



L'échantillon est rapproché de la pointe AFM supportée par un cantilever (courbe en jaune). Lorsque la pointe entre en contact de la surface le cantilever supportant la pointe est défléchi vers le haut tant que l'échantillon continue à monter. Quand l'échantillon redescend la pointe suit la descente (courbe en blanc), mais alors que l'échantillon dépasse le point de contact la pointe continue à suivre le mouvement et plus elle descend plus la force d'adhésion est importante. On constate sur la Figure 4 que sur le silicone non traité la pointe reste collée à l'échantillon beaucoup plus longtemps que sur le silicone fluoré traduisant ainsi la diminution de la force d'adhésion du silicone fluoré.

Il existe également une autre possibilité pour diminuer la force d'adhésion du silicone par plasma. On va d'abord traiter le silicone par un plasma de gaz simple pour ensuite greffer une molécule qui cette fois ne permettra pas l'attachement de molécules présentes dans le corps humain. Ainsi un plasma Argon suivi par greffage de pMPC (Poly(2-méthacryloyloxyéthyl phosphorylcholine phospholipide) permet de supprimer l'attachement des cellules épithéliales et donc offre une bonne compatibilité avec les milieux sanguins.

La technique de traitement par plasma "froid" constitue donc une alternative tout à fait intéressante pour la modification des propriétés de surface du silicone. Sur le silicone, cette technique permet d'obtenir aussi bien une surface plus réactive qu'une surface plus inerte simplement en changeant la nature des gaz utilisés et les conditions de traitement.

[1] *Polymeric Materials : Science Engineering* 2001, 85, 403-404 – *Biomaterials* 23, (2002), 3159-3168.