

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE	3
1.1 Problématique clinique	3
1.2 Revêtements polymérisés par plasma	5
1.2.1 Qu'est-ce qu'un plasma	5
1.2.2 Polymérisation plasma	7
1.2.3 Polymères plasma développés par l'équipe	8
1.2.3.1 Paramètres de dépôt	8
1.2.3.2 Adhésion et croissance cellulaire sur les revêtements LP	9
1.3 Caractérisation de l'adhésion	11
1.3.1 Théories de l'adhésion	11
1.3.2 Méthodes de mesure de l'adhésion	14
1.4 Amélioration de l'adhésion	19
1.4.1 Le nettoyage et la préparation des échantillons	19
1.4.2 Le prétraitement plasma	20
1.5 Objectifs de recherche	29
CHAPITRE 2 MATERIEL ET MÉTHODES	31
2.1 Préparation des revêtements LP	31
2.1.1 Substrats utilisés et préparation des échantillons	31
2.1.2 Système de polymérisation plasma	31
2.1.3 Mesure de l'épaisseur du LP par ellipsométrie	33
2.2 Prétraitement du PTFE par plasma	34
2.3 Caractérisation de l'adhésion des revêtements LP par test de pelage	34
2.3.1 Test de pelage	34
2.3.2 Coloration à la fuchsine acide et caractérisation par microscopie optique	35
2.3.3 Mesure de la force du test de pelage (Peeling test Strength)	38
2.4 Techniques de caractérisation des surfaces	39
2.4.1 Caractérisation de l'énergie de surface par goniométrie d'angle de contact	39
2.4.2 Mesure de la rugosité par profilométrie	40
2.4.3 Spectroscopie photoélectronique X (XPS)	41
2.4.4 Dérivatisation chimique	42
2.4.5 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR-ATR)	43
2.4.6 Culture cellulaire sur les revêtements LP	44
CHAPITRE 3 RÉSULTATS	47
3.1 Caractérisation de l'adhésion	47
3.2 Amélioration de l'adhésion en milieu sec	49

3.2.1	Effet de la puissance du générateur RF	49
3.2.2	Effet de la pression et du temps de prétraitement	50
3.3	Adhésion du LP en milieu aqueux	51
3.4	Mesure de la force du test de pelage	52
3.5	Effet du prétraitement plasma sur la surface du PTFE	55
3.5.1	Composition chimique de la surface	55
3.5.2	Énergie de surface	56
3.5.3	Rugosité de surface	57
3.6	Analyse XPS du revêtement LP en milieu sec et aqueux	58
3.6.1	La sélectivité des amines primaires $[NH_2]/[N]$	59
3.6.2	La concentration des amines primaires et de l'oxygène	60
3.6.3	La concentration du fluor	61
3.7	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	62
3.8	Croissance cellulaire des VSMC sur LP déposé sur PTFE prétraité	63
CHAPITRE 4 DISCUSSION GÉNÉRALE, LIMITES ET PERSPECTIVES		65
4.1	Discussion générale	65
4.1.1	Adhésion du LP en milieu sec	65
4.1.2	Effet du prétraitement de la surface du PTFE	66
4.1.2.1	Nature du gaz utilisé	66
4.1.2.2	Effet de la puissance et de la pression lors du prétraitement	67
4.1.3	Adhésion du LP en milieu humide	69
4.1.3.1	Adhésion du LP sur PET	69
4.1.3.2	Adhésion du LP sur le PTFE optimisé	71
4.1.4	Évolution de la composition chimique du LP en milieu hydraté	71
4.1.4.1	Sélectivité des amines primaires $[NH_2]/[N]$	71
4.1.4.2	Diffusion vers la surface des atomes de fluor	73
4.2	Limites et perspectives	74
CONCLUSION		77
ANNEXE I	PROTOCOLE DU TEST DE PELAGE AVEC QUADRILLAGE	79
ANNEXE II	COLORATION À LA FUCHSINE ACIDE DES REVÊTEMENTS LPPEN	83
ANNEXE III	DÉRIVATISATION CHIMIQUE	85
LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES		87

LISTE DES FIGURES

	Page	
Figure 1.1	Traitements chirurgicaux des AAA: à gauche, chirurgie classique; à droite: endoprothèse couverte implanté sur un AAA (Copyright © Society for Vascular Surgery®, http://www.vascularweb.org)	3
Figure 1.2	Délamination et fissuration d'un revêtement polymérique sur un stent recouvert (Gallino, 2010).....	5
Figure 1.3	Illustration schématique de la génération d'espèces réactives dans un plasma et leurs interactions avec le substrat : radicaux (R), espèces excitées (*), photons (hv), fragments de molécules (CM), neutres rapides (FN) (Martin, 2010)	6
Figure 1.4	Évolution de l'épaisseur du revêtement LP après immersion dans deux solvants aqueux (R= [NH ₃ / [C ₂ H ₄]]) (Ruiz et al., 2010).....	9
Figure 1.5	Adhésion des VSMC après 4 heures sur le PCP (plaque de culture en polystyrène), le PET et le PTFE contrôle et revêtues de PPE:N (Lerouge et al., 2007).....	10
Figure 1.6	a) Schéma de principe du scratch test. b) graphique du scratch test de deux échantillons de Si- couvert de DLC (tiré du site web PVD coatings. http://www.pvd-coatings.co.uk)	15
Figure 1.7	Schéma de principe du pull-off test (tiré du site web: http://www.dfdinstruments.co.uk/topics/Study5-ASTM-D4541.htm)	16
Figure 1.8	Illustration de différents types de test de pelage (Packham, 2005).....	17
Figure 1.9	Classification des résultats du test de pelage selon la norme ASTM F1842 (American Society for Testing and Materials, 2009)	18
Figure 1.10	Couche de contamination de la surface d'un polymère (inspirée de (Aufray, 2005))	20
Figure 1.11	Interactions plasma-polymère dans un traitement de surface des polymères : 1, étape d'activation; 2, réaction avec les gaz inertes et/ou fonctionnalisation (dépendamment du gaz plasma utilisé); 3, formation de fragments de faible poids moléculaire (LMWF) et de fragments oxydés de faible poids moléculaire (LMWOF) ; 4, élimination des LMWOF (Arefi-Khonsari et Tatoulian, 2008).....	21

Figure 1.12	Dépendance des ratios [O]/[C] et [F]/[C] et la force d'adhésion de l'assemblage Cu/PTFE en fonction de la puissance de prétraitement plasma H ₂ du PTFE (Yang, Kang et Neoh, 2001)	23
Figure 1.13	Représentation schématique du comportement en solution aqueuse d'un polymère déposé par plasma basse pression en fonction de la puissance de la décharge utilisée (Gallino, 2010; Zhang, 2003)	26
Figure 1.14	Travail d'adhésion entre une pointe en PDMS et le PDA/époxy mesuré par micro-indentation dans l'air et dans l'eau (Zhang et al., 2013).....	27
Figure 1.15	Propagation de la délamination en « cordon de téléphone » avec l'introduction de l'eau à l'interface cuivre/silicone (Waters, 2005).....	28
Figure 2.1	Schéma du réacteur plasma utilisé (Ruiz <i>et al.</i> , 2010).....	32
Figure 2.2	Schéma de fonctionnement de base d'un ellipsomètre à polarisateur tournant (Borella, 2006).....	33
Figure 2.3	Schéma du test de pelage à 180°	35
Figure 2.4	Photo du PTFE-LP (x1.6) : a) avant pelage; b) après pelage; c) image seuillée après pelage (un taux de délamination d'environ 56% a été calculé à l'aide du logiciel GIMP).....	37
Figure 2.5	Photo de l'appareil de traction 3M90 avec un échantillon placé à 180° par rapport au sens de la traction.....	38
Figure 2.6	Mouillage partiel d'un matériau (Ngueho Yemele, 2008).....	39
Figure 2.7	Profile de rugosité type d'une surface selon la norme ISO 4287 (tirée du site web : http://www.ac-creteil.fr/lycees/94/ebranlycreteil/cours/techno/html/rugosite00.htm)	41
Figure 2.8	Réaction du TFBA avec les groupements d'amines primaires (Girard-Lauriault, 2009)	42
Figure 2.9	Réflexions totales internes du faisceau en spectroscopie FTIR-ATR (Girard-Lauriault, 2009)	43
Figure 2.10	Design de la plaque de culture utilisée pour le test d'adhésion et croissance des CML.....	44
Figure 3.1	Taux de délamination des PET-LP et PTFE-LP à l'état sec après test de pelage (n=3).....	47

Figure 3.2	Taux de délamination du PTFE-LP à différents temps de dépôt (n=3).....	48
Figure 3.3	Pourcentage de délamination du revêtement LP en fonction de la puissance appliquée lors du prétraitement, pour une durée de 45s pour le prétraitement par plasma NH ₃ et de 120s pour le prétraitement par plasma N ₂ (n=3).....	49
Figure 3.4	Effet de la pression et du temps de prétraitement sur le taux de délamination du PPTFE-LP (n=3)	51
Figure 3.5	Évolution du taux de délamination du LP des différentes surfaces en fonction du temps d'immersion en eau déionisée (n=3)	52
Figure 3.6	Force moyenne mesurée lors du test de pelage et taux de délamination correspondant du revêtement LP déposé sur PET et PTFE traité et non traité en milieu sec (n=3)	53
Figure 3.7	Force moyenne mesurée lors du test de pelage et taux de délamination correspondant du revêtement LP déposé sur PET et PTFE traité et non traité en milieu aqueux (n=3)	53
Figure 3.8	Force moyenne mesurée lors du test de pelage du PTFE traité et non traité	54
Figure 3.9	Variation des rapports F/C et N/C du PTFE en fonction du temps de traitement et de la puissance appliquée.....	55
Figure 3.10	Énergie de surface et angle de contact avec l'eau du PET et du PTFE avec et sans prétraitement	56
Figure 3.11	Rugosité moyenne du PTFE avec et sans prétraitement (n=3)	57
Figure 3.12	Variation du rapport [NH ₂]/ [N] en fonction de la période d'immersion dans l'eau déionisée (n=3).....	59
Figure 3.13	Variation du pourcentage atomique des amines primaires et de l'oxygène en fonction de la période d'immersion dans l'eau déionisée (n=3)	60
Figure 3.14	Variation du taux du Fluor détecté par XPS en fonction de la période d'immersion dans l'eau déionisée (n=3).....	61
Figure 3.15	Spectre FTIR-ATR du revêtement LP déposé sur PTFE en milieu sec et après immersion de 24h en eau déionisée	62

Figure 3.16	Adhésion à 24h et croissance jusqu'à 6 jours des VSMC sur différents supports, déterminée par Alamar Blue (n=4 reproduit 2 fois)	63
Figure 4.1	Structure chimique du: a) PTFE; b) PET	66
Figure 4.2	Changement relatif de la dureté du BOPP (ΔH) après un traitement par VUV/ NH_3 en fonction de la densité d'énergie (Truica-Marasescu <i>et al.</i> , 2005)	68
Figure 4.3	Modèle de la région interfaciale créée suite au dépôt d'une couche mince par PECVD sur un substrat polymérique prétraité (inspirée de (Dahl, 1999))	69
Figure 4.4	Délaminations induites par la pointe d'indentation et la propagation de l'eau dans un film DLC déposé sur silicium (Waters, 2005)	70
Figure 4.5	Spectres infrarouges en mode réflexion/absorption de trois revêtements riches en amines primaires avant (—) immersion et après immersion dans l'eau Milli-Q (---) ou dans un tampon phosphate salin-PBS (—) : a). UV-PE :N (R=0.75, T= 750nm); b) L-PPE :N (R=0.75, T=600nm); c)L-PPE :N (R=1, T=600nm) (Ruiz <i>et al.</i> , 2010)	72

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

AAA	Anévrisme de l'aorte abdominale
EC	Endoprothèse couverte
EVAR	Endovascular Aneurysm Repair (reparation endovasculaire)
L-PPE:N	Low-pressure – Plasma Polymerized Ethylene : Nitrogen-rich (LP) <i>(Polymère plasma d'éthylène riche en azote déposé à basse pression)</i>
PP	polymère plasma
PECVD	Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition <i>(Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma)</i>
VUV	Vaccum Ultraviolet (ultraviolet lointains)
SCCM	Standard cubic centimeter per minute (<i>centimètre cube standardisé/minute</i>)
PET	Poly(éthylenetéréphthalate)
PTFE	Poly(tétrafluoroéthylène)
ASTM	American Society of Testing and Materials (Société américaine des essais et des matériaux)
PPTFE	Poly(tétrafluoroéthylène) prétraité par plasma
MEB	Microscopie électronique à balayage
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy (Spectroscopie des photoélectrons X)
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy (Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier)
[X] at.%	Concentration atomique de l'élément ou le groupement chimique X
γs	Energie libre de surface
Ra	Rugosité moyenne
CML	Cellules musculaires lisses vasculaires (Vascular Smooth Muscle Cells, VSMC)

INTRODUCTION

Les polymères sont très utilisés dans le domaine médical car ce sont des matériaux flexibles, de faible poids, non corrosifs et bon marché. Toutefois, leurs propriétés de surface sont souvent inadéquates en termes d'hydrophobicité, d'inertie chimique et de biocompatibilité (Hegemann, Brunner et Oehr, 2003). Une modification sélective des propriétés de surface d'un biomatériau sans toucher à ses propriétés de volume s'avère souvent essentielle pour augmenter sa performance et provoquer la réponse cellulaire désirée. En particulier, il a été montré que l'ajout de groupement fonctionnels de type amines primaires (NH_2) favorise l'adhésion et la croissance cellulaire à la surface des polymères (Lerouge *et al.*, 2007).

Le revêtement de surface par déposition de couches minces à l'aide d'un système de polymérisation plasma est une solution pratique et versatile pour plusieurs raisons : des revêtements sur mesure peuvent être fabriquées pour différentes applications en contrôlant les paramètres intrinsèques et extrinsèques du système de décharge (Yasuda, 1985). De plus, ils peuvent être créées sur n'importe quel type de surface et les polymères plasma tendent à vieillir plus lentement que les surfaces simplement fonctionnalisées.

Ces dernières années, des revêtements organiques riches en azote synthétisés à partir d'un mélange d'ammoniac et d'éthylène appelés L-PPE:N (ou ci-après LP) et déposés par plasma basse pression, ont ainsi été créés pour des applications biomédicales. On cherche notamment à les utiliser pour favoriser la guérison autour des endoprothèses couvertes (EC) utilisées dans le traitement des anévrismes de l'aorte abdominale (AAA). Il a ainsi été montré que ces revêtements permettaient d'améliorer l'adhésion cellulaire sur les polymères (polyéthylène téréphthalate (PET) et poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE)) utilisés dans la fabrication des EC (Lerouge *et al.*, 2007) et de fixer de façon covalente des biomolécules actives favorisant la guérison (Charbonneau *et al.*, 2012).

Bien que ces résultats soient prometteurs, pour des applications médicales réelles, il est essentiel de s'assurer non seulement d'une bonne biocompatibilité mais aussi de la stabilité

de ces revêtements. En particulier, l'adhésion des revêtements à leur substrat en milieu sec et humide est un critère très important, particulièrement pour les applications endovasculaires comme celle visée, où les EC sont déployées par voie de cathéter et immergées pour plusieurs années dans le milieu physiologique. Or, on connaît les limites des polymères, du PTFE en particulier, en termes d'adhésion. C'est pourquoi un prétraitement de la surface des biomatériaux avant le dépôt des couches minces est souvent nécessaire pour conditionner la surface.

Encore une fois, le plasma se positionne comme une alternative écologique, appréciable et versatile avec un choix judicieux des paramètres de prétraitement, comparativement aux traitements chimiques par des solvants ou des acides forts, qui deviennent de plus en plus inacceptables vu leur impact sur l'environnement et sur la santé (Liston, 1994).

L'objectif de ce mémoire s'inscrit dans cette vision. Ainsi, l'adhésion en milieu sec et humide des revêtements déposés sur PET et PTFE a été caractérisée par test de pelage selon des normes standards. La surface du PTFE a été prétraitée pour améliorer son adhésion au revêtement LP et une analyse XPS a été réalisée pour comparer sa teneur en amines primaires par rapport aux autres LP déposés sur des surfaces non traitées.

La première partie de ce rapport est consacrée à la revue de littérature où seront présentés la question de recherche, un survol rapide sur la physique du plasma et les travaux antérieurs ; enfin, les techniques de caractérisation de l'adhésion et les actions requises pour son amélioration seront exposées. Le deuxième chapitre présentera le matériel et les méthodes retenus pour atteindre nos objectifs et sera suivi par une compilation des résultats obtenus commentés et analysés brièvement dans le troisième chapitre. La discussion des résultats de mesures d'adhésion en fonction des paramètres de prétraitement et l'évolution de la composition chimique ainsi que les limites et perspectives de ce projet seront exposés au quatrième chapitre, suivi d'une conclusion résumant les moyens mis en œuvre et la concordance entre les résultats obtenus et les objectifs fixés.

CHAPITRE 1

REVUE DE LITTÉRATURE

1.1 Problématique clinique

Les anévrismes de l'aorte abdominale (AAA) sont des pathologies qui touchent surtout les 55 ans et plus et concernent plus les hommes que les femmes avec un taux de mortalité d'environ 32 pour 100000 (Millar, Cole et Hill, 1995). Il s'agit d'une dilatation localisée de la paroi de l'aorte qui, si elle n'est pas traitée, pourrait causer la rupture de l'aorte et une hémorragie massive.

Le traitement classique des AAA consiste en une chirurgie ouverte de la région anévrismale et mise en place d'une prothèse polymérique. La réparation endovasculaire de l'anévrisme (EVAR) est un traitement alternatif minimalement invasif visant l'insertion et la fixation par cathéter d'une armature métallique couverte de polymères, appelé endoprothèse couverte (EC) ou «stent-graft» pour exclure la circulation sanguine (Figure 1.1).(Lerouge et al., 2007)

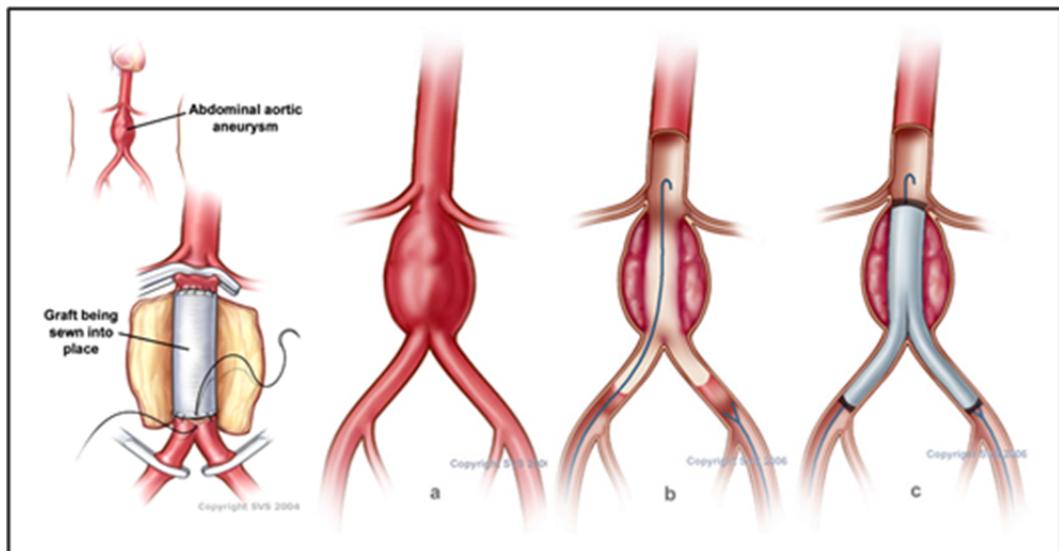


Figure 1.1 Traitements chirurgicaux des AAA: à gauche, chirurgie classique; à droite: endoprothèse couverte implanté sur un AAA
(Copyright © Society for Vascular Surgery®, <http://www.vascularweb.org>)

Malgré sa popularité, le taux de complications cliniques est relativement grand pour ce type d'endoprothèse : manque de guérison autour de l'endoprothèse et présence d'endofuites qui permettent au sang de continuer d'alimenter le sac anévrismal en sont quelques exemples. (Kalteis *et al.*, 2012; Moulakakis *et al.*, 2010; Saba *et al.*, 2009)

Pour pallier à ce problème et favoriser l'adhésion et la croissance des cellules autour de l'implant, des revêtements organiques riches en azote déposés par plasma basse pression (LP) sur les polymères qui couvrent les endoprothèses couvertes ont été spécialement conçus et testés avec succès sur différents types de cellules.(Lerouge *et al.*, 2007). Ces revêtements simili-polymériques seront détaillés à la section (c.f.1.2.3) ; nous verrons notamment que la haute teneur en azote et surtout en groupement amines favorise l'adhésion et la croissance des cellules sur l'implant.

Bien que ces résultats soient prometteurs, pour des applications médicales réelles, il est essentiel de s'assurer non seulement d'une bonne biocompatibilité mais aussi de la stabilité de ces revêtements. En particulier, leur adhésion au substrat en milieu sec et humide. Dans le cas des EC, qui sont constituées d'une structure métallique et d'une membrane polymérique en PET tissé ou en PTFE expansé, l'adhésion à la surface de ces polymères est un critère essentiel.

L'adhésion interfaciale film/substrat doit pouvoir résister, d'une part aux conditions d'insertion, de déploiement et d'expansion de la prothèse et, d'autre part, au milieu biologique corrosif et humide. En effet, la prothèse est repliée sur une canule et doit passer dans une valve sur l'introducteur. Tout ceci en milieu humide. Le revêtement sera alors en contact permanent avec la paroi interne de la tige et subira une certaine friction au moment de l'insertion et du déploiement. De plus, la déformation plastique du polymère lors du déploiement pourrait causer des craquelures et un détachement complet ou partiel du revêtement si les forces cohésives et adhésives ne sont pas supérieures à la force de déformation. Pour avoir une idée sur les dégâts qui peuvent être causés lors du déploiement

des EC, Gallino (Gallino, 2010) a donné un exemple de délamination d'un revêtement sur trois stents tel qu'illustré par la Figure 1.2.

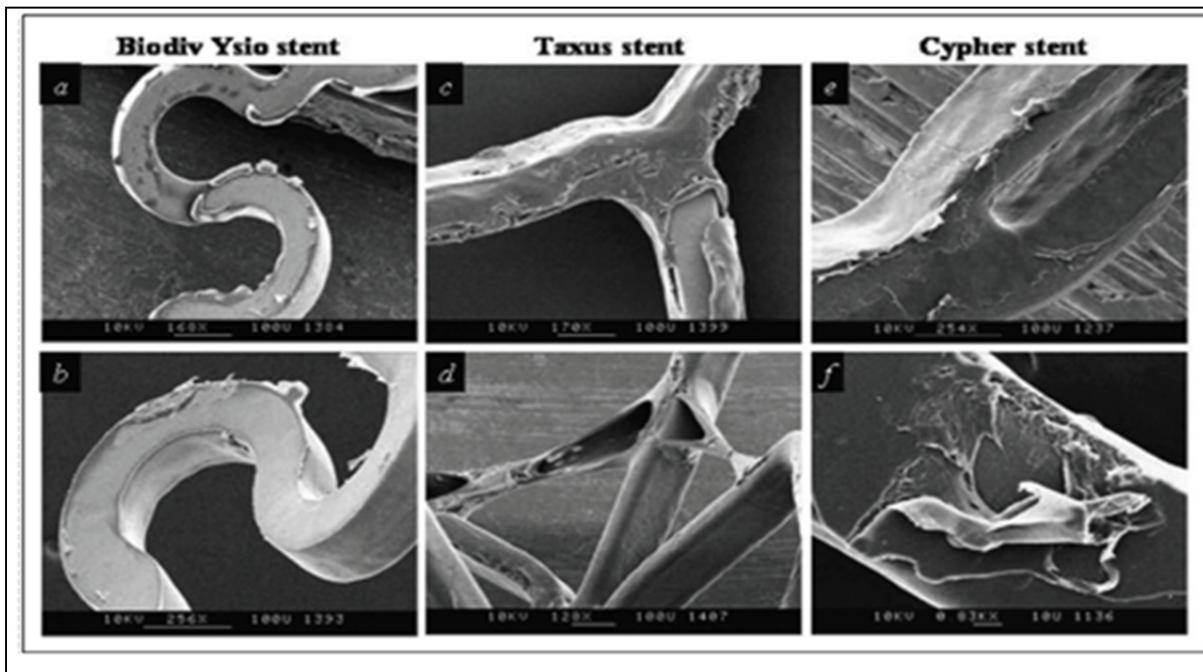


Figure 1.2 Délamination et fissuration d'un revêtement polymérique sur un stent recouvert
(Gallino, 2010)

Ces délaminations surviennent dans les zones courbés qui subissent généralement des déformations plastiques importantes. Pour comprendre la nature des revêtements utilisés pour couvrir les endoprothèses, une présentation de la technique de déposition de ce type de revêtement par plasma est présentée ci-après.

1.2 Revêtements polymérisés par plasma

1.2.1 Qu'est-ce qu'un plasma

Un gaz soumis à un champ électromagnétique ou à une température élevée devient conducteur et appelé un plasma. Ce phénomène est très répandu dans l'univers. Le cœur des étoiles en fusion, les aurores boréales et les éclairs sont des exemples de plasma naturels.

D'autres types de plasma générés par l'homme pour des besoins technologiques existent dans les tubes fluorescents, les torches à plasma et les systèmes de dépôt de couches minces. (Girard-Lauriault, 2009)

Pour générer un plasma, un champ électrique est souvent utilisé pour multiplier les électrons libres du gaz employé, qui vont entrer par la suite en collision avec les molécules neutres pour créer, selon leur énergie cinétique : des ions, des radicaux libres ou encore une dissociation des molécules (Figure 1.3) (Raimbault, 2010).

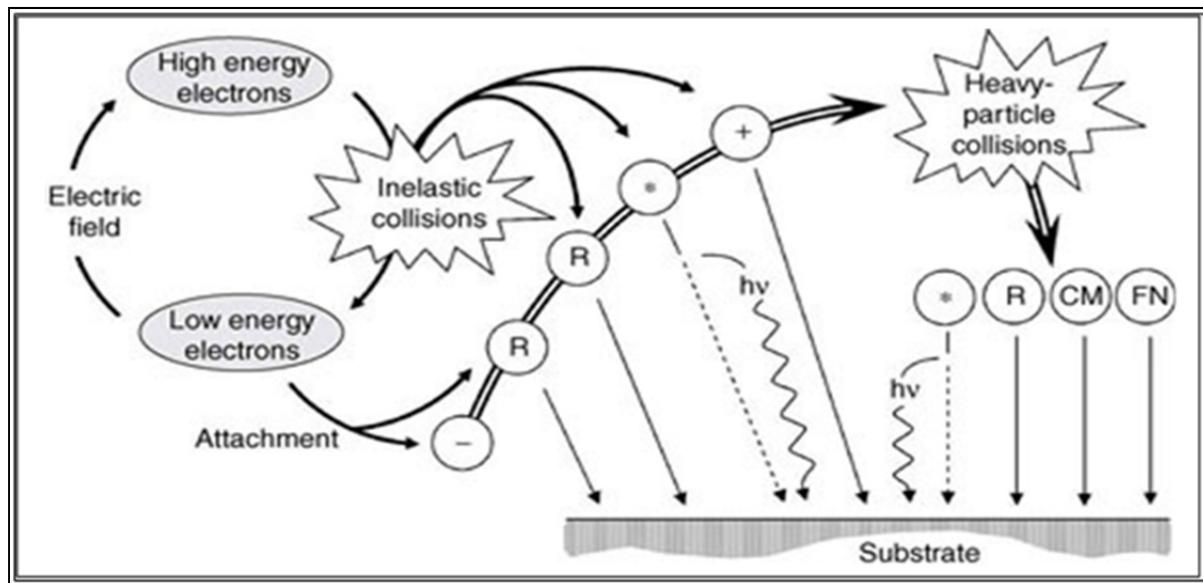


Figure 1.3 Illustration schématique de la génération d'espèces réactives dans un plasma et leurs interactions avec le substrat : radicaux (R), espèces excitées (*), photons ($h\nu$), fragments de molécules (CM), neutres rapides (FN)
(Martin, 2010)

Les ions positifs ainsi créés sont accélérés à l'aide du champ électrique vers la cathode où généralement le substrat est placé et rentrent en collision avec la surface. Les réactions qui s'enchaînent ensuite dépendent du gaz utilisé, de la géométrie du réacteur et des paramètres expérimentaux. Quatre types d'effets peuvent être distingués et coexister en même temps mais dépendamment des conditions expérimentales, seulement l'un d'eux est favorisé (Liston, 1994) :

- une décontamination de la surface par pulvérisation des couches supérieures faiblement liées au substrat qui sont en général créées par la contamination;
- une gravure ou fonctionnalisation de la surface par greffage de molécules ou fragments de molécules sur les sites réactifs créés par le bombardement ionique de la surface ;
- une réticulation et/ou amélioration de la cohésion de la surface ;
- une déposition de couches minces par polymérisation plasma sur la surface. Cette dernière nous intéresse particulièrement et est détaillée ci-dessous.

1.2.2 Polymérisation plasma

Le choix du monomère dépend des polymères-plasma qu'on veut créer. Pour un polymère plasma riche en fonctions azotées par exemple, un monomère d'allylamine ou un composé azoté avec ou sans gaz polymérisable est utilisé.

La collision entre les molécules du gaz et les espèces énergétiques (ions chauds, photons, électrons,...) permet une fragmentation rapide de ce gaz en plusieurs particules de petit poids moléculaires appelées aussi espèces réactives (fragment de molécules, radicaux,...). Attirées par la cathode où un substrat est fixé, les espèces énergétiques chargées positivement sont les premières à bombarder la surface créant ainsi des sites réactifs qui vont se lier entre eux ou encore avec les différents espèces provenant de la phase plasma qui continuent à se déposer graduellement sous forme de couches minces sur le substrat et se relient entre elles de façon aléatoire pour former de grosses molécules fortement réticulées qu'on appelle polymères-plasma (Martin, 2010).

Lors du procédé de déposition, les caractéristiques intrinsèques du plasma (densité d'électrons, densité d'énergie, potentiel électrique) et les paramètres externes d'expérimentation (puissance, pression, fréquence, etc., ...) contrôlent la vitesse avec laquelle les espèces réactives et énergétiques sont créées et par conséquent contrôlent le taux de croissance et la qualité des revêtements obtenus.

1.2.3 Polymères plasma développés par l'équipe

Plusieurs équipes ont mis au point des polymères plasma pour applications biomédicales (Choukourov *et al.*, 2004; Finke *et al.*; Lejeune *et al.*, 2006; Losicdusan *et al.*, 2008; Sardella *et al.*, 2004; Zelzer *et al.*, 2011). Dans le cadre de ce projet de maîtrise, on s'intéressera en particulier aux polymères plasma riches en amines primaires mis au point par l'équipe du Pr. Wertheimer de l'École Polytechnique avec qui notre laboratoire travaille en étroite collaboration. Ces revêtements sont spécialement adaptés pour améliorer l'adhésion cellulaire ainsi qu'un éventuel greffage de biomolécules. Une rapide synthèse de leurs résultats est présentée ci-dessous.

1.2.3.1 Paramètres de dépôt

Les polymères étudiés sont synthétisés à partir d'un mélange d'éthylène et d'ammoniac par polymérisation plasma basse pression, d'où le terme L-PPE:N (ou ci-après LP). Les paramètres de déposition ont été optimisés pour induire un changement structurel minimal de la surface et assurer une forte concentration de groupements aminés. Les travaux de Truica-Marasescu *et al.* (Truica-Marasescu et Wertheimer, 2008) en milieu sec et ceux de Ruiz *et al.* (Ruiz *et al.*, 2010) en milieu humide ont conclu à la nécessité de faire un compromis entre la concentration de l'azote, et plus particulièrement celle des amines primaires, et la stabilité chimique des revêtements LP exposés à l'air ou à un solvant aqueux ou organique. En effet, plus la concentration de l'azote, [N], est élevée, plus le revêtement est soluble (Figure 1.4).

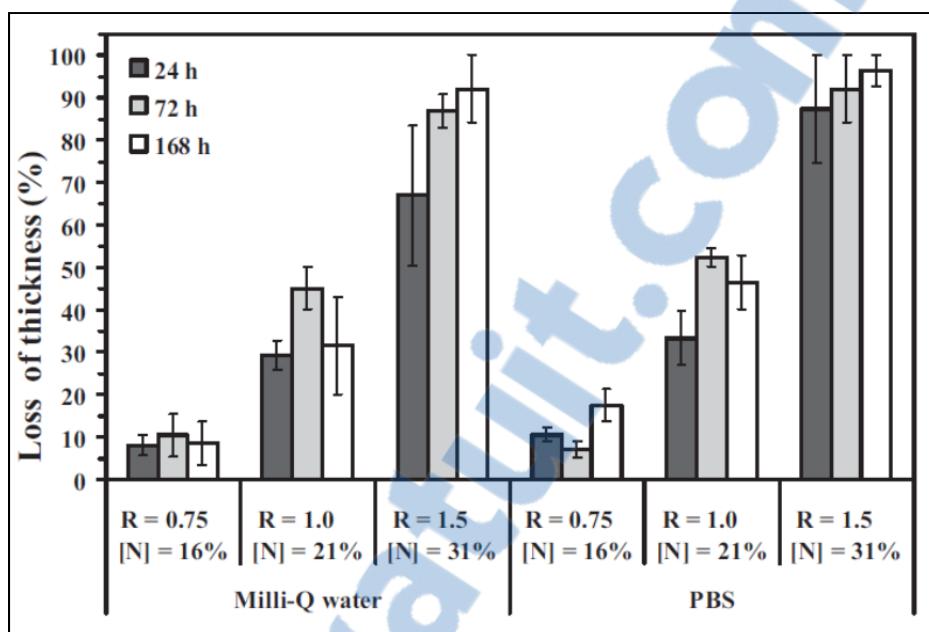


Figure 1.4 Évolution de l'épaisseur du revêtement LP après immersion dans deux solvants aqueux ($R = [\text{NH}_3 / [\text{C}_2\text{H}_4]]$)
(Ruiz et al., 2010)

Le même constat a été fait par J. Barrette (Barrette, 2012) qui a étudié, entre autre, la perte d'épaisseur des revêtements LP en milieu liquide en fonction du ratio de flux des gaz du mélange $R = f_{\text{NH}_3} / f_{\text{C}_2\text{H}_4}$. Le meilleur compromis a été obtenu avec un ratio R de 0.75 à une pression de 600 mTorr et une puissance de 10W, revêtement qui a été utilisé durant l'ensemble de ce projet de maîtrise.

1.2.3.2 Adhésion et croissance cellulaire sur les revêtements LP

Dans le cadre des travaux pour améliorer la guérison autour des EC, l'équipe a montré que ces revêtements permettent d'augmenter significativement l'adhésion et la croissance des cellules vasculaires, notamment des cellules musculaires lisses vasculaires (VSMC) et des fibroblastes par rapport aux surfaces non traitées (Lerouge *et al.*, 2007). La Figure 1.5 présente les résultats obtenus. De plus, le potentiel de ce revêtement (LP, R=0.75) pour le greffage de biomolécules actives a été démontré (Charbonneau *et al.*, 2012).

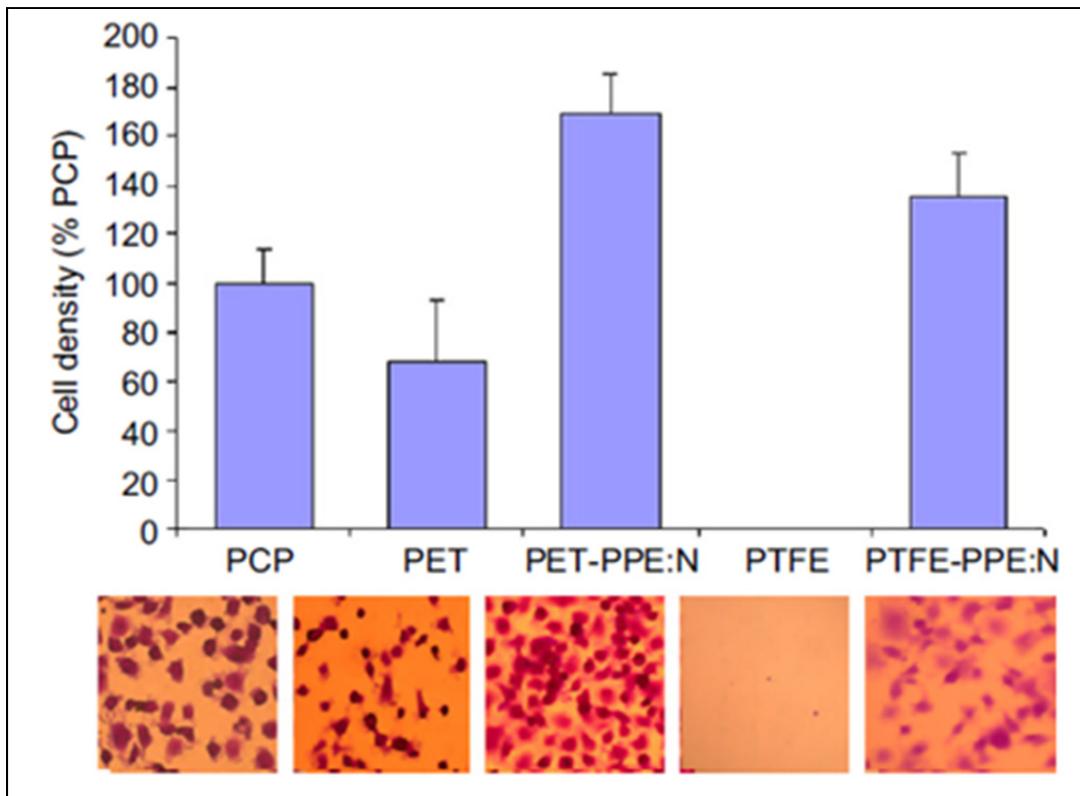


Figure 1.5 Adhésion des VSMC après 4 heures sur le PCP (plaqué de culture en polystyrène), le PET et le PTFE contrôle et revêtues de PPE:N (Lerouge et al., 2007)

Si la biocompatibilité et la stabilité des revêtements LP ($R=0.75$) sont démontrées, il reste cependant à étudier et optimiser l'adhésion de ces revêtements sur les substrats sur lesquels ils sont destinés, soit le PET et le PTFE afin de s'assurer de leur stabilité lors de la procédure endovasculaire qui, tel que décrit précédemment, implique une longue immersion en milieu aqueux et des contraintes pouvant mener à la délamination du film.

La prochaine section détaillera la théorie de l'adhésion ainsi que les types d'essais d'adhésion utilisés dans la littérature.

1.3 Caractérisation de l'adhésion

1.3.1 Théories de l'adhésion

L'adhésion est un phénomène complexe qui peut être décrit par plusieurs mécanismes et théories. Une définition simple de l'adhésion est donnée par K.L. Mittal (Mittal, 1978) : il s'agit d'un ensemble de mécanismes intermoléculaires et interatomiques qui prennent naissance lorsque deux surfaces sont mises en contact. L'ancre mécanique, l'adsorption, l'énergie de surface, la diffusion, les forces électrostatiques et les interactions acide-base sont toutes des théories évoquées pour expliquer l'adhésion et leur degré d'implication dépend de la nature du substrat et du polymère (Ebnesajjad, 2008).

L'ancre mécanique (adhésion mécanique)

Introduite en 1925 par Mac Bain (Aufray, 2005), la théorie mécanique est basée sur la micro-géométrie de l'interface en associant l'adhésion à un ancrage physique du revêtement dans les pores et cavités présentes dans la surface du substrat. L'adhésion est donc meilleure sur des substrats rugueux. Cette théorie ne suffit pas à expliquer toute l'adhésion parce qu'il y a des cas de bonne adhésion sur des surfaces lisses. De plus, il y a des données en littérature qui associent l'augmentation de la rugosité à une faible force d'adhésion (Ebnesajjad, 2008).

Les forces électrostatiques

Initiée par Deryagan et Kortova en 1948, cette théorie est basée sur le transfert de charges électriques de signes opposés entre le substrat et le polymère (Carsalade, 2009). Elle a gagné en popularité lorsque des décharges électriques ont été observées lors d'un test de pelage d'un système substrat/polymère. Cette théorie est surtout adaptée aux substrats métalliques parce que des études quantitatives réalisées sur des substrats non métalliques ont conclu à une contribution faible des forces électrostatiques par rapport aux liaisons chimiques dans le calcul des forces d'adhésion (Ebnesajjad, 2008).

La diffusion

Intervenant dans le cas des polymères de chimie similaire, la théorie de diffusion a été proposée par Voyutskii en 1949 (Carsalade, 2009) qui a associé l'adhésion aux phénomènes d'inter-diffusion des chaînes moléculaires entre le substrat et le polymère. L'interface est remplacée par une notion d'interphase reliant les deux polymères et l'adhésion est donc assurée par une interpénétration des chaînes macromoléculaires (Aufray, 2005).

L'adsorption thermodynamique

Appelée aussi théorie de mouillage, elle a été introduite par Schonhorne en 1963 pour attribuer l'adhésion aux forces intermoléculaires faibles existants à l'interface. L'adhésion résulte donc d'un contact moléculaire permanent entre les deux matériaux. Ces liaisons intermoléculaires sont de type van der Waals et bien qu'elles soient faibles et non dirigées, ces forces augmentent l'aire de contact entre le polymère et le substrat et contribuent ainsi à la force d'adhésion (Aufray, 2005). Une augmentation de la mouillabilité d'un substrat par une modification de sa surface est une technique couramment utilisée dans la littérature pour améliorer l'adhésion interfaciale (Canal *et al.*, 2004; Dupont-Gillain *et al.*, 2000; Favia, Stendardo et d'Agostino, 1996; Kaczmarek *et al.*, 2002).

Les liaisons chimiques

Contrairement aux liaisons faibles de van der Waals, la théorie des liaisons chimiques proposée par Bauchan et Rae (Carsalade, 2009) met en évidence le rôle des liaisons chimiques fortes qui peuvent être créées à l'interface polymère/substrat. Il existe différents types de liaisons regroupées en trois catégories (Aufray, 2005; Carsalade, 2009) :

- Interatomiques fortes (covalentes et ioniques) offrant une adhésion nettement meilleure que celle obtenue avec des liaisons intermoléculaires ;

- Intermoléculaires : faibles de type van der Waals comme les liaisons hydrogènes, Debye et London) ;
- Interactions acide-base dont l'adhésion résulte de l'attraction polaire des acides et des bases qui ont le pouvoir de capter ou de donner une paire d'électron et donc de former des liaisons à l'interface.

Il a été montré que les liaisons covalentes contribuent de manière significative dans l'adhésion des polymères plasma sur des substrats polymériques (Liston, 1994). On verra plus loin qu'une des façons d'améliorer l'adhésion polymère/polymère consiste à prétraiter le substrat polymérique par plasma pour réticuler davantage la surface et créer des sites réactifs pour favoriser ce type de liaisons fortes lors de la phase de dépôt des polymères plasma.

Finalement, chacune de ces théories évoquées ci-dessus a un certain mérite mais aussi plusieurs faiblesses et aucune d'elles ne peut être considérée séparément pour expliquer toutes les observations expérimentales relatives à l'adhésion. Elles peuvent cependant expliquer pourquoi la composition et la rugosité du substrat, pour ne nommer que celles-ci, peuvent influencer fortement l'adhésion.

Pratiquement, l'adhérence (*Practical Adhesion*), selon Mittal, K.L (Mittal, 1978), est la force ou le travail requis pour séparer un revêtement d'un substrat. C'est un paramètre mesurable par différentes techniques qualitatives et quantitatives. L'équation qui relie l'adhérence avec l'adhésion basique qu'on a définie au début de ce paragraphe peut être exprimée comme ceci :

$$\text{Adhérence} = f(\text{adhésion basique}, \text{autres facteurs}) \quad (1.1)$$

Les autres facteurs qui contribuent à la mesure de l'adhérence sont propres à chaque technique et sont discutés brièvement dans la section suivante.

1.3.2 Méthodes de mesure de l'adhésion

Il existe plusieurs techniques pour mesurer l'adhésion. K.L, Mital en a recensé plus de 350 dans son livre « *Adhesion measurement of films and coatings, volume 1* » (Mittal, 1995) . Il les a regroupé en 3 catégories : méthodes de nucléation, méthodes mécaniques et autres techniques (Mittal, 1976). Les méthodes de nucléation sont difficiles à mettre en œuvre et nécessitent l'utilisation d'un microscope à balayage pour compter la densité des sites de nucléation des atomes du revêtement, calculer les énergies d'adsorption et les comparer aux énergies de cohésion du substrat. Les autres techniques consistent à l'utilisation des rayons X ou à la résonance paramagnétique pour déceler une discontinuité au niveau de l'interface revêtement/substrat. Les méthodes mécaniques sont courantes et trois tests reviennent fréquemment pour des couches minces inférieures à 10 µm : le test de microrayure (dit « scratch test » en anglais, le test de pelage (« Peel test ») et le test de traction (« Pull-off test »).

Le test de microrayure

C'est le test le plus adapté pour mesurer l'adhérence des couches minces déposées sur des substrats durs comme les métaux. Il consiste à appliquer une charge verticale progressive sur le film à l'aide d'une pointe en diamant un certain nombre de fois jusqu'à ce que le film commence à se détacher du substrat. La charge critique enregistrée par le système correspond donc à un critère de l'adhérence (Figure 1.6).

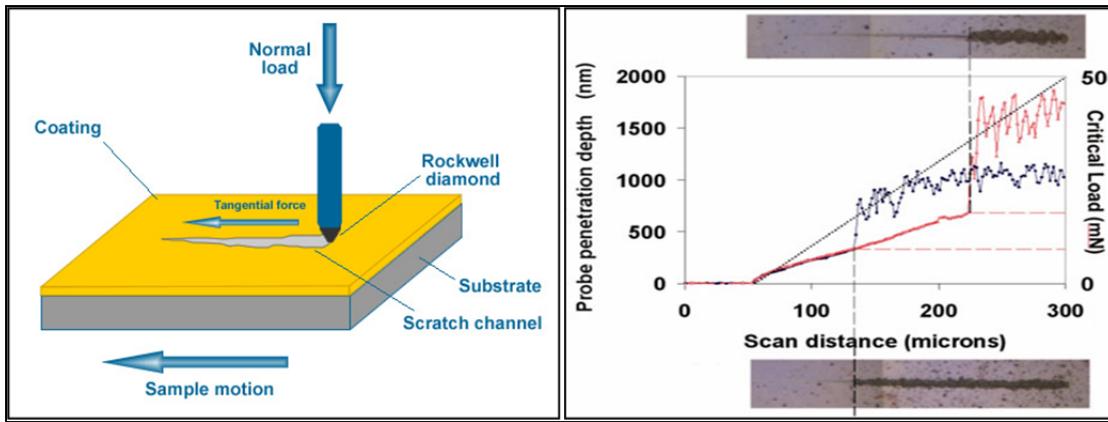


Figure 1.6 a) Schéma de principe du scratch test. b) graphique du scratch test de deux échantillons de Si- couvert de DLC (tiré du site web PVD coatings. <http://www.pvd-coatings.co.uk>)

Par contre, les valeurs de la charge critique obtenues par ce test sont très sensibles et dépendent de plusieurs paramètres: la décontamination de la pointe et la propreté de la surface, la qualité du diamant, l'épaisseur du revêtement et l'influence de l'opérateur (Mittal, 2001; 2005). De plus, l'utilisation du scratch test sur des revêtements déposés sur polymères n'est pas assez fiable parce que les polymères sont des substrats mous qui peuvent subir des déformations plastiques au passage de la pointe même si elles sont bien fixés sur des supports rigides (Mittal, 2007). C'est pour cette raison que ce test est utilisé souvent conjointement avec une autre technique comme le test de traction ou le test de pelage (Alptekin *et al.*, 1997; Choi *et al.*, 2011; Day-Shan et Cheng-Yang, 2010) pour confirmer les résultats.

Le test de traction

Ce test consiste à appliquer une force perpendiculaire au plan de la surface des revêtements à tester à l'aide d'un appareil de traction fixé sur un pion collé solidement à la surface (Figure 1.7). La force de rupture est calculée automatiquement et elle correspond à la valeur de l'adhérence. Plusieurs facteurs peuvent influencer la validité de cette méthode, la nature du substrat, la qualité de la colle et l'aire de contact en sont des exemples (Benayoun et Hantzpergue, 2004). Pour minimiser les erreurs et assurer un certain degré de fiabilité, la procédure d'utilisation de cette technique a été normalisée (ASTM D4541).

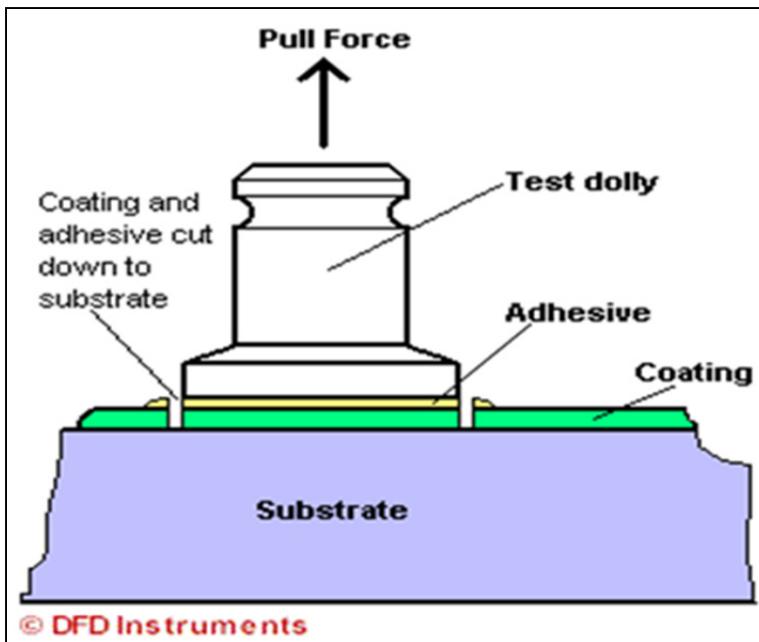


Figure 1.7 Schéma de principe du pull-off test
 (tiré du site web:
<http://www.dfdinstruments.co.uk/topics/Study5-ASTM-D4541.htm>)

Le test de pelage

Le test de pelage ou « peel test » en anglais, est largement utilisé pour caractériser l'adhésion dans presque tous les domaines (Milne, Ritchie et Karihaloo, 2003). Il consiste à tracer un quadrillage sur l'échantillon à analyser à l'aide d'un bistouri ou un objet tranchant, d'appliquer un ruban adhésif sur tout le quadrillage et de le retirer en tirant sur le côté libre faisant un angle donné par rapport à la partie collée (Figure 1.8).(Licari, 2003)

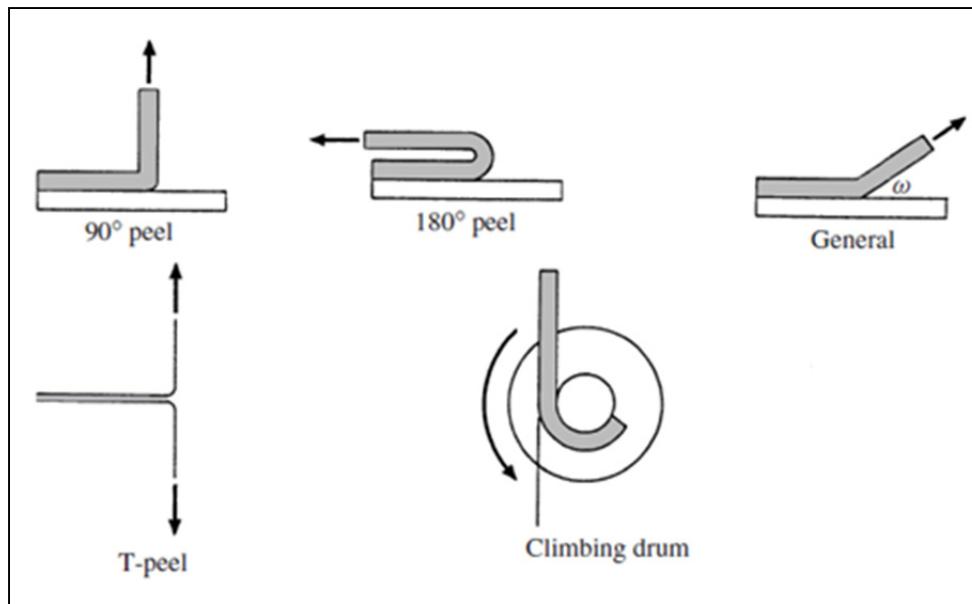


Figure 1.8 Illustration de différents types de test de pelage
(Packham, 2005)

Cette technique a été développée et normalisée (Norme D3359) par l'ASTM (American Society for Testing and Materials) pour utilisation sur des substrats métalliques seulement (American Society for Testing and Materials, 2009). Pour une utilisation sur des substrats souples tels que les plastiques, il faut se référer à la norme F1842 (2009) qui reprend la norme D3359 en ajoutant des précisions importantes sur la manière de :

- fixer les substrats polymériques sur un support rigide de façon à éviter toute courbure ou franges dans le substrat ;
- tracer le quadrillage, appliquer le ruban, assurer sa parfaite adhésion au substrat ;
- tirer sur la partie libre du ruban en essayant de faire un angle de 180° par rapport à la surface collée.

L'évaluation de l'adhésion se fait ensuite en observant l'échantillon testé au stéréoscope de façon à voir le quadrillage au complet. Le résultat d'adhésion est noté sur une échelle de 5B à 0B (Figure 1.9) :

- 5B correspond à une adhésion parfaite sans aucune délamination ;
- 4B correspond à une adhésion avec moins de 5% de délamination ;
- 3B correspond à une délamination comprise entre 5 et 15% du film ;
- 2B correspond à une délamination entre 15 et 35% du film ;
- 1B entre 35 et 65% de délamination et ;
- 0B correspond à plus de 65% de film délaminé.

F 1842 – 09	
Classification of Adhesion Test Results	
Classification	Surface of cross-cut area from which flaking has occurred. (Example for six parallel cuts)
5B	None
4B	
3B	
2B	
1B	
0B	Greater than 65%

Figure 1.9 Classification des résultats du test de pelage selon la norme ASTM F1842
(American Society for Testing and Materials, 2009)

Bien que les résultats obtenus par ce type de test soient semi-quantitatifs, il reste néanmoins le plus adapté pour évaluer l'adhésion des revêtements polymériques sur des substrats

souples. De plus, il a l'avantage de ne nécessiter aucun équipement spécialisé et donc très peu coûteux.

Une des difficultés reliées au test de pelage consiste cependant à bien visualiser le revêtement à la surface pour déterminer le pourcentage délamинé. Ceci est particulièrement difficile lorsqu'on est en présence d'un film fin polymérique incolore, transparent à la surface d'un polymère, comme c'est le cas dans le cadre de cette étude. Nous verrons dans le chapitre 2 qu'une coloration histochimique peut être utilisée pour mieux visualiser la délamination à la surface.

1.4 Amélioration de l'adhésion

L'adhésion entre un polymère plasma et un substrat polymérique peut être faible. C'est le cas en particulier du PTFE dont la faible valeur de l'énergie de surface est souvent la cause d'une faible adhésion interfaciale. Un prétraitement de la surface avant tout dépôt de couches minces pourrait améliorer les propriétés de la surface connues pour améliorer l'adhésion, comme sa rugosité, son degré de réticulation, sa mouillabilité et sa tension interfaciale. L'immersion dans des solutions chimiques, le frottement mécanique ou encore le prétraitement plasma sont des techniques couramment utilisées pour prétraiter la surface et ainsi améliorer l'adhésion (Truica-Marasescu et al., 2005). Avant tout traitement, le nettoyage de la surface est le premier paramètre à considérer étant donné son importance cruciale dans l'adhésion.

1.4.1 Le nettoyage et la préparation des échantillons

La majorité des polymères commerciaux sont contaminés par des biofilms et des résidus de graisses liés à la machinerie de production (Liston, 1994). Cette fine couche est peut être responsable de la faible adhésion interfaciale polymère-revêtement (Arefi-Khonsari et Tatoulian, 2008) tel qu'illustré par la Figure 1.10.

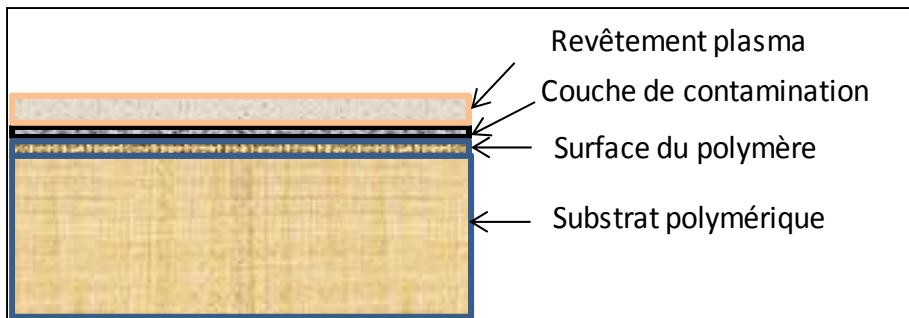


Figure 1.10 Couche de contamination de la surface d'un polymère
(inspirée de (Aufray, 2005))

Pour cette raison, un nettoyage préalable de la surface par plasma, tels que l'oxygène ou un mélange d'oxygène et d'argon peut être effectué, mais il est préférable pour la décontamination des substrats rugueux dont l'épaisseur de la couche de contamination peut dépasser 1 µm, d'utiliser des solvants chimiques. Des solutions de type alcool isopropylique, éthanol et acétone sont souvent utilisés conjointement avec un bain à ultrasons pour se débarrasser de ces contaminants (Aufray, 2005; Carlotti et Mas, 1998). Le choix de la solution de décontamination et le temps de sonication est très important et doit tenir compte des caractéristiques des polymères à nettoyer de façon à ne pas endommager ni laisser aucun résidu sur la surface. Dans le cas du PTFE, un dégraissage simple à l'acétone suivi par un rinçage dans deux bains successifs d'eau déionisée et d'éthanol sont souvent effectués (Carlotti et Mas, 1998; Chevallier *et al.*, 2001; Liu *et al.*, 2004; Sarra-Bournet *et al.*, 2006; Yang, Kang et Neoh, 2001).

1.4.2 Le prétraitement plasma

Principe du prétraitement plasma

Les prétraitements chimiques de la surface des matériaux sont de plus en plus remplacés par des traitements plasma (Liston, 1994) pour :

- se débarrasser des contaminants organiques souvent collés sur la surface de la majorité des polymères commerciaux ;
- fonctionnaliser la surface des matériaux par greffage d'atomes et de groupements moléculaire tel que les carboxyles et les amines ;
- améliorer l'adhésion interfaciale par, entre autres, la création de sites réactifs sur des surfaces inertes, la réticulation des couches superficielles et l'augmentation de l'énergie de surface.

La Figure 1.11 résume les différentes interactions possibles lors d'un prétraitement plasma (Arefi-Khonsari et Tatoulian, 2008) :

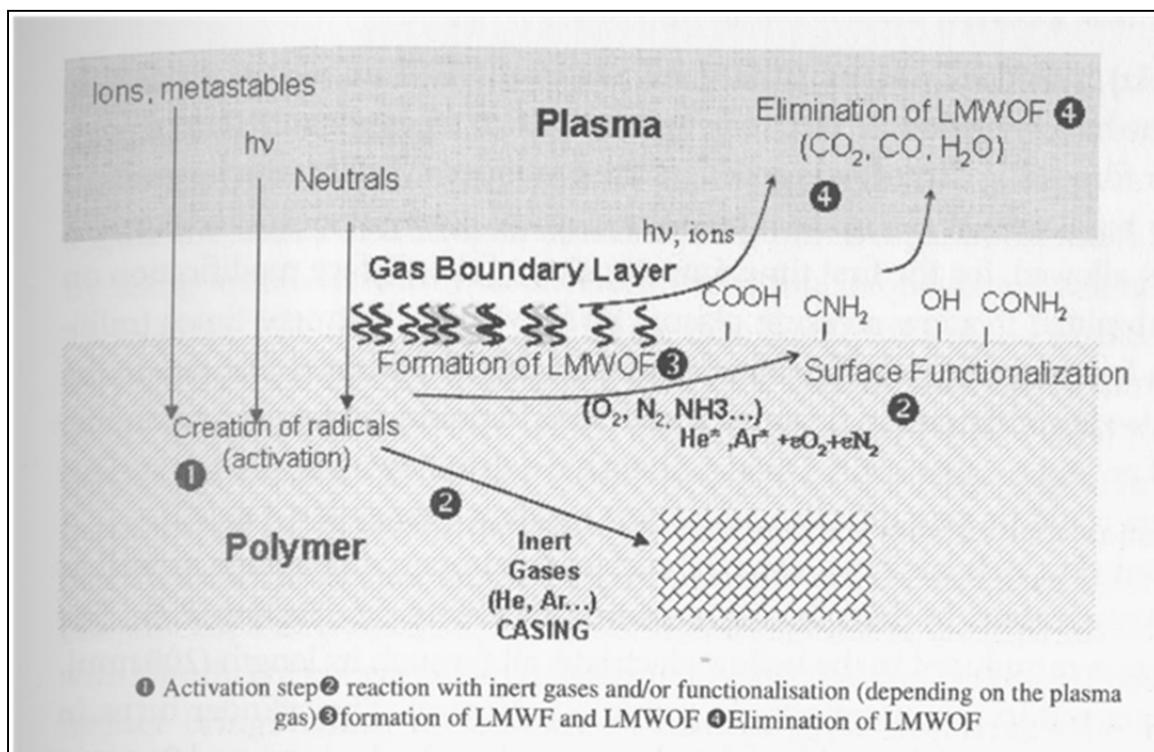
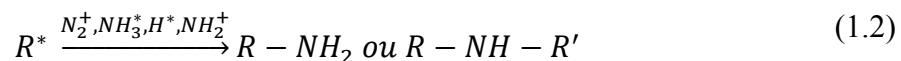


Figure 1.11 Interactions plasma-polymère dans un traitement de surface des polymères : 1, étape d'activation; 2, réaction avec les gaz inertes et/ou fonctionnalisation (dépendamment du gaz plasma utilisé); 3, formation de fragments de faible poids moléculaire (LMWF) et de fragments oxydés de faible poids moléculaire (LMWOOF) ; 4, élimination des LMWOOF (Arefi-Khonsari et Tatoulian, 2008)

Les radicaux libres de carbone formés à la surface suite à la décharge plasma peuvent interagir avec les espèces atomiques et moléculaires issues de la phase plasma pour former des groupements fonctionnels tels que des carboxyles et/ou des amines à la surface. L'équation (1.2) présente un exemple de réaction surface/plasma azoté (Arefi-Khonsari et Tatoulian, 2008):



Le temps de prétraitement nécessaire pour améliorer significativement l'adhésion dépend essentiellement du type de décharge utilisé.

Prétraitement plasma du PTFE

Plusieurs groupes (France et Short, 1998; Hamerli *et al.*, 2003; Hegemann, Brunner et Oehr, 2003) se sont intéressés à l'amélioration de l'adhésion de polymères plasma sur des substrats polymériques. Ainsi, l'utilisation de plus en plus courante d'un prétraitement par plasma d'ammoniac, d'azote ou un mélange azote et d'hydrogène pour conditionner la surface du PTFE en remplacement de solutions fortes comme le mélange sodium-ammoniac liquide, permet d'augmenter cette énergie de surface par un greffage de groupements azotés tout en se débarrassant d'atomes de fluor.

Yang et al (Yang, Kang et Neoh, 2001) ont étudiés la dépendance de la force d'adhésion avec le taux de défluorination représentée par le ratio F/C d'un échantillon de PTFE prétraité par plasma H₂ créé par un générateur radiofréquence de 13.56 MHz . En effet, la Figure 1.12 montre qu'à puissance croissante, la force d'adhésion augmente lorsque le F/C diminue et le meilleur ratio F/C obtenu à une puissance de 80W et un temps de traitement de 150s correspond à une amélioration de l'adhésion mesurée par test de pelage de 0 à 3 N/cm. Par ailleurs, Pringle et al. (Pringle, Joss et Jones, 1996) ont mis en évidence le rôle des ions positifs issus de la phase vapeur d'un plasma d'ammoniac (NH₃) dans la défluorination du

PTFE en associant l'augmentation de la densité d'énergie d'ions comme le NH_3^+ ou le NH_4^+ mesurée par spectroscopie ionique de masse à la baisse du rapport F/C calculé par XPS.

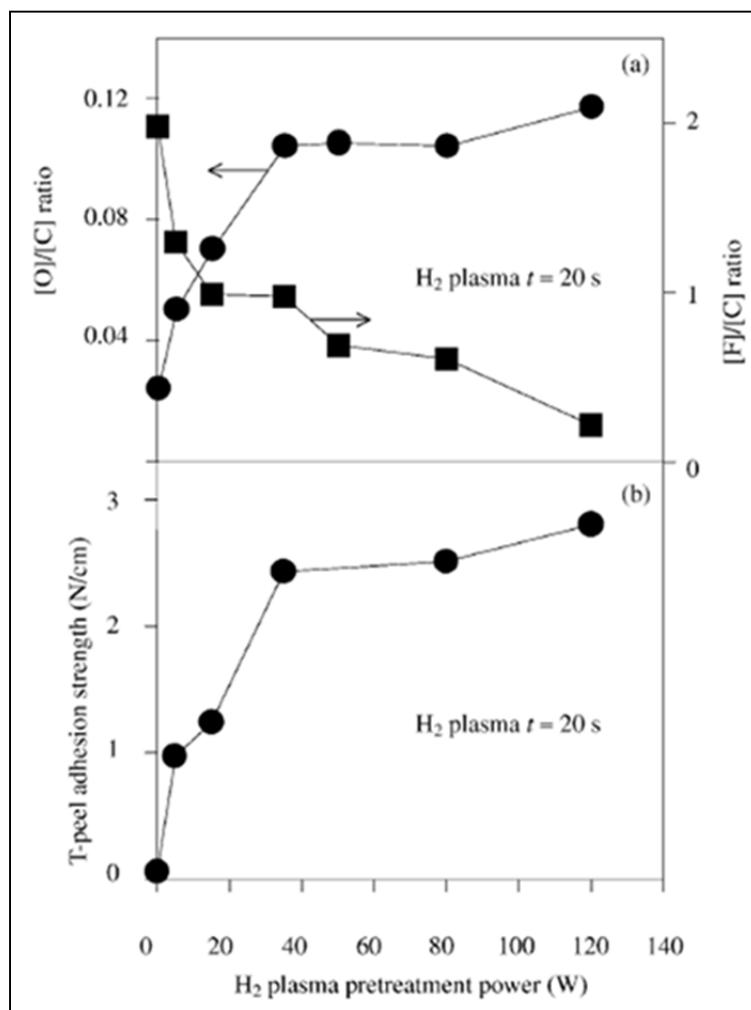


Figure 1.12 Dépendance des ratios $[\text{O}]/[\text{C}]$ et $[\text{F}]/[\text{C}]$ et la force d'adhésion de l'assemblage Cu/PTFE en fonction de la puissance de prétraitement plasma H2 du PTFE (Yang, Kang et Neoh, 2001)

La mouillabilité, qui est une caractéristique importante dans l'adhésion (c.f.1.3.1), a été étudiée par Wilson et al. (Wilson, Williams et Pond, 2001) sur des échantillons de PTFE non traités et traités par plasma N_2 , Ar , O_2 et NH_3 . Ils ont démontré que la mouillabilité de la surface du PTFE a été significativement améliorée par le prétraitement plasma, particulièrement le plasma NH_3 qui a permis de baisser les valeurs d'angles de contact

dynamique avançant θ_A et reculant θ_R de 107° et 75° respectivement dans le cas du PTFE vierge, à 70° et 50° , respectivement. De plus, ces valeurs continuent à diminuer lorsque les échantillons sont immersés dans une solution de PBS jusqu'à un mois laissant suggérer, selon Wilson et al. (Wilson, Williams et Pond, 2001), la bonne adaptation du PTFE prétraité dans des milieux liquides comme c'est le cas des endoprothèses. Cependant, lorsque le PTFE prétraité a été exposé à l'air seulement, les valeurs θ_A et θ_R ont commencé à augmenter avec le temps et elles ont fini par atteindre leurs valeurs respectives d'avant le prétraitement.

Dans le même contexte, Liu et al. (Liu et Liu, 2012) se sont intéressés à l'amélioration de l'énergie de surface du PTFE avec un prétraitement par plasma d'argon. Initialement, les valeurs des composantes dispersives γ_s^d et polaires γ_s^p de l'énergie de surface du PTFE vierge était de 21.2 et 0.2 ($\times 10^{-5}$ N/cm), respectivement. Après un traitement de 30s, 100W et 18Pa, tandis que la valeur de la composante dispersive est restée pratiquement inchangée (22.6 $\times 10^{-5}$ N/cm), la valeur de la composante polaire a grimpé à 16.2×10^{-5} N/cm, sa contribution dans l'énergie de surface totale est passé donc de 0.1% à 45.8%. Li et al. (Liu et Liu, 2012) concluent que l'amélioration de l'énergie de surface est due principalement à la formation de groupements fonctionnels polaires.

La réticulation de la surface des polymères avant tout dépôt de polymères plasma est également utilisée pour favoriser la création des liaisons chimiques fortes afin d'améliorer l'adhésion. Ainsi Hall et al. (Hall *et al.*, 1969) ont testé l'effet de trois gaz plasma O₂, He et N₂ sur l'adhésion de plusieurs polymères. Ils ont remarqué, par exemple, qu'un prétraitement par plasma d'O₂ de 30min a multiplié par huit la force d'adhésion du polyéthylène haute densité (HDPE). Cependant, pour un temps de traitement similaire (30min), le plasma d'He améliore aussi la force d'adhésion mais dégrade significativement la structure morphologique du HDPE. D'autres auteurs (Chevallier *et al.*, 2001; Hegemann, Brunner et Oehr, 2003) ont observé le même effet de dégradation avec des techniques différentes. Ainsi le type du gaz utilisé, le temps de traitement et la puissance appliquée devraient être choisies judicieusement en fonction de la nature du substrat à prétraiter pour minimiser la dégradation et optimiser la réticulation (Hegemann, Brunner et Oehr, 2003).

Le choix de l'ammoniac au lieu d'un autre gaz pour prétraiter le PTFE est justifié dans de nombreuses publications (Badey *et al.*, 1996; Mantovani *et al.*, 1999; Pringle, Joss et Jones, 1996). En effet, l'ammoniac contient trois atomes d'hydrogène qui lorsque ionisés dans la phase plasma deviennent très réactives et permettent une défluorination plus efficace de la surface du PTFE en se reliant aux atomes de fluor pour former des molécules HF volatiles facilement évacuable par le système de pompage (Shi *et al.*, 1994). Dans une autre étude, Wilson et al. (Wilson, Williams et Pond, 2001) ont comparé l'effet de plusieurs gaz sur la chimie, la morphologie et la mouillabilité du PTFE, l'argon (Ar) et le NH₃ sont avérés plus efficaces que le N₂ et l'O₂ en terme de défluorination de la surface. De plus, le NH₃ l'emporte sur l'Ar et le N₂ puisqu'il a permis de greffer d'avantage d'azote dans la surface par rapport au N₂. Un ratio O/C d'environ 17% est obtenu avec l'Ar.

Adhésion et stabilité des revêtements en milieu aqueux

La stabilité des revêtements minces en milieu aqueux est un enjeu crucial puisque ceux-ci sont appelés à évoluer dans un environnement physiologique, majoritairement constitué d'eau. Selon E. Gallino (Gallino, 2010), le vieillissement des polymères plasma en milieu liquide peut être divisés en deux catégories : physique et chimique. Le vieillissement physique se traduit en général par une pénétration du solvant dans les structures macromoléculaires du revêtement et peut affaiblir sa cohésion (Kutz, 2012). Un gonflement du revêtement est aussi possible et a été observé par J. Barrette (Barrette, 2012) lors de ses essais *in situ* d'évaluation de l'épaisseur des revêtements LP par le système de microbalance dissipative à cristal de quartz (QCM-D). Le vieillissement chimique, toujours selon E. Gallino (Gallino, 2010) peut être causé par des phénomènes d'hydrolyse et de diffusion induisant un changement de la composition chimique du revêtement. Pour minimiser l'effet du vieillissement, un prétraitement par plasma de la surface (Hegemann, Brunner et Oehr, 2003) et/ou une optimisation des paramètres de dépôt (Gallino, 2010; Pfluger *et al.*, 2009) sont souvent utilisés. Un modèle de comportement cité par E. Gallino (Gallino, 2010) d'après une étude d'évolution de couches minces d'allylamine en milieu aqueux effectué par Z.

Zhang (Zhang, 2003) qui met en évidence l'effet de la puissance du réacteur sur la stabilité de ces couches est présentée par la Figure 1.13.

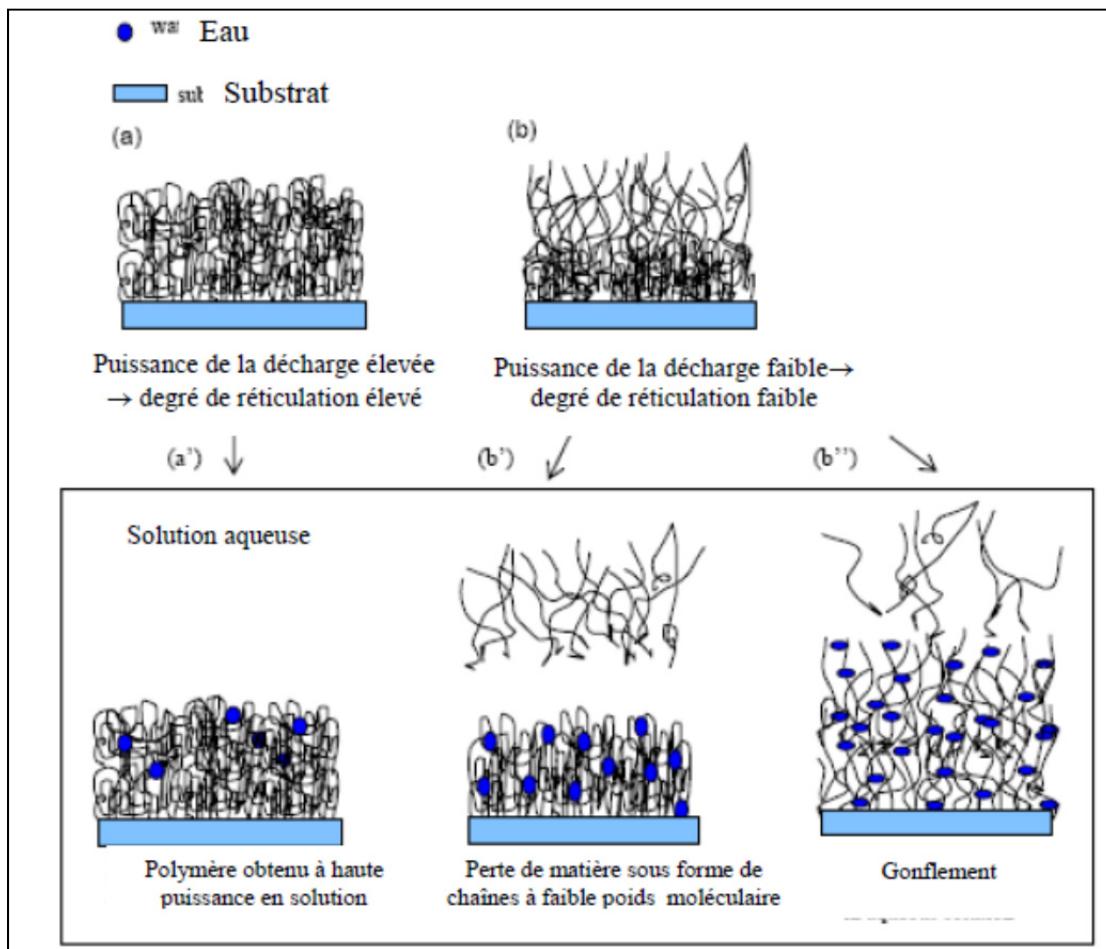


Figure 1.13 Représentation schématique du comportement en solution aqueuse d'un polymère déposé par plasma basse pression en fonction de la puissance de la décharge utilisée
(Gallino, 2010; Zhang, 2003)

Dans le cas du revêtement LP, les conditions de dépôt ont été optimisés et un degré de réticulation des « polymères » composant le LP suffisamment élevé est obtenu afin d'assurer une perte minimale de l'épaisseur (c.f. 1.2.3). Néanmoins, l'adhésion du revêtement LP au substrat polymérique en milieu sec et humide n'a pas encore été évaluée et un des objectifs principaux de ce travail est de caractériser et améliorer cette adhésion. Il existe peu de

travaux dans la littérature sur l'adhésion de revêtements en milieu humide. Certains reportent l'utilisation de la micro- ou nano-indentation. Ainsi, pour étudier l'adhésion d'un film de polydopamine (PDA) déposé sur un substrat d'époxy dans un milieu sec et dans l'eau, Zhang et al. (Zhang et al., 2013) ont mesuré le travail d'adhésion entre une pointe en PDMS et le PDA par micro-indentation. Ils ont remarqué que la force nécessaire pour séparer la pointe du PDA (la force du pull-off) augmente avec le temps de contact dans l'eau et dans l'air (Figure 1.14). La force mesurée dans l'air est supérieure à celle mesurée dans l'eau.

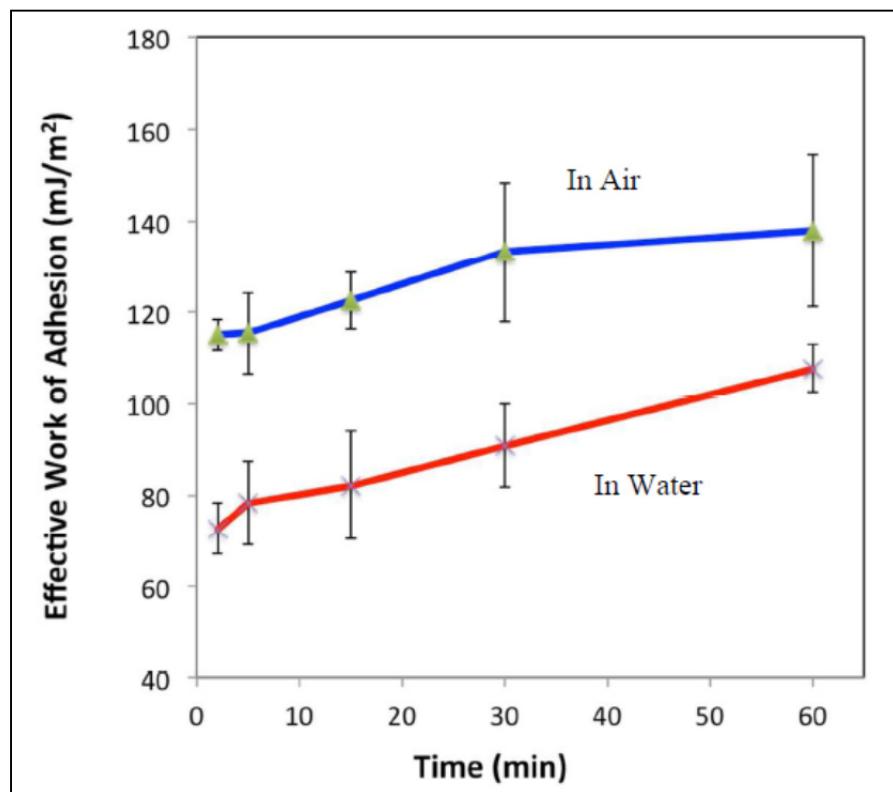


Figure 1.14 Travail d'adhésion entre une pointe en PDMS et le PDA/époxy mesuré par micro-indentation dans l'air et dans l'eau
(Zhang et al., 2013)

L'adhésion dans l'eau s'est avérée plus faible que celle mesuré à l'état sec (Zhang et al., 2013). Le même constat a été fait par Waters et al. (Waters, 2005) qui ont étudié l'adhésion dans l'eau d'une couche mince de cuivre déposé sur du silicium. Le travail d'adhésion qu'ils ont mesuré par micro-indentation dans l'eau est 20 fois inférieur à celui mesuré dans l'air

(0.1 J/m² vs. 2 J/m²). De plus, une délamination de la surface en forme de « cordon de téléphone» (Figure 1.15) apparait clairement lorsque la pointe se déplace en milieu liquide.

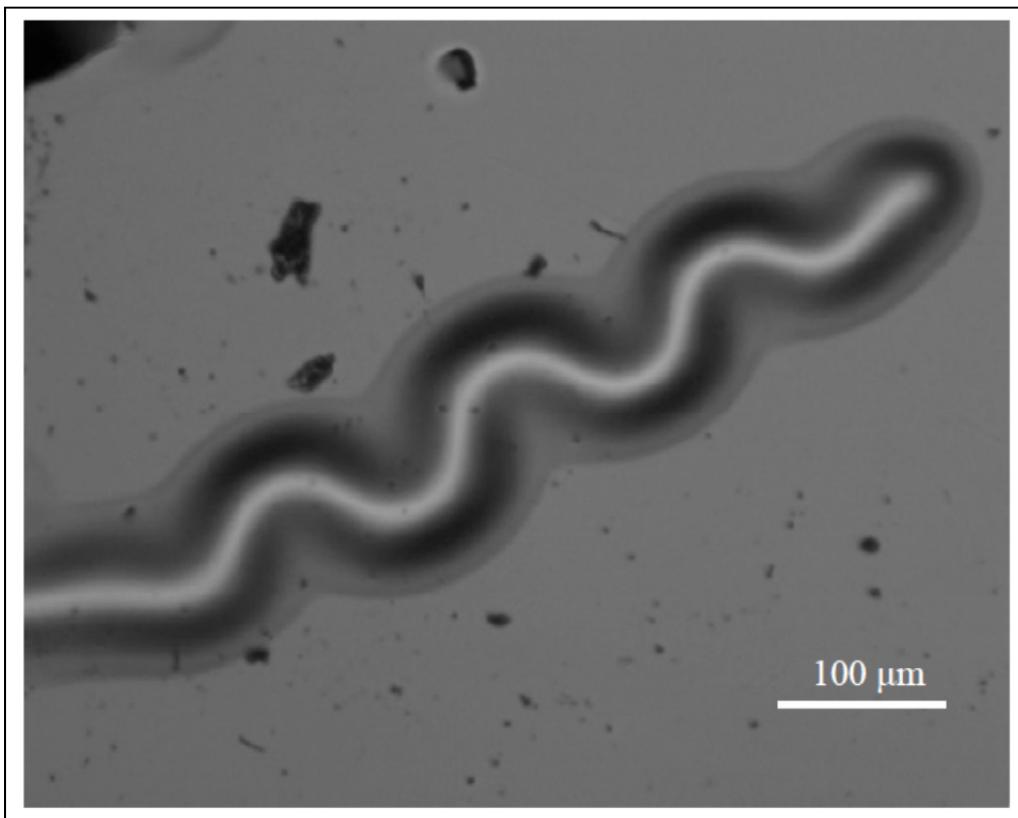


Figure 1.15 Propagation de la délamination en « cordon de téléphone » avec l'introduction de l'eau à l'interface cuivre/silicone
(Waters, 2005)

L'auteur explique ce comportement par un effet combiné des réactions chimiques causées par la pénétration de l'eau à l'interface cuivre/silicone et la minimisation de l'énergie de surface du silicium en contact avec de l'eau. En effet, le diamètre mesuré des cloques causées par la pénétration de la pointe est environ 8 fois supérieur en milieu liquide comparativement au milieu sec ($150 \pm 15 \mu\text{m}$ vs. $20 \pm 5 \mu\text{m}$).

1.5 Objectifs de recherche

À la lumière de ce qui a été présenté en revue de littérature, l'objectif principal de ce mémoire consiste à évaluer et optimiser l'adhésion interfaciale entre le revêtement LP et les polymères utilisés pour les EC, soit le poly(éthylenetéréphthalate) (PET) et le poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE), en milieu sec et humide. De façon plus spécifique, une optimisation des paramètres de prétraitement par plasma sera effectuée pour optimiser l'adhésion du LP sur le PTFE, en se basant sur une technique peu couteuse d'évaluation de l'adhésion. Plusieurs techniques de caractérisation de surface seront utilisées pour comprendre les phénomènes impliqués dans l'amélioration de l'adhésion.

La composition chimique du LP déposé sur PTFE et son évolution en milieu humide fera aussi l'objet d'une évaluation par XPS en fonction de la durée d'immersion en eau déionisée, avec un intérêt particulier sur la teneur en fluor et en amines primaires des revêtements.

Enfin, afin de s'assurer que le prétraitement de la surface n'a pas affecté l'effet pro-adhésif et prolifératif du LP, un test d'adhésion et de croissance des cellules musculaires lisses (CML) sur les revêtements LP déposés sur le PTFE prétraité sera réalisé à titre de comparaison avec le LP déposé sur d'autres supports comme le PET, dont la bonne croissance cellulaire est déjà prouvée par l'équipe.

CHAPITRE 2

MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 Préparation des revêtements LP

2.1.1 Substrats utilisés et préparation des échantillons

Les films en PET et en PTFE de 70µm et 100 µm d'épaisseur respectivement sont obtenus de chez GoodFellow (Cambridge, Angleterre). Ils sont coupés en petits rectangles de 2cmx4cm. Le PET est nettoyé à l'alcool isopropylique dans un bain à ultrasons pendant 3min tandis que le PTFE est nettoyé en profondeur à l'aide d'un sonicateur dans trois bains successifs de 5min d'acétone, d'eau déionisée et d'éthanol respectivement pour enlever toute trace de graisse ou de résidus issus du processus de fabrication. Les deux polymères sont ensuite séchés à l'aide d'un pistolet à azote et rangés dans des boites de pétri hermétiquement scellées.

2.1.2 Système de polymérisation plasma

Le dépôt des revêtements LP par polymérisation plasma est effectué dans un réacteur plasma basse pression (Figure 2.1) avec une chambre cylindrique de 10cm de diamètre interne reliée à un générateur RF de couplage capacitif de 13.56 Mhz et à un système de pompage composé d'une pompe mécanique et une pompe turbomoléculaire. La chambre est alimentée en gaz à l'aide d'un diffuseur en pommeau de douche fixé sur son couvercle.

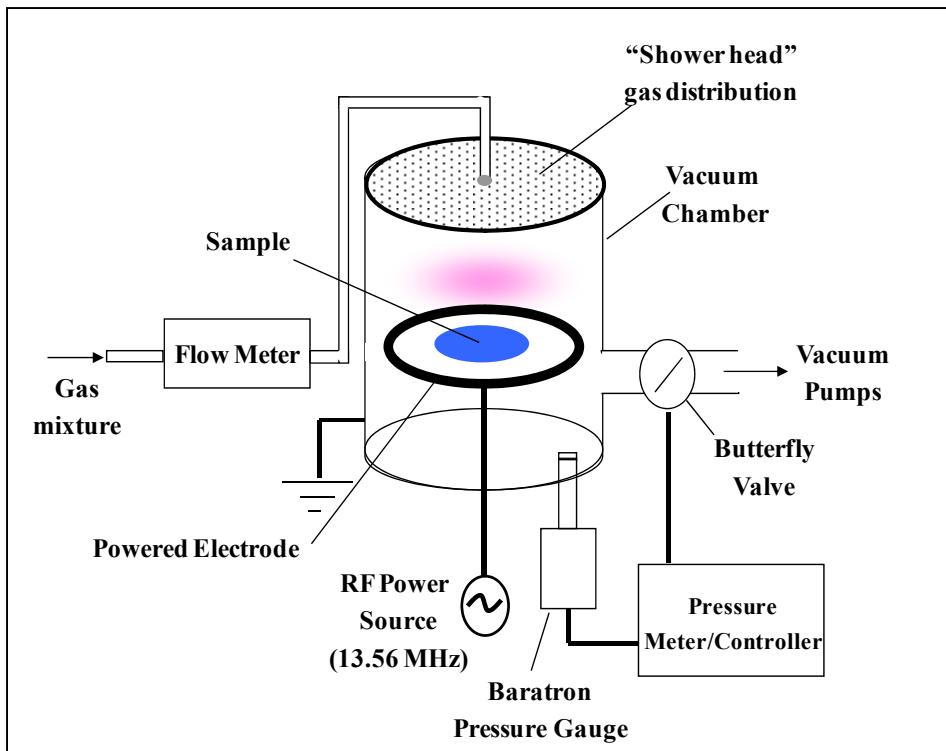


Figure 2.1 Schéma du réacteur plasma utilisé
(Ruiz *et al.*, 2010)

Les échantillons à traiter sont placés sur une plaque d'aluminium reliée à la source RF tandis que la paroi de la chambre est à la masse. La pompe mécanique permettant de créer un vide puis la pompe turbo ramène la chambre à une pression d'environ 10^{-5} Pa. Les paramètres de dépôt utilisés pour la polymérisation plasma ont déjà été optimisés pour obtenir un bon compromis entre la concentration des amines primaires et la stabilité chimique du LP dans l'air et dans l'eau : puissance de 10W, pression de 600 mTorr dans la chambre lors du dépôt, ratio de 0.75 du mélange gazeux $[\text{NH}_3]/[\text{C}_2\text{H}_4]$ avec un flux de gaz de 15 sccm et 20sccm pour le NH_3 et le C_2H_4 respectivement (Ruiz *et al.*, 2010; Truica-Marasescu *et al.*, 2008).. Dans la plupart des essais, la durée de dépôt est de 15min de façon à obtenir des films d'épaisseur d'environ 120nm. Lorsque requis, l'épaisseur des revêtements LP a été mesurée par ellipsométrie sur gaufre de silicium.

2.1.3 Mesure de l'épaisseur du LP par ellipsométrie

Un ellipsomètre de marque M-2000 (J.A.Woollam Co., États-Unis) a été utilisé et les données recueillies sont analysées selon le modèle Cauchy. Les valeurs d'épaisseurs obtenues nous ont permis d'évaluer l'uniformité du dépôt et de déterminer l'épaisseur des revêtements étudiés. L'épaisseur moyenne du revêtement LP pour un temps de traitement de 15min (utilisé dans la plupart des essais) est de $120\text{nm}\pm10\text{nm}$ selon la position du support dans la chambre de déposition.

Rappelons que l'ellipsométrie est une technique optique utilisée pour mesurer l'épaisseur des surfaces planes. Un ellipsomètre comporte généralement quatre composantes : une source lumineuse, un polarisateur, un analyseur et un détecteur (Figure 2.2).

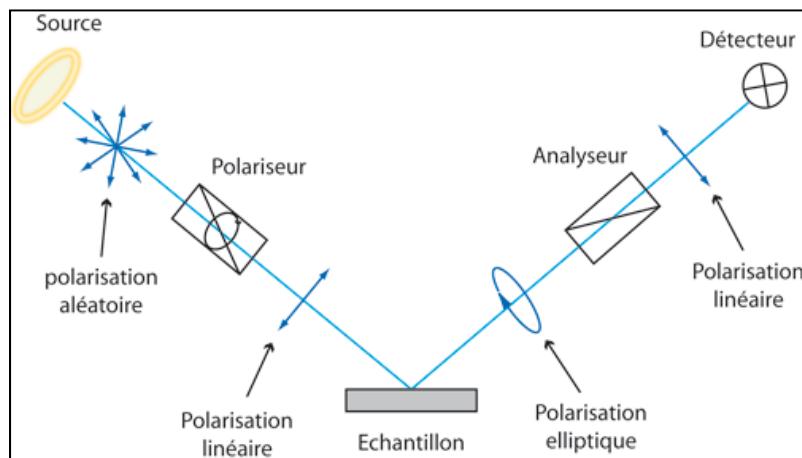


Figure 2.2 Schéma de fonctionnement de base d'un ellipsomètre à polarisateur tournant
(Borella, 2006)

Son principe de fonctionnement est basé sur l'interaction onde-matière. En effet, l'instrument est sensible au changement de polarisation et d'intensité du faisceau lumineux réfléchi et des modèles optiques sont ensuite utilisées pour déduire l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction de la surface étudiée et déduire ainsi l'épaisseur du film traversée par la lumière.

2.2 Prétraitement du PTFE par plasma

Suite aux résultats préliminaires d'adhésion sur le PTFE, une délamination importante des revêtements LP a été constatée, comme nous le verrons dans la section résultats. Pour résoudre ce problème, un prétraitement par plasma a été retenu. Ainsi l'ammoniac, et l'azote à titre de comparaison, ont été choisis pour prétraiter la surface du PTFE avant le dépôt du revêtement LP en utilisant le même système plasma décrit auparavant dans la section (2.1.2). Le choix de ces gaz est justifié par la revue de littérature ainsi que par le fait que le PP qui suit requiert l'utilisation du NH₃.

Les paramètres de prétraitement choisis ont été variés de façon à optimiser l'adhésion. Ainsi, pour évaluer l'effet de chaque paramètre sur l'adhésion, seul un paramètre varie à la fois pendant que les autres sont gardés fixes. Des puissances de 10 à 60W, des valeurs de pression de 75 à 600 mTorr et des temps de prétraitement de 5 à 60s ont été utilisés pour optimiser l'adhésion du LP sur PTFE par plasma d'ammoniac (et d'azote).

2.3 Caractérisation de l'adhésion des revêtements LP par test de pelage

L'évaluation de l'adhésion des revêtements LP et sa potentielle amélioration sur le PTFE prétraité a été effectuée par test de pelage, selon la méthode mise au point et décrite ci-après.

2.3.1 Test de pelage

L'adhésion des revêtements LP sur le PTFE (PTFE-LP) et sur le PET (PET-LP) a été évaluée par test de pelage avec quadrillage (cross-hatch test) selon la norme ASTM F1842 (version 2009) adaptée de la norme D3359 pour des utilisations sur des substrats souples et polymériques.

Le principe de ce test est décrit au chapitre 1. Brièvement, le substrat polymérique est fixé sur un support en verre et aplati à l'aide de ruban adhésif collé sur ces deux côtés, puis un

quadrillage de 6 lignes et 6 colonnes est tracé sur la surface à l'aide d'un bistouri, en faisant attention de ne pas couper toute l'épaisseur du substrat, ensuite une partie d'un ruban adhésif de type Permacel P99 (Nitto Denko, U.S.A) est collée sur toute la surface quadrillée tandis que l'autre extrémité est repliée de façon à former un angle de 180° par rapport à la surface. Une gomme est utilisée délicatement pour assurer une bonne adhésion du ruban (Figure 2.3). Enfin le ruban est retiré d'un seul coup à la main ou à l'aide d'un appareil de traction et la délamination est évaluée. Les détails de la procédure de test sont en Annexe I.

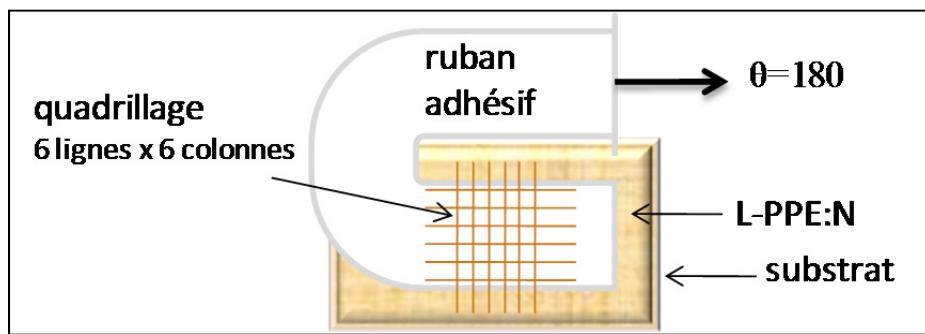


Figure 2.3 Schéma du test de pelage à 180°

Une méthode a été mise au point pour évaluer le pourcentage de délamination du revêtement lors du test de pelage. L'observation par microscopie électronique à balayage (MEB) utilisée dans un premier temps a été remplacée par la suite par une technique de coloration histochimique combinée à une observation au microscope optique afin de bien distinguer le revêtement LP du substrat.

2.3.2 Coloration à la fuchsine acide et caractérisation par microscopie optique

Pour visualiser une éventuelle délamination des revêtements après le test de pelage, une méthode de coloration du LP basée sur la fuchsine acide a été développée. La fuchsine acide est un colorant très utilisé en histologie comme indicateur de la présence du collagène. Elle permet aussi de colorer le cytoplasme, et est utilisée entre autre dans la coloration trichrome de Masson. (Flint *et al.*, 1975). Dans notre application, une solution de coloration à base de la fuchsine acide a été développée dans notre laboratoire et testée avec succès pour colorer

spécifiquement le revêtement LP. Il est à noter que ni le PET, ni le PTFE ne se colore dans cette solution, ce qui permet de bien visualiser les zones délaminées. De plus, l'intensité de la coloration ainsi que sa répartition sur le revêtement nous renseigne sur la qualité et l'homogénéité du dépôt.

Cette solution de coloration est composée de 0.35g de fuchsine acide en poudre (Sigma-Aldrich, Oakville, Canada), 25ml d'acide acétique glacial et 75ml d'eau déionisée. On trempe l'échantillon ayant déjà subi le test de pelage dans cette solution pendant 3 à 5min puis on le rince dans deux bains successifs d'éthanol 70% et on laisse sécher à l'air libre (voir Annexe II pour plus de détails sur le protocole de coloration). Un stéréoscope de type Olympus *SZX10* équipé d'une caméra est utilisé pour visualiser les échantillons (x1.6 et x5) et les images capturées sont ensuite traitées par un logiciel de traitement d'image (*GIMP*). Elles sont tout d'abord converties en niveau de gris, puis binarisées en pixels noirs et blanc. Les pixels noirs représentent les parties délaminées de la surface et on peut donc déduire le taux de délamination :

$$\text{taux de délamination} = \frac{\text{nombre des pixels noirs}}{\text{nombre total des pixels}} \quad (2.1)$$

Tandis que la norme ne suggère qu'une classification des résultats (Niveau 5B à 0B), cette méthode permet de donner un résultat quantitatif.

Un exemple de résultat de coloration du LP avant et après test de pelage est présenté à la Figure 2.4 :

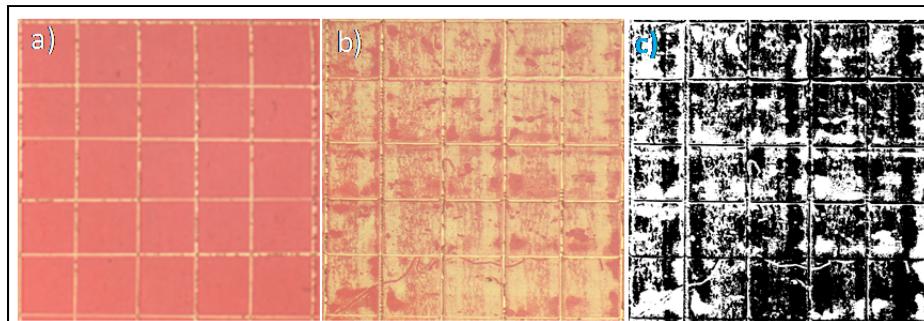


Figure 2.4 Photo du PTFE-LP (x1.6) : a) avant pelage; b) après pelage; c) image seuillée après pelage (un taux de délamination d'environ 56% a été calculé à l'aide du logiciel GIMP)

Il est important à noter qu'un pourcentage de 8 à 11% de délamination correspondant au quadrillage est enlevé manuellement du taux de délamination calculé par le logiciel, qui ne sait pas le déduire automatiquement.

Essais effectués

L'adhésion à sec et en milieu humide sur le PET et le PTFE non traités est évaluée sur des échantillons de 2cm de large et 4cm de longueur et le test reproduit trois fois.

L'adhésion dit à sec a été mesurée en milieu ambiant, tandis que pour l'adhésion en milieu humide, une immersion préalable des échantillons dans de l'eau déionisée est effectuée pendant 5min, 30min, 60min et 24h. Les échantillons sont ensuite retirés et l'excédent d'eau asséché par du papier absorbant. La plupart des essais sont effectué avec des films d'environ 120 nm d'épaisseur (durée de dépôt de 15 min). Cependant lors d'un essai particulier, le temps de dépôt est varié de 5 à 45min pour évaluer l'effet de l'épaisseur des revêtements LP sur l'adhésion interfaciale. Lors de l'optimisation de l'adhésion par prétraitement, tous les résultats sont reproduits trois fois en milieu sec et seules les conditions optimales déterminées à sec sont testées en milieu aqueux.

2.3.3 Mesure de la force du pelage (Peeling test Strength)

Afin d'associer une valeur d'adhésion du revêtement LP lors du test de pelage, une mesure de la force du test de pelage des PPTFE-LP optimisé, PTFE-LP et PET-LP en milieu sec et humide est effectuée à l'aide d'un appareil de traction 3M90 (Instrumentors, U.S.A) et reproduites trois fois. Le montage est composé d'une sonde de mesure de force reliée à une bande de plastique et fixée sur un support métallique (Figure 2.5).



Figure 2.5 Photo de l'appareil de traction 3M90 avec un échantillon placé à 180° par rapport au sens de la traction

L'échantillon à analyser est collé par ses deux extrémités avec un ruban adhésif sur un support en aluminium amovible et parallèle au support métallique. Une extrémité du ruban utilisé pour le test de pelage (P99) est collée sur l'échantillon tandis que l'autre extrémité est collée sur la bande en plastique de façon à former un angle de 180° suivant la norme ASTM F1842 (version 2009). Le déplacement du support amovible est contrôlé par un régulateur de vitesse et un écran LCD permet d'afficher les valeurs moyennes, maximales et minimales des forces mesurées en grammes (gf ou gramme-force). La vitesse de déplacement a été fixée au maximum de l'appareil, soit 17 mm/s. Enfin une coloration à la fuchsine acide est effectuée pour déterminer le taux de délamination.

2.4 Techniques de caractérisation des surfaces

En plus de l'effet sur l'adhésion, l'effet de certaines conditions de prétraitement sur la surface du PTFE a été évalué par goniométrie d'angle de contact, par profilométrie et par spectroscopie photoélectronique X (XPS).

2.4.1 Caractérisation de l'énergie de surface par goniométrie d'angle de contact

L'évaluation de la mouillabilité et de l'énergie de surface des échantillons étudiés a été effectuée à l'aide un goniomètre de marque *AST-VCA Optima* (Billerica, MA, USA). La surface des échantillons est nettoyée à l'aide d'un pistolet à azote puis déposée sur le banc de mesure. Une goutte d'environ $2\mu\text{l}$ est ensuite déposée sur la surface et l'angle formé entre la goutte et la surface est mesuré (Figure 2.6). Dans le cas de l'eau, ceci permet d'évaluer la mouillabilité de la surface.

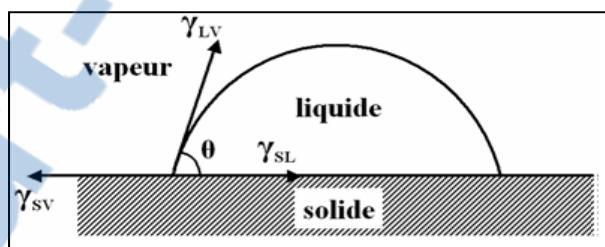


Figure 2.6 Mouillage partiel d'un matériau
(Ngueho Yemele, 2008)

Rappelons que le degré de mouillabilité dépend de l'énergie libre de surface qui représente l'ensemble des forces moléculaires qui interviennent lorsqu'un liquide entre en contact avec une surface solide et peut être calculé à partir de la relation de Young-Dupré suivante :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (2.2)$$

Avec les tensions interfaciales: γ_{SV} solide/gaz ; γ_{SL} solide/liquide et γ_{LV} liquide/gaz.

Pour calculer γ_{SV} il faut donc résoudre l'équation 2.2 . L'angle θ et γ_{LV} sont connues mais l'équation contient 2 inconnues. De plus, selon Owens et Wendt, les forces dispersives γ_{SV}^d attribuées aux interactions dipolaires et les forces non dispersives ou polaires γ_{SV}^p dues essentiellement aux liaisons hydrogène devraient être considérés pour le calcul de γ_{SV} . γ_{SV} peut s'écrire donc comme suit :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^d + \gamma_{SV}^p \quad (2.3)$$

En remplaçant γ_{SV} par sa valeur dans l'équation (2.2) , on aboutit à l'équation suivante :

$$\gamma_{LV} * (1 + \cos \theta) = 2 * \sqrt{\gamma_{SV}^d} * \sqrt{\gamma_{LV}^d} + 2 * \sqrt{\gamma_{SV}^p} * \sqrt{\gamma_{LV}^p} \quad (2.4)$$

C'est une équation à deux inconnues γ_{SV}^d et γ_{SV}^p puisque les valeurs de γ_{LV}^d et γ_{LV}^p sont données par la littérature, il suffit donc d'utiliser deux liquides différents pour résoudre l'équation en supposant évidemment qu'elle est linéaire de type $y=ax+b$.

Dans le cadre de ce travail, l'angle de contact avec de l'eau du PTFE vierge et du PTFE-LP avant et après test de pelage est mesuré. De plus, l'énergie libre de surface du PET, PET-LP, PTFE et PPTFE (50W, 100 mTorr, 15s) est calculé en utilisant trois liquides : l'eau déionisée, le formamide et l'iodure de méthylène. Les résultats obtenus sont reproduits trois fois et sont représentés par les composantes dispersives et polaires.

2.4.2 Mesure de la rugosité par profilométrie

La rugosité de la surface étant un autre paramètre influençant l'adhésion, la rugosité des substrats est donc évaluée. Un rugosimètre de marque Mitutoyo-SV SURFTEST 600 est utilisé pour mesurer la rugosité moyenne arithmétique R_a de nos échantillons dans deux directions perpendiculaires ($R_a(x)$ et $R_a(y)$). Une vitesse de déplacement de 1 mm/s, une longueur de mesure de 5mm et un nombre total de points de 4650 sont les paramètres de mesures expérimentales retenues.

La rugosité moyenne d'une surface tel que décrite dans la Figure 2.7 est la moyenne arithmétique de tous les ordonnés (pic et creux) dans une longueur de base.

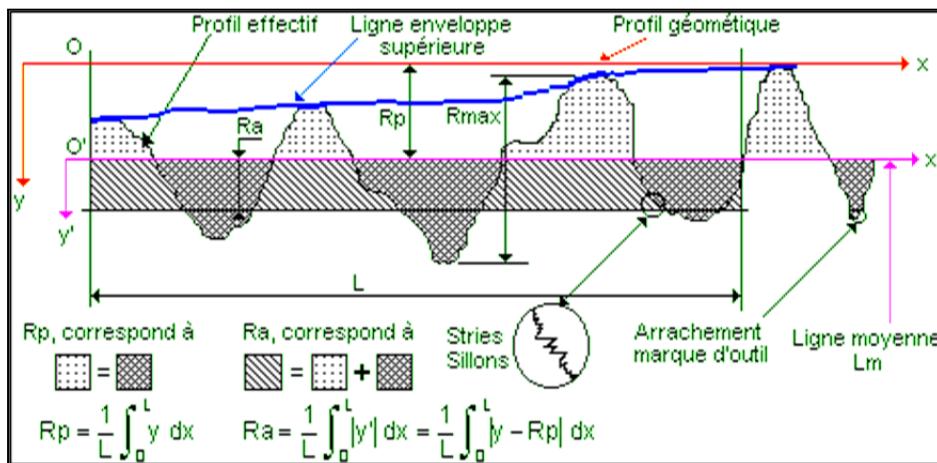


Figure 2.7 Profile de rugosité type d'une surface selon la norme ISO 4287
(tirée du site web : <http://www.ac-creteil.fr/lycees/94/ebranlycreteil/cours/techno/html/rugosite00.htm>)

2.4.3 Spectroscopie photoélectronique X (XPS)

La défluorination et le greffage des atomes d'azote sur la surface du PTFE après le prétraitement par plasma représentées par les ratios [F]/[C] et [N]/[C] respectivement sont évaluées par XPS. L'XPS est aussi utilisée pour comparer la composition chimique et particulièrement la teneur en amines primaires du revêtement LP déposé sur le PTFE prétraité à l'état sec et humide par rapports aux revêtements LP déposés sur les autres surfaces. Un appareil XPS de type VG ESCALAB 3MKII a été utilisé avec une source de radiation non-monochromatique de Mg K α et un angle d'émission de 0° (Truica-Marasescu *et al.*, 2008). Le spectre C1s du carbone dont l'énergie de liaison est 285 eV est utilisé comme référence pour corriger les effets éventuels des charges surfaciques. L'analyse spectrale est réalisée par logiciel Avantage V4.12 (ThermoElectron Corporation) qui calcule le pourcentage atomique de tous les éléments chimiques présents à la surface à l'exception de l'hydrogène. Le pourcentage atomique de tous les éléments chimiques présents est calculé par intégration de l'aire sous le pic désiré et après soustraction de la ligne de base non

linéaire de type Shirley et en utilisant les facteurs de sensibilité répertoriés dans la table de Wagner selon l'équation suivante :

$$C_i = \frac{\frac{A_i}{RFS_i}}{\sum_i \frac{A_i}{RFS_i}} \quad (2.5)$$

A_i et RFS_i représentent l'aire sous le pic et le facteur de sensibilité relative (RFS) de l'élément i respectivement.

2.4.4 Dérivatation chimique

La concentration surfacique des amines primaires est calculée indirectement par dérivatation chimique du (trifluoromethyl)benzaldéhyde (TFBA) qui se lie sélectivement avec les groupements d'amines primaires (NH_2) présentes à la surface du revêtement LP pour former des imines (Figure 2.8) (Girard-Lauriault, 2009) :

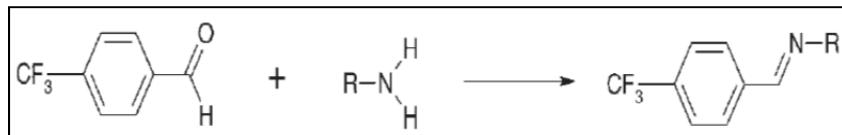


Figure 2.8 Réaction du TFBA avec les groupements d'amines primaires

(Girard-Lauriault, 2009)

Le protocole de préparation est en Annexe III. La concentration des amines primaires est calculée d'après la mesure de la concentration en fluor par XPS après dérivatation chimique à partir de l'équation suivante (Ruiz *et al.*, 2010) :

$$\frac{[NH_2]_u}{[N]_u} = \frac{[F]_d}{3[N]_d} \times 100 \quad (2.6)$$

Avec : u = avant dérivation et d = après dérivation.

2.4.5 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR-ATR)

Pour évaluer l'évolution de la composition chimique du film LP suite à l'immersion en milieu liquide, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a également été utilisée. Il s'agit d'une méthode d'analyse de la composition moléculaire basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Une radiation émise dont l'énergie du rayonnement est proche de celle de vibration d'une molécule va être absorbée et une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise sera enregistrée (Essendoubi, 2007). Les spectromètres utilisés génèrent des radiations situées entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} couvrant ainsi le domaine d'énergie de la majorité des molécules. Pour caractériser le revêtement LP, un spectromètre IR de marque Bio-Rad FTS-3000 Excalibur Series en mode réflexion totale atténue (ATR) a été utilisé (Figure 2.9). Le FTIR-ATR offre une bonne sensibilité (1 cm^{-1}) et il est particulièrement adapté pour les couches minces déposées sur des substrats non transparents et des films polymériques. Cependant, la profondeur de sonde (environ $1\mu\text{m}$) est beaucoup plus grande que l'épaisseur des revêtements utilisés dans cette étude (environ 100nm) (Girard-Lauriault, 2009). Un traitement de signal permettant de soustraire la contribution du spectre du substrat dans le spectre du revêtement est réalisé.

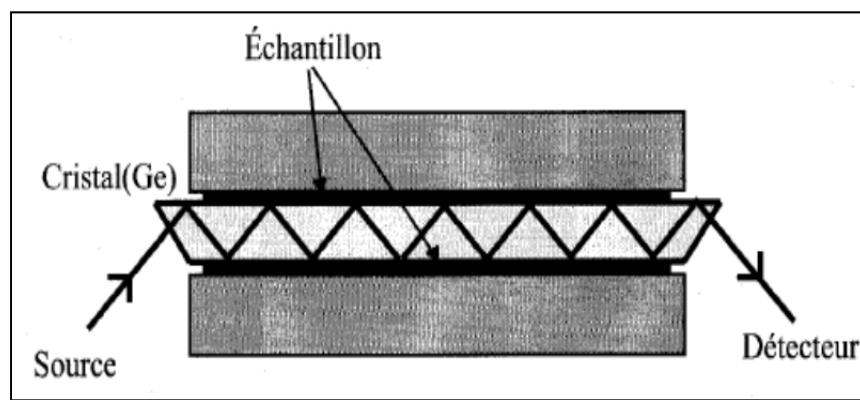


Figure 2.9 Réflexions totales internes du faisceau en spectroscopie FTIR-ATR
(Girard-Lauriault, 2009)

2.4.6 Culture cellulaire sur les revêtements LP

Un test d'adhésion et de croissance des cellules musculaires lisses vasculaires (CML) sur les revêtements LP déposés sur le PTFE prétraité est effectué pour évaluer un éventuel impact du prétraitement de la surface sur l'effet pro-adhésif et prolifératif du revêtement LP. Le LP déposé sur PET, dont les bonnes performances sont déjà établies par l'équipe du laboratoire, est ajouté au test à titre de comparaison, ainsi qu'une plaque de culture en polystyrène (PCP) et une surface en PTFE vierge, respectivement comme contrôles positif et négatif. Les échantillons étudiés sont coupés sous la hotte biologique et placés au fond des puits de trois plaques de culture cellulaire de 24 puits chacune correspondant à des périodes de croissances de 1, 3 et 6 jours. Le design de la plaque est présenté par la Figure 2.10.

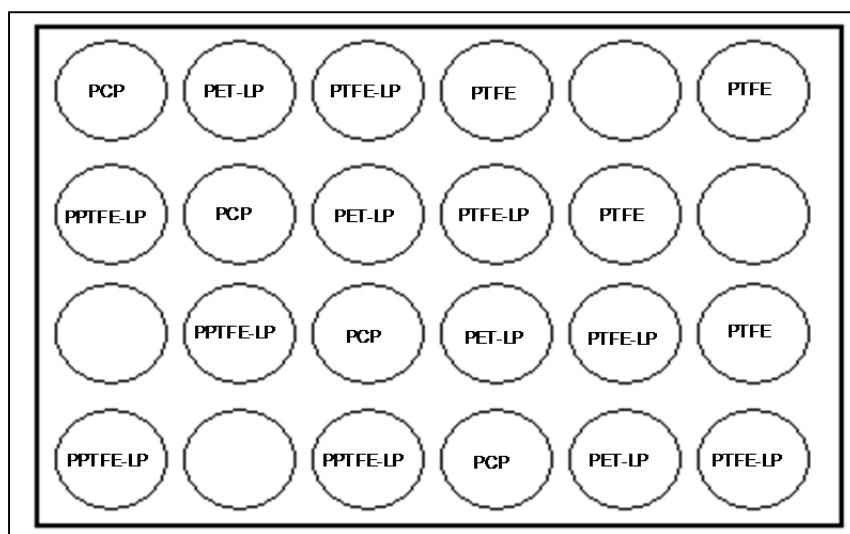


Figure 2.10 Design de la plaque de culture utilisée pour le test d'adhésion et croissance des CML

Les surfaces ont été stérilisées par immersion dans une solution d'éthanol 70% pendant 5 minutes. Des cylindres creux (« cloning ») sont ensuite placées au centre des surfaces afin de retenir les films au fond des puits et d'accueillir la suspension cellulaire.

Une lignée de cellules VSMC de rats (ATCC, Manassas, VA) est cultivée dans un milieu constitué d'un mélange 1 :1 de DMEM (Dulbecco's Minimum Essential Medium Modified) et de mélange nutritif Ham's F12 (DMEM/F12; Gibco BRL, Invitrogen, Grand Island, NY, US) additionné de 1% de la pénicilline streptomycine (PS). Les cellules sont mises en suspension et 200 μ l de cette solution (milieu complet + VSMC) est déposée dans chaque puits (20000 cellules /puits). On laisse adhérer sur les surfaces durant 4 heures puis les surfaces sont rincées afin d'éliminer les cellules non adhérées. Enfin, 500 μ l de milieu neuf (milieu VSMC complet + PS) est remis dans chaque puits sans les clonings et les trois plaques correspondant à des périodes de croissance de 1, 3 et 6 jours sont déposées dans un incubateur à 37°C (5% de CO₂).

La quantité de cellules sur les différences surfaces est comparées par spectrophotométrie en utilisant une solution de Bleu d'Alamar (AlamarBlue) dont la fluorescence est proportionnelle au nombre de cellules, 50 μ l d'alamar blue est ajouté dans chaque puits et on laisse incuber pendant 4 heures à 37°C.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS

3.1 Caractérisation de l'adhésion

Pour évaluer l'adhésion du LP sur le PTFE et le PET, des tests de pelage suivi par une coloration dans une solution à base de fuchsine acide sont effectuées. Il a été confirmé que cette solution colore uniquement le revêtement LP et non le PET ni le PTFE et que la coloration est bien visible par microscopie optique.

Une série de traitement d'images est ensuite réalisée pour quantifier le taux de délamination par rapport à la surface étudiée. La Figure 3.1 représente les résultats obtenus :

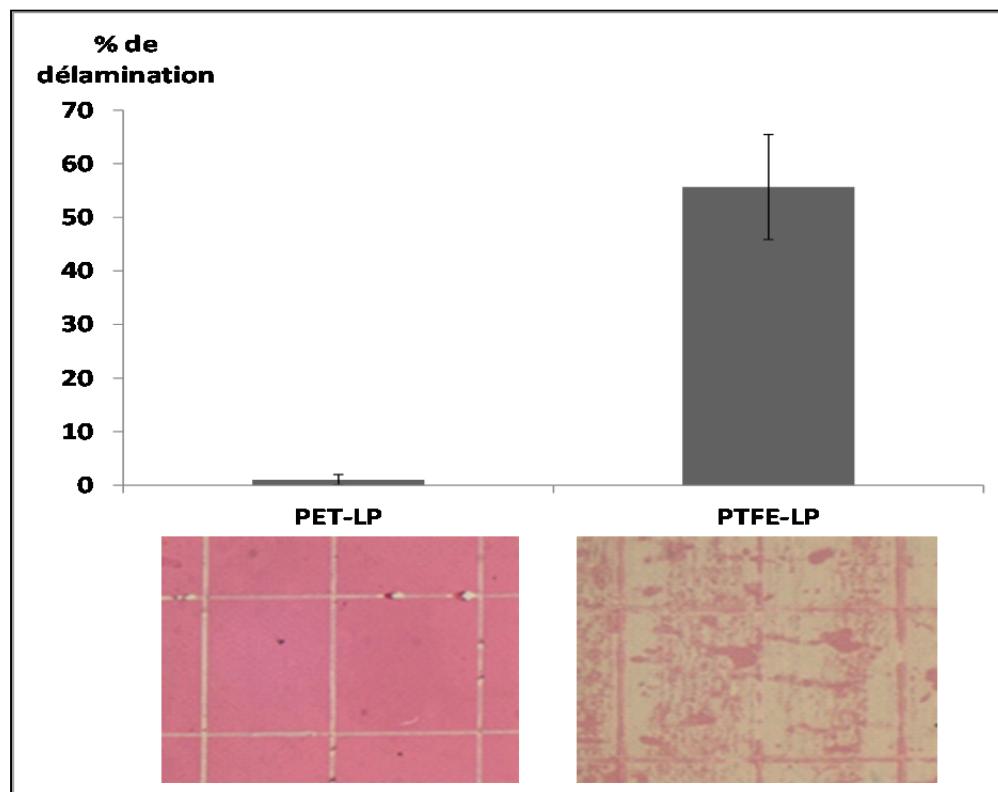


Figure 3.1 Taux de délamination des PET-LP et PTFE-LP à l'état sec après test de pelage (n=3)

Le revêtement LP semble adhérer bien sur le PET (avec un taux de délamination quasi-nul $1\% \pm 1\%$). Par contre il se détache significativement sur le PTFE, avec un taux délamination moyen de $56\% \pm 10\%$. L'épaisseur du revêtement ne semble pas influencer grandement le résultat puisque l'adhésion est similaire pour des temps de dépôt des PTFE-LP de 5 à 45 min. (ce qui représente une épaisseur de 40 nm à 360 nm environ) (Figure 3.2).

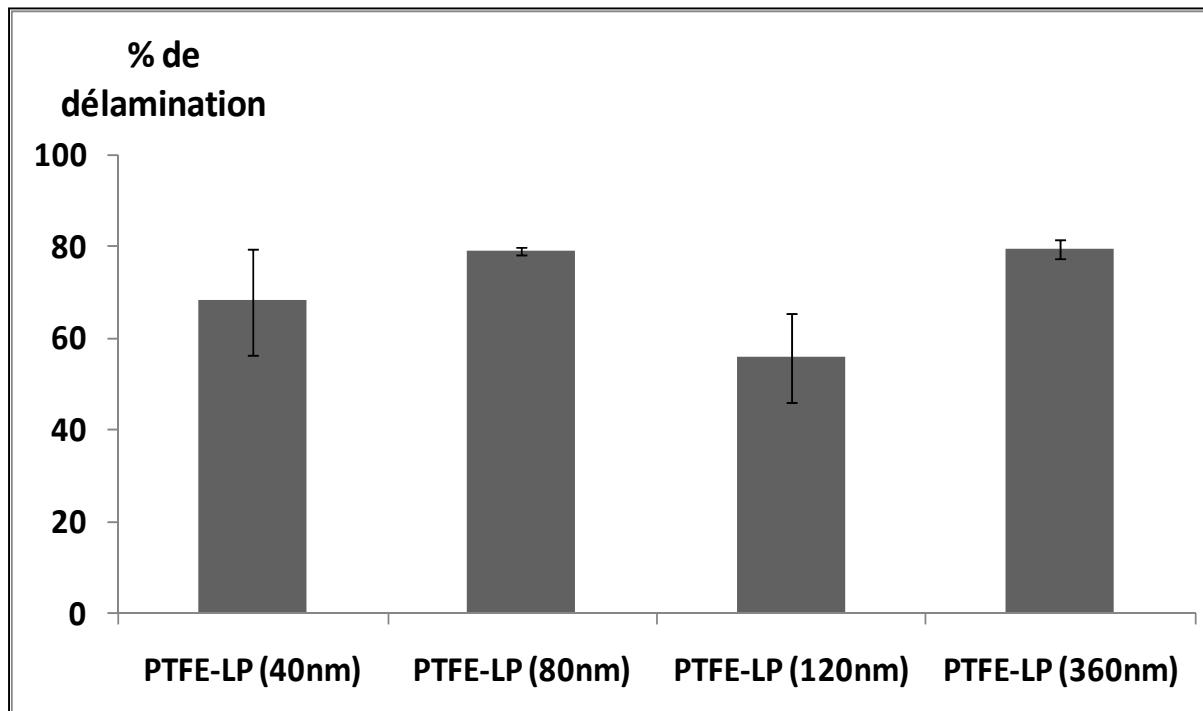


Figure 3.2 Taux de délamination du PTFE-LP à différents temps de dépôt (n=3)

Les résultats obtenus montrent clairement un manque d'adhésion important du revêtement sur le PTFE. Ceci n'est pas étonnant et sera discuté plus loin. Un prétraitement de la surface par plasma du PTFE a donc été envisagé pour améliorer l'adhésion. L'optimisation de ces paramètres a été effectuée en se basant sur la caractérisation de l'adhésion en milieu sec, par test de pelage et coloration tels que décrits précédemment. De plus, l'effet de certains traitements de surface sur la rugosité, l'énergie de surface et la composition chimique de la surface du PTFE est détaillé dans les sections suivantes.

3.2 Amélioration de l'adhésion en milieu sec

La surface du PTFE a été prétraitée par plasma avant le dépôt du revêtement LP dans le même réacteur plasma. Ensuite, l'adhésion du LP sur le PTFE prétraité (appelé ci-après, PPTFE-LP) a été étudiée, en milieu sec, en fonction de la puissance, de la pression, du temps de prétraitement et de la nature du gaz utilisé (NH_3 ou N_2) tel que décrit au chapitre 2.

3.2.1 Effet de la puissance du générateur RF

Le pourcentage de délamination du PPTFE-LP a été évalué à puissances croissantes de prétraitement. La Figure 3.3 montre les résultats obtenus.

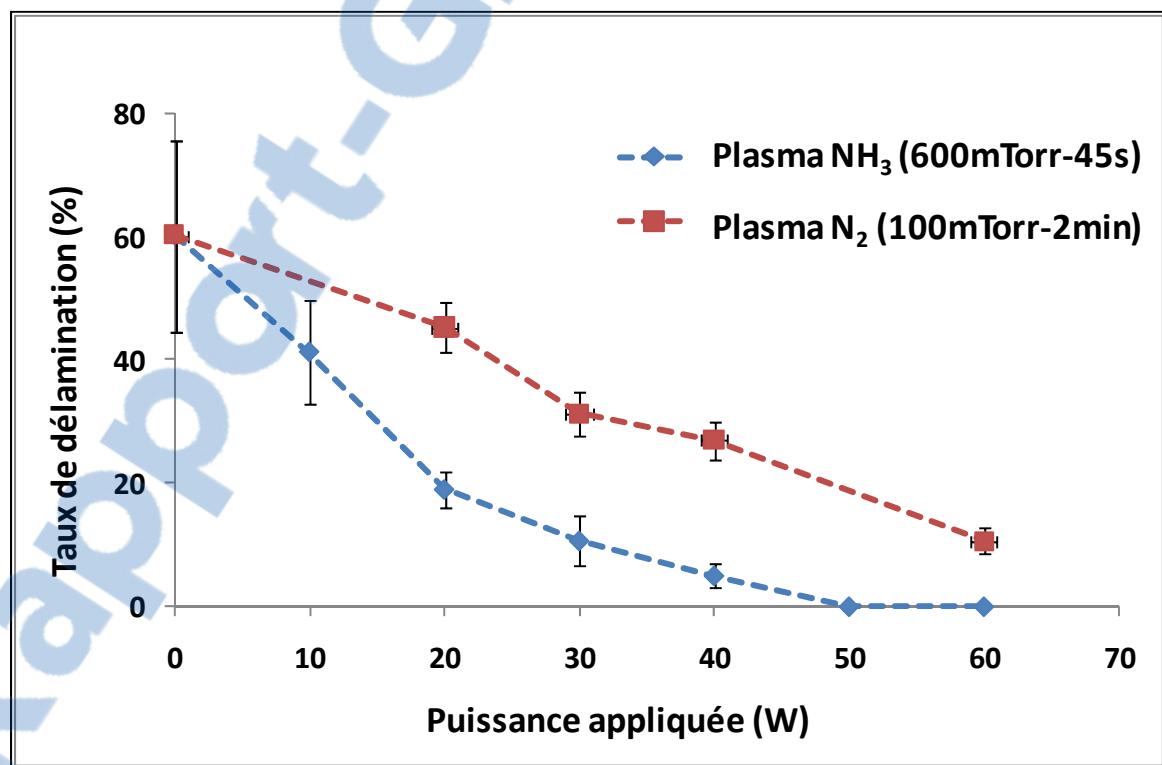


Figure 3.3 Pourcentage de délamination du revêtement LP en fonction de la puissance appliquée lors du prétraitement, pour une durée de 45s pour le prétraitement par plasma NH_3 et de 120s pour le prétraitement par plasma N_2 (n=3)

Selon la Figure 3.3, le taux de délamination diminue lorsque la puissance augmente. Ceci est logique et peut être expliqué par l'effet du bombardement ionique qui s'intensifie avec la puissance et donc une accélération du rythme d'ablation des atomes fluors de la surface du PTFE. Ces atomes se lient par la suite avec des atomes d'hydrogène et d'azote pour former des molécules HF (plasma NH₃) et NF₃ (plasma NH₃ et N₂) volatiles facilement évacuable par le système de pompage (Liston, 1994; Vandencasteele, Fairbrother et Reniers, 2005; Yang, Kang et Neoh, 2001).

Pour une durée de 45s, un taux de délamination nul selon le test de pelage est obtenu avec une puissance de 50W ou plus avec le plasma NH₃. En contraste, le taux de délamination est systématiquement plus élevé avec le plasma N₂, malgré une durée plus longue de prétraitement et une pression plus faible. Le minimum de délamination obtenu est de 11% pour une puissance de 60W et une pression de 100mTorr.

3.2.2 Effet de la pression et du temps de prétraitement

Suite aux résultats d'étude de l'influence de la puissance sur la délamination, un prétraitement par plasma NH₃ à 50W est retenu et une étude plus exhaustive en fonction de la pression et du temps de prétraitement est réalisée pour optimiser les conditions du prétraitement. Les résultats sont présentés à la Figure 3.4.

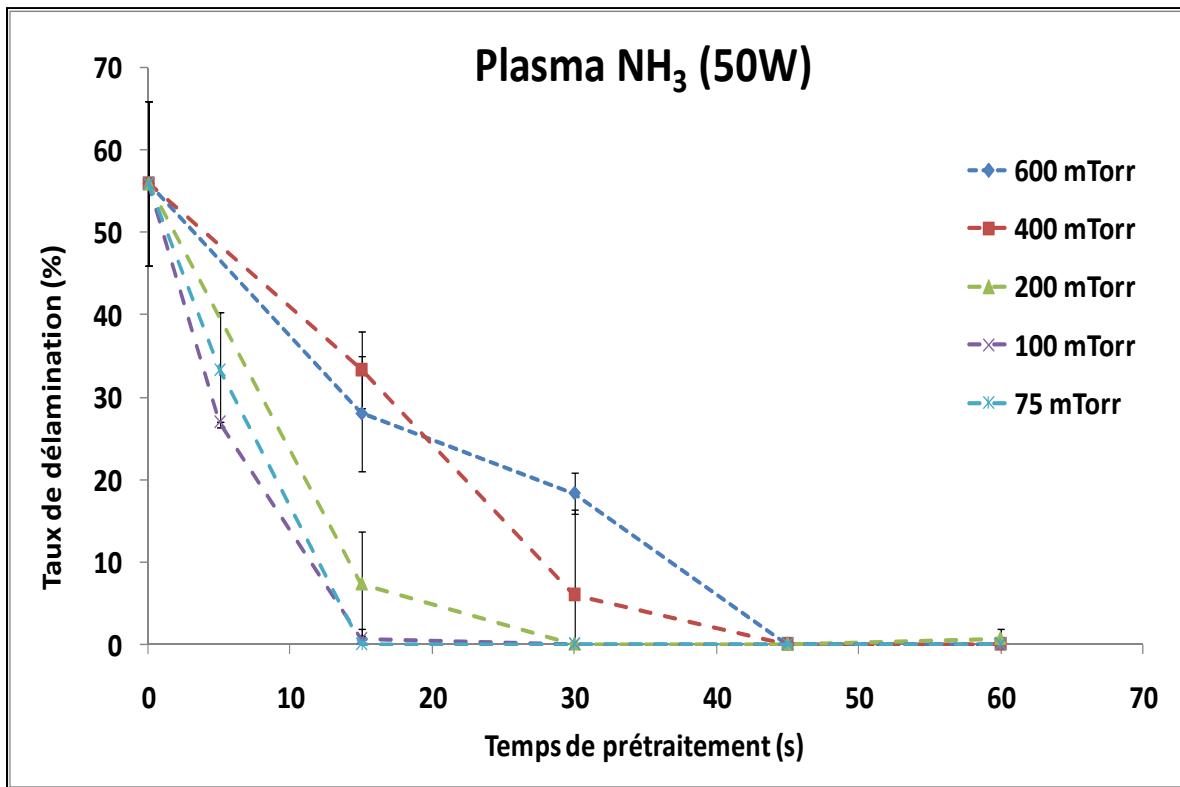


Figure 3.4 Effet de la pression et du temps de prétraitement sur le taux de délamination du PPTFE-LP ($n=3$)

On observe que la durée minimale du prétraitement par plasma NH_3 pour obtenir une délamination de 0% est de seulement 15s à 100mTorr. Le même résultat est obtenu à 200mTorr mais avec un temps de prétraitement de 30s. Pour des valeurs de pressions supérieures (400 ou 600 mTorr), un minimum de 45s de prétraitement est nécessaire pour assurer une très bonne adhésion d'après ce type de test.

3.3 Adhésion du LP en milieu aqueux

Étant donné l'importance, pour les applications biomédicales, de l'adhésion du LP non seulement à sec mais lorsqu'immergé dans un milieu liquide, l'adhésion du LP sur PET, PTFE non traité et PTFE traité par plasma NH_3 (50W, 100mTorr, 15s) a été testé par test de pelage après immersion dans l'eau déionisée durant 5, 30, 60min et 24 heures. Les résultats présentés à la Figure 3.5 montrent une délamination du LP préalablement immergé et ce,

non seulement sur le PTFE mais aussi sur le PET. Cet effet est observé après seulement 5min d'immersion dans l'eau et dépend du temps d'immersion dans le cas du PET. Par contre, le PPTFE-LP semble résister assez bien à l'effet de l'hydratation avec une perte d'adhésion d'environ 5-10% seulement. La différence est nettement significative ($p<0.01$ calculé par le test de Student) et on peut déduire que le prétraitement plasma a permis d'améliorer l'adhésion du LP non seulement en milieu sec mais aussi en milieu humide.

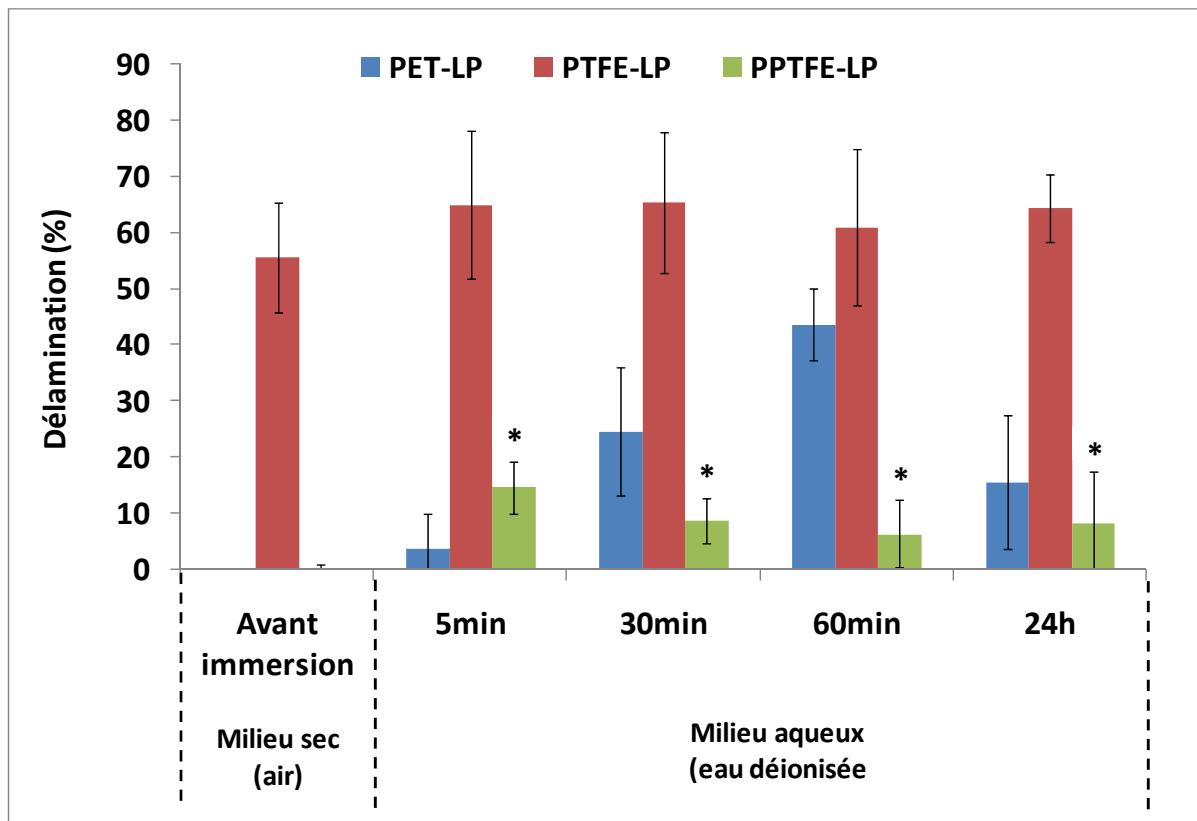


Figure 3.5 Évolution du taux de délamination du LP des différentes surfaces en fonction du temps d'immersion en eau déionisée (n=3)

3.4 Mesure de la force du test de pelage

Afin d'estimer la force appliquée lors du test de pelage sur le revêtement LP déposé sur le PET, le PTFE et le PPTFE en milieu sec et aqueux et pour se situer par rapport aux données de la littérature concernant le taux d'amélioration d'adhésion par prétraitement plasma, une série de mesures de la force lors du test de pelage est effectuée suivant la norme ASTM

F1842. La Figure 3.6 et la Figure 3.7 présentent les forces moyennes et les de délaminations obtenus :

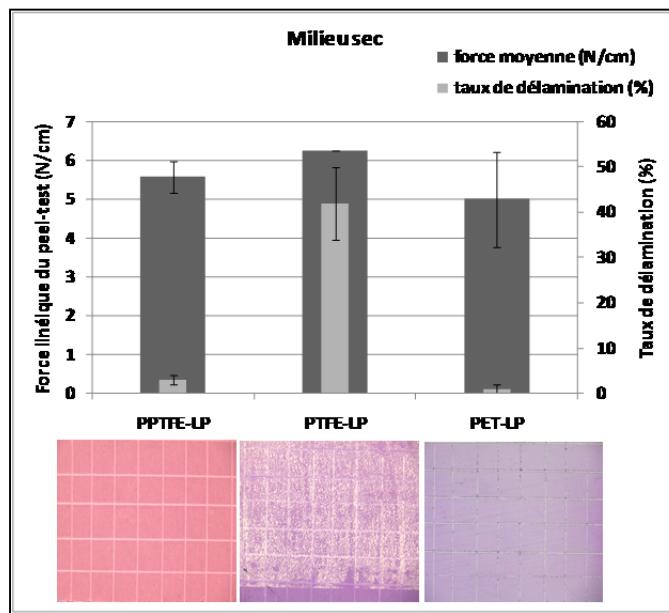


Figure 3.6 Force moyenne mesurée lors du pelage et taux de délamination correspondant du revêtement LP déposé sur PET et PTFE traité et non traité en milieu sec ($n=3$)

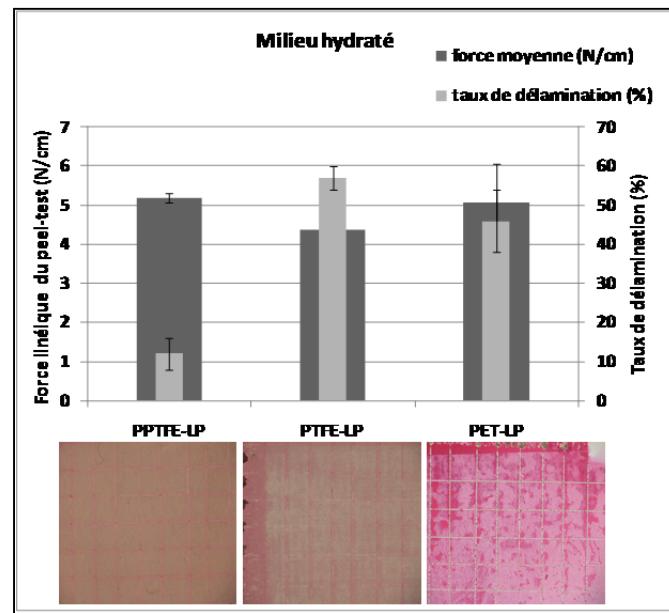


Figure 3.7 Force moyenne mesurée lors du pelage et taux de délamination correspondant du revêtement LP déposé sur PET et PTFE traité et non traité en milieu aqueux ($n=3$)

Pour une vitesse de déplacement de 17 mm/s, soit la vitesse maximale de l'appareil de mesure utilisé, on obtient quasiment les mêmes valeurs moyennes de forces linéaires, autour de 5 à 6 N/cm, pour tous les échantillons testés, même pour ceux pour lesquels aucune délamination du LP a été observé. Dans ce dernier cas, on peut en déduire qu'il s'agit, de la force nécessaire pour séparer le ruban adhésif (P99) du revêtement LP. Dans le cas où aucune délamination n'est observée, l'adhésion du LP sur le substrat est donc supérieure à celle de l'adhésif sur le LP. Dans le cas du PTFE non traité, un comportement en « zig zag » de la force instantanée est observée, en milieu sec, du fait que le revêtement LP adhère moins sur ce dernier et qu'il faudrait appliquer à chaque fois un peu plus de force pour pouvoir déloger le LP dans les endroits striés du PTFE. En milieu hydraté, les forces moyennes mesurées sont inférieures à celles obtenues en milieu sec à cause de l'hydratation de la surface du LP et de la pénétration des molécules H₂O à l'interface.

Malgré la différence de vitesse de pelage (17 mm/s avec l'appareil et estimée à environ 80 mm/s manuellement), les taux de délamination calculés après le test de pelage sont proches de ceux trouvés lors de nos essais précédents faits manuellement. Ces résultats confirment donc les résultats précédents, en particulier, l'adhésion du PET-LP en milieu hydraté.

De plus, tel que présentée par la Figure 3.8, lorsque l'on mesure l'adhérence du ruban adhésif directement sur la surface du PTFE, le prétraitement plasma du PTFE a permis d'améliorer la force d'adhésion d'un facteur de 6 par rapport au PTFE vierge.

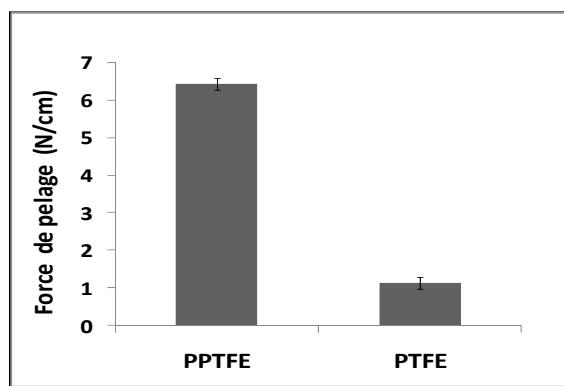


Figure 3.8 Force moyenne mesurée lors du test de pelage du PTFE traité et non traité

3.5 Effet du prétraitement plasma sur la surface du PTFE

Pour comprendre davantage l'amélioration de l'adhésion du LP sur le PTFE prétraité, les changements des propriétés de surface du PTFE induits par le prétraitement plasma telles que la composition chimique, la mouillabilité et la rugosité de surface ont été évalués. Ainsi, la composition chimique a été analysée par XPS, l'énergie de surface a été mesurée par goniométrie d'angle de contact et la rugosité évaluée par profilométrie.

3.5.1 Composition chimique de la surface

Nous avons vu au chapitre 1 l'importance de la défluorination de la surface du PTFE pour améliorer l'adhésion (Ozeki et Hirakuri, 2008). La Figure 3.9 confirme une diminution du rapport F/C avec le temps de prétraitement par plasma NH₃ de 10W et 50W, à une pression similaire à celle utilisée lors du dépôt, soit 600 mTorr. Tel qu'attendu d'après la revue de littérature (Yang, Kang et Neoh, 2001), le rapport F/C diminue plus vite lorsque la puissance augmente. Il passe de sa valeur initiale de 2 à 0.8 pour un traitement de 10W et 60s comparé à 0.6 pour une puissance de 50W et un temps de prétraitement de 45s.

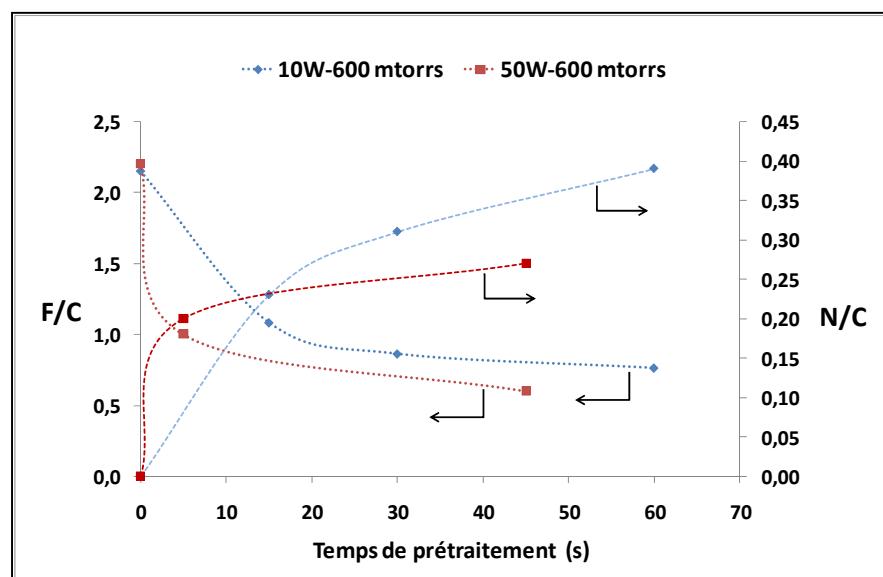


Figure 3.9 Variation des rapports F/C et N/C du PTFE en fonction du temps de traitement et de la puissance appliquée

Cette diminution est accompagnée d'une augmentation du rapport N/C qui correspond à l'accroissement du taux du greffage d'atomes d'azote sur la surface du PTFE avec le temps de prétraitement.

Le prétraitement semble conditionner la surface du PTFE en éliminant les atomes de fluor responsables de l'hydrophobilité du PTFE et en créant des sites réactifs avec ou sans fragments azotés susceptibles de former une bonne adhésion avec le revêtement LP.

3.5.2 Énergie de surface

Étant donné l'importance de l'énergie de surface dans l'adhésion, des mesures d'angle de contact de trois liquides différents ont été effectuées afin de calculer l'énergie de surface de nos échantillons avant et après prétraitement selon le modèle Owens-Wendt expliqué auparavant dans le chapitre 2. Les résultats obtenus sont représentés par la Figure 3.10 :

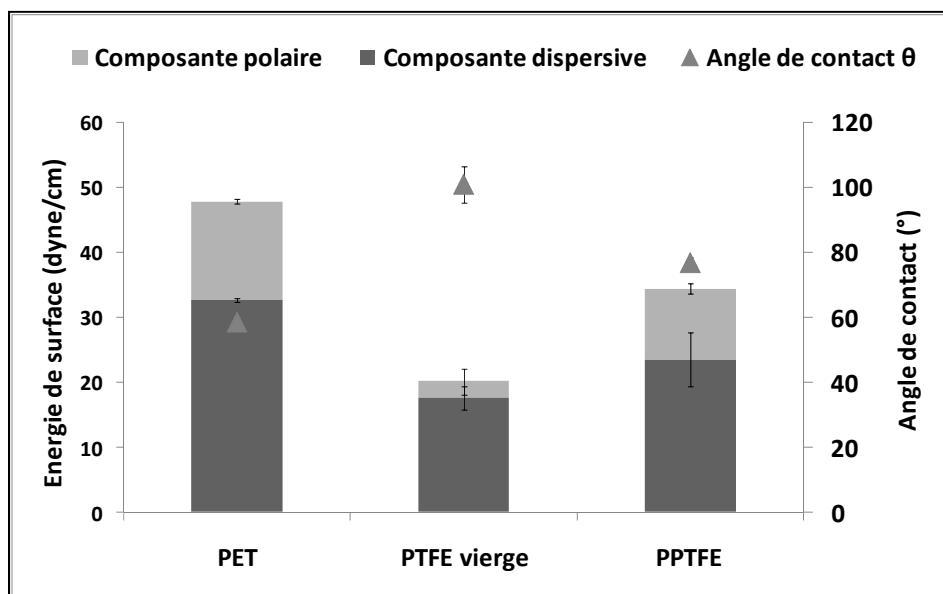


Figure 3.10 Énergie de surface et angle de contact avec l'eau du PET et du PTFE avec et sans prétraitement

L'énergie de surface du PTFE vierge est telle qu'attendue d'après la revue de littérature (18 à 20dynes/cm), c'est à dire faible avec seulement 20 dynes/cm en comparaison avec celle du PET qui est de 47dynes/cm. Un prétraitement de 50W et seulement 15s semble suffisant pour quasiment multiplier par deux l'énergie de surface du PTFE (34dynes/cm), en grande partie en augmentant la composante polaire. L'angle de contact du PTFE avec l'eau a, pour sa part, diminué de 30° avec le prétraitement.

3.5.3 Rugosité de surface

L'adhésion est également connue pour être influencée par la rugosité de la surface. La rugosité de la surface des films de PTFE a été mesurée afin d'évaluer de potentiels changements de la morphologie de la surface lors du prétraitement.

La Figure 3.11 présente la rugosité arithmétique moyenne R_a du PTFE sans prétraitement comparativement à celles de PTFE avec un traitement de 60W et 5s et un traitement de 50W et 15s mesurées dans les deux directions X et Y. Les rugosités du PET et du verre ont été rajoutées à titre comparatif.

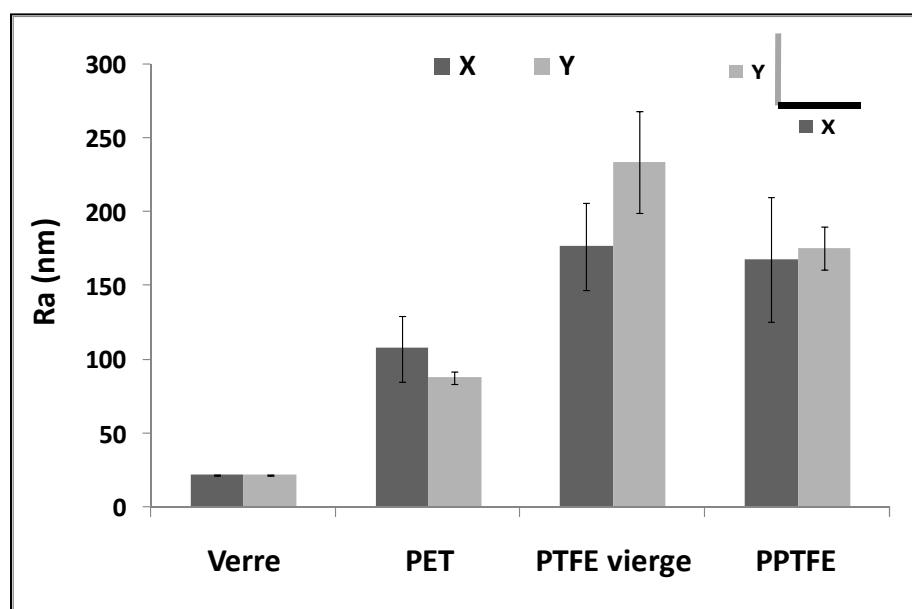


Figure 3.11 Rugosité moyenne du PTFE avec et sans prétraitement (n=3)

On observe notamment que les films de PTFE utilisés dans le cadre de cette expérience avaient une rugosité assez importante, nettement supérieure au verre et au PET. Il est important de mentionner que plusieurs films de PTFE provenant de différentes compagnies ont été testés et que celui-ci (Goodfellow, 0.1mm d'épaisseur) était le moins rugueux. Ceci est lié à la méthode de fabrication par drayage (ou « skiving » en anglais) de ce polymère.

On observe une certaine diminution de la rugosité après le prétraitement du PTFE mais les écarts de mesures relevées ne permettent pas de déduire un éventuel effet du prétraitement sur la rugosité de la surface du PTFE. Quoiqu'il en soit, la rugosité n'est sans doute pas le plus déterminant ici puisque l'adhésion est meilleure sur le PTFE pré-traité, pourtant de rugosité égale ou plus faible que le substrat non traité.

Les résultats de mesure d'énergie de surface ainsi que ceux de la défluorination de la surface suggèrent que l'adhésion est influencée beaucoup plus par le changement de la chimie de la surface du PTFE que par son changement morphologique ou structurel.

L'adhésion étant optimisée et les changements des propriétés de surface du PTFE évalués, nous nous sommes intéressé à étudier l'évolution de la composition chimique du LP sur le PTFE prétraité en milieu humide, en comparaison avec celles des LP déposés sur les autres surfaces. Les résultats sont présentés dans la section suivante.

3.6 Analyse XPS du revêtement LP en milieu sec et aqueux

Bien que l'absence de solubilité des revêtements LP ait été vérifiée dans le cadre d'une étude précédente, il était essentiel d'analyser sa composition chimique lorsque déposé sur le PTFE (pré-traité ou non) ainsi que de possibles changements suite à l'immersion en solution aqueuse. Pour s'approcher des conditions réelles subies *in vivo* par les EC, les revêtements LP déposés sur PET, PTFE, PPTFE ont été immersés dans une solution d'eau déionisée durant 1 et 7 jours. La composition chimique de la surface a été ensuite étudiée par XPS.

3.6.1 La sélectivité des amines primaires $[\text{NH}_2]/[\text{N}]$

L'évolution de la composition du LP en amines primaires a été étudiée grâce à la dérivatisation chimique expliquée au CHAPITRE 2. La Figure 3.12 présente le pourcentage des amines primaires par rapport au volume total d'azote ou la sélectivité $[\text{NH}_2]/[\text{N}]$. À l'état sec (i.e., 0j), la $[\text{NH}_2]/[\text{N}]$ du PET-LP et du PTFE-LP sont similaires avec environ 37%. Elle semble augmenter avec l'effet du prétraitement avec 57% dans le cas du PPTFE50W-LP. Ceci est dû probablement au greffage des fragments et groupements azotés (N^* , N^+ , NH^* ,..) lors du prétraitement. En milieu hydraté, une diminution de la sélectivité de tous les échantillons a été observée.

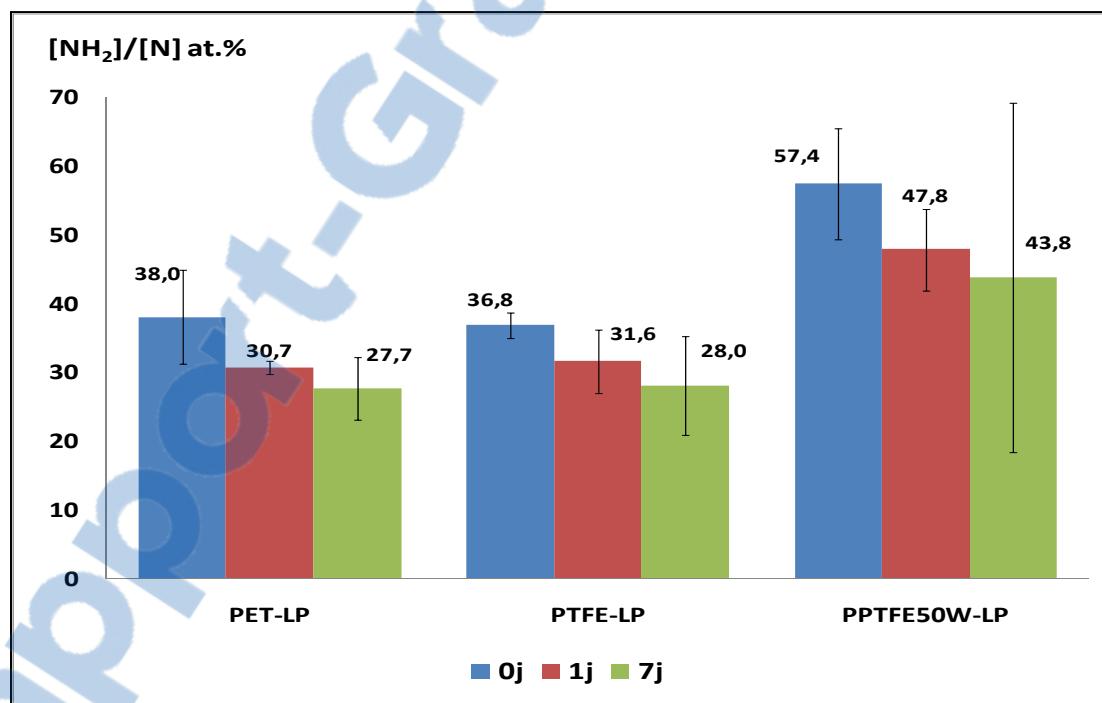


Figure 3.12 Variation du rapport $[\text{NH}_2]/[\text{N}]$ en fonction de la période d'immersion dans l'eau déionisée (n=3)

3.6.2 La concentration des amines primaires et de l'oxygène

Le même comportement de la sélectivité des amines primaires peut être observé lorsqu'on reporte le résultat en termes de concentration des amines primaires $[NH_2]$ at.% avec le temps d'immersion (Figure 3.13). Les données indiquent que le prétraitement du PTFE permet d'augmenter le pourcentage d'amines primaires à la surface du LP de $5.8 \pm 0.3\%$ à $7.2 \pm 1.3\%$. Le résultat obtenu est supérieur à celui du LP déposé sur le PET. Suite à l'immersion, une diminution de $[NH_2]$ de tous les échantillons a été observée.

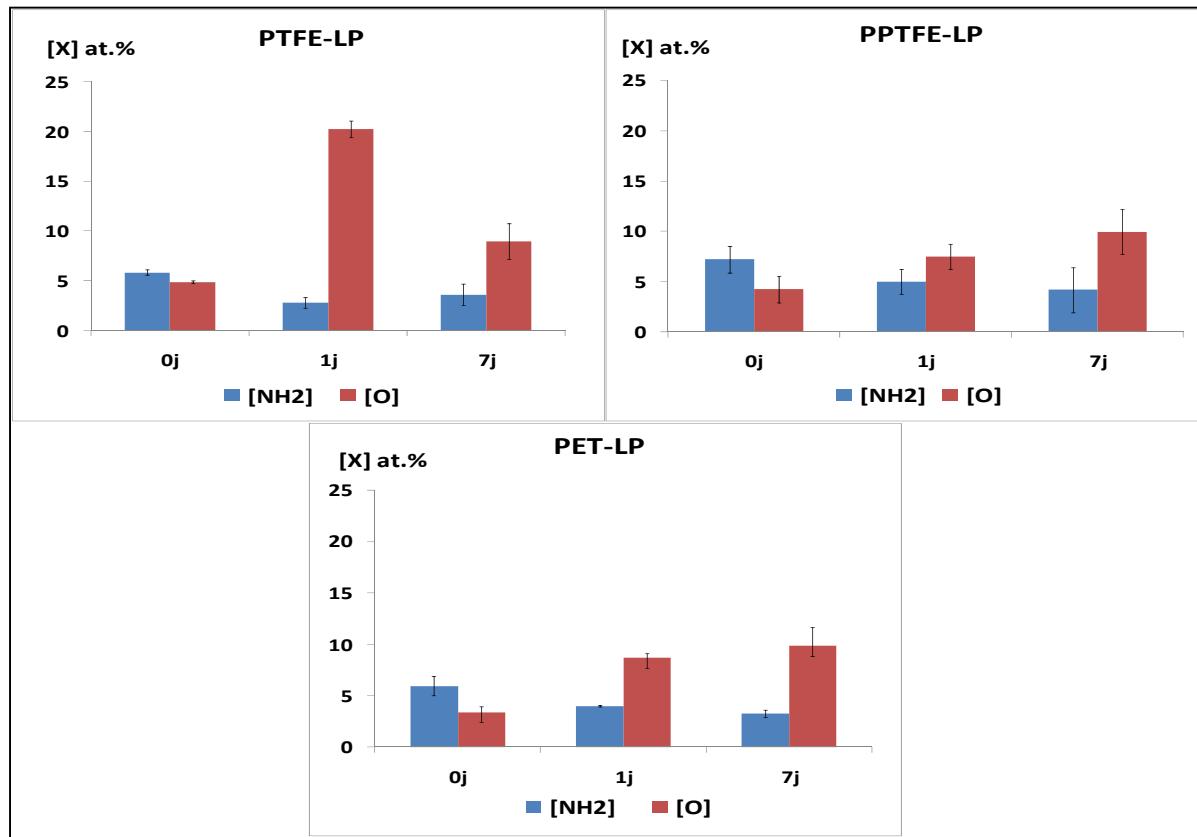


Figure 3.13 Variation du pourcentage atomique des amines primaires et de l'oxygène en fonction de la période d'immersion dans l'eau déionisée ($n=3$)

La diminution de la concentration des amines primaires avec le temps d'immersion s'accompagne d'une augmentation de la concentration de l'oxygène présent à la surface du LP (Figure 3.13).

3.6.3 La concentration du fluor

Un taux résiduel de fluor, F, a été relevé par XPS sur les échantillons avant même l'immersion, tel que présenté par la Figure 3.14 :

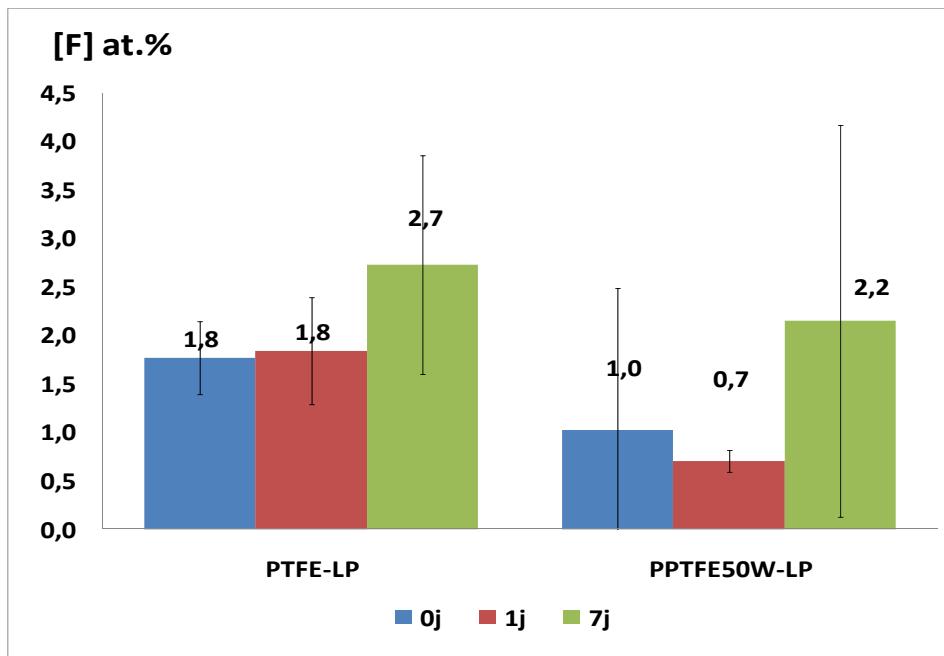


Figure 3.14 Variation du taux du Fluor détecté par XPS en fonction de la période d'immersion dans l'eau déionisée (n=3)

Cette concentration du F semble diminuer avec le prétraitement et augmenter avec l'immersion en milieu aqueux (1.8 at.% pour le PTFE-LP comparé à 1 at.% pour le PPTFE50W-LP à l'état sec et jusqu'à 2.7 at.% à 7 jours d'immersion dans le cas du PTFE-LP). Toutefois, le nombre d'échantillons utilisés ainsi que les écarts types relevées, surtout à 7 jours d'immersion ne permettent pas de déduire un éventuel effet du milieu sur la concentration du fluor. Il serait intéressant de répliquer cette étude.

Pour comprendre d'avantage l'évolution de la composition chimique à l'échelle moléculaire des revêtements LP en milieu hydraté, une spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode ATR a été réalisée.

3.7 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La Figure 3.15 présente les spectres infrarouges obtenus de deux échantillons de PTFE-LP sec et préalablement hydraté.

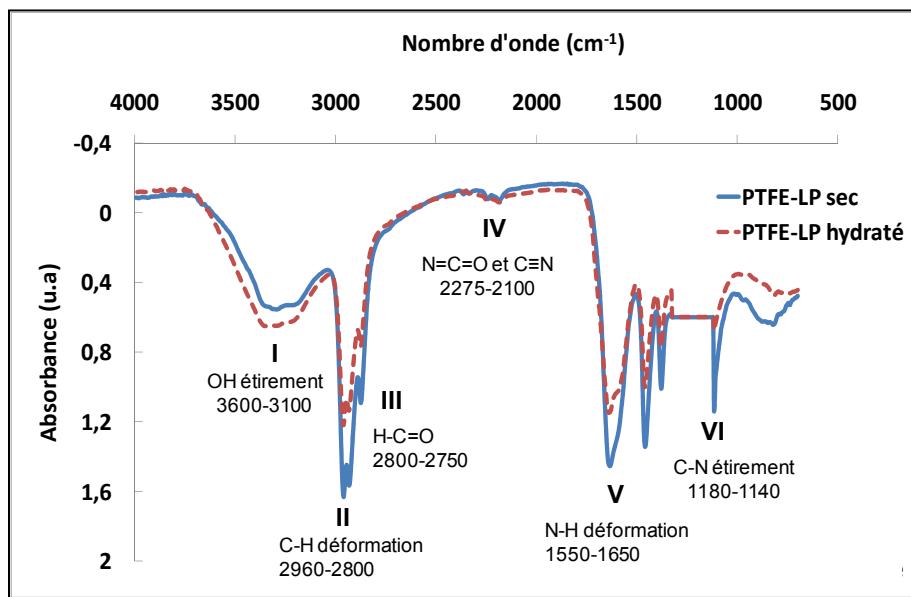


Figure 3.15 Spectre FTIR-ATR du revêtement LP déposé sur PTFE en milieu sec et après immersion de 24h en eau déionisée

On distingue six régions de bandes d'adsorption qui forment une signature chimique du revêtement LP. Après immersion dans l'eau déionisée, on remarque une augmentation des bandes d'étirement et de vibration des OH (région I) et une diminution des bandes C-H et C=O (région II et III) et une quasi-disparition des C=N. Les vibrations N-H et C-N dans les amides (région V et VI) baissent aussi en milieu hydraté.

Ce changement d'absorbance des bandes moléculaires est dû probablement aux interactions avec les radicaux H^+ et OH^- de la molécule H_2O . Les molécules instables comme les amides et les amines se convertissent en composés plus stables comme les imides et les oximes. Des résultats similaires ont été obtenus avec le même revêtement LP par Ruiz et al. et Truica-Marasescu et al. (Ruiz *et al.*, 2010; Truica-Marasescu *et al.*, 2008).

3.8 Croissance cellulaire des VSMC sur LP déposé sur PTFE prétraité

L'adhésion et la croissance cellulaires permet d'effectuer une première évaluation sommaire de la biocompatibilité des revêtements. Comme cela a été évoqué en revue de littérature, les surfaces riches en amines primaires et le LP en particulier sont connues pour favoriser l'adhésion et la prolifération cellulaire (Lerouge *et al.*, 2007). La Figure 3.16 représente le taux de croissance des cellules musculaires lisses vasculaires (VSMC) en fonction du substrat à 1, 3 et 6 jours d'incubation dans un milieu complet. Tel qu'attendu, le PTFE contrôle ne favorise pas du tout l'adhésion et la croissance cellulaire. Le revêtement LP augmente significativement l'adhésion et la croissance sur le PTFE, et le prétraitement de la surface n'augmente pas cet effet. Il est cependant intéressant de noter que l'adhésion et plus particulièrement la croissance (surtout à 6 jours) restent inférieures à celles observées sur le LP déposé sur PET, ainsi que sur la surface contrôle (Polystyrène pour culture cellulaire, PCP). Ceci a déjà été observé dans le passé (Lerouge *et al.*, 2007) et peut soulever un questionnement, notamment sur un possible impact du contenu en fluor observé dans le LP lorsque celui-ci déposé sur un substrat de PTFE.

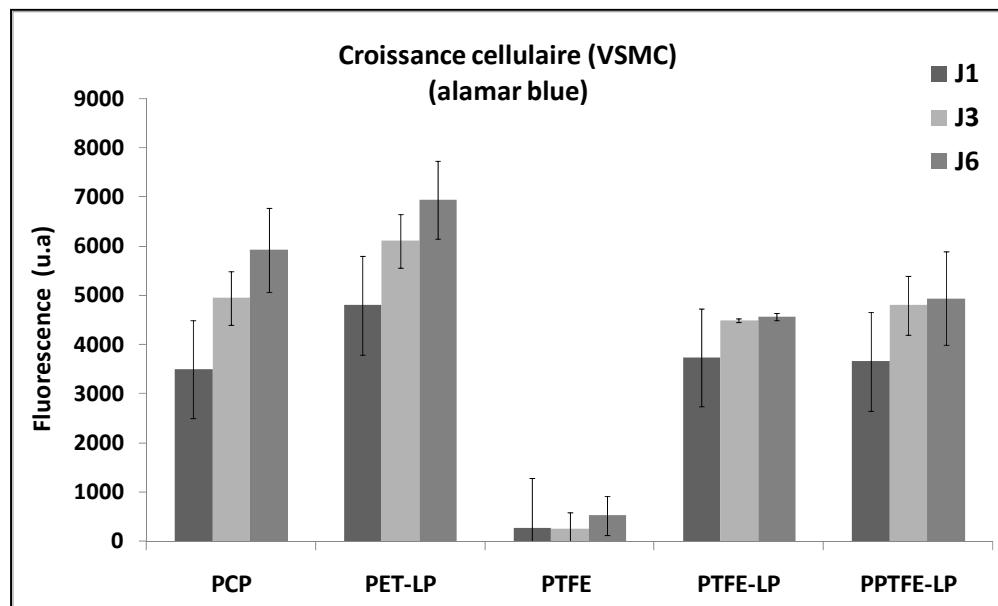


Figure 3.16 Adhésion à 24h et croissance jusqu'à 6 jours des VSMC sur différents supports, déterminée par Alamar Blue (n=4 reproduit 2 fois)

CHAPITRE 4

DISCUSSION GÉNÉRALE, LIMITES ET PERSPECTIVES

4.1 Discussion générale

Le dépôt de films minces riches en amines sur la surface des polymères favorise la biocompatibilité des EC et permet un éventuel greffage de biomolécules afin d'accélérer davantage le processus de guérison autour de l'implant. La stabilité chimique de ces films ainsi que leur adhésion au substrat polymérique en milieu sec et surtout en milieu hydraté, dans lequel les EC vont évoluer, doivent être considérées avec beaucoup d'intérêt puisque les EC sont insérées par voie de cathéter et mouillées dans une solution saline pour l'insertion. De plus, elles sont ensuite exposées aux liquides physiologiques durant de nombreuses années. L'adhésion dépend entre autre de la nature du substrat et ses propriétés de surface. Ainsi l'adhésion du LP sur des films de PTFE s'est avéré beaucoup plus faible que sur du PET qui affiche une bonne adhésion à sec. Dans les deux cas par contre, le taux de délamination du LP en milieu hydraté s'est avéré élevé. Le prétraitement par plasma avant tout dépôt de revêtement sur le PTFE a grandement amélioré l'adhésion du PTFE-LP à sec tout comme en milieu hydraté, sans pour autant affecter la stabilité chimique de ces revêtements en milieu hydraté. Les résultats obtenus et les mécanismes impliqués sont discutés ci-après.

4.1.1 Adhésion du LP en milieu sec

La faible adhésion des revêtements sur le PTFE est bien connue dans la littérature (Baumgartner *et al.*, 2001; Hu *et al.*, 2002). Elle est due essentiellement aux atomes de fluor contenus dans le PTFE (Figure 4.1) qui, sont responsables de sa faible énergie de surface (22 dynes/cm) et de son hydrophobicité (Baumgartner *et al.*, 2001; Hu *et al.*, 2002).

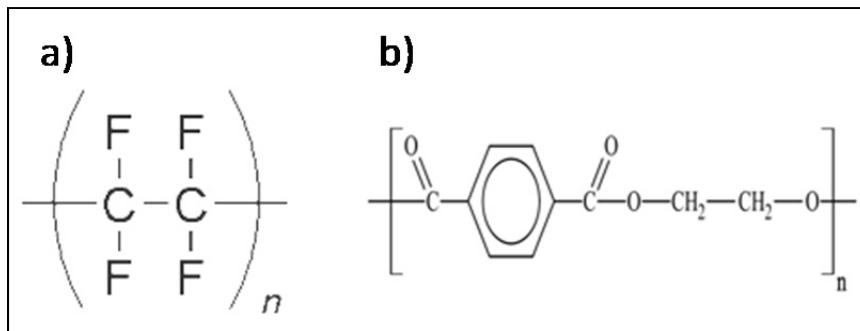


Figure 4.1 Structure chimique du: a) PTFE; b) PET

Dans le cas du LP sur PET, sa bonne adhésion en milieu sec peut être expliquée par l'énergie de surface du PET relativement supérieure à celle du LP (48 ± 2 dynes/cm vs 38 ± 2 dynes/cm respectivement). De plus, l'utilisation de paramètres d'opération modérés tel que ceux employés pour le dépôt du LP (10W, 600mtorrs et 15min) ont permis d'éviter la formation de produits de faible poids moléculaires (LMWP), connus pour réduire l'adhésion, à la surface du substrat. La phase de polymérisation plasma a ensuite probablement permis la création de liaisons de types hydrogène ou acide/base assez fortes pour résister au test de pelage en milieu sec. Par contre, à la lumière des résultats en milieu aqueux (voir plus loin) on peut se demander s'il y a eu formation de liaisons covalentes entre le PET et le LP.

4.1.2 Effet du prétraitement de la surface du PTFE

Comme nous l'avons vu dans les résultats, le prétraitement par plasma de la surface du PTFE améliore significativement l'adhésion du LP. Plusieurs paramètres semblent influencer l'efficacité du prétraitement plasma : la nature du gaz utilisé, la puissance, la pression et bien entendu le temps de prétraitement.

4.1.2.1 Nature du gaz utilisé

Le plasma NH_3 s'est avérée beaucoup plus efficace que le plasma N_2 pour améliorer l'adhésion, en accord avec la littérature (Badey *et al.*, 1996; Mantovani *et al.*, 1999).

La différence d'efficacité entre le plasma NH₃ et N₂ est due au fait que d'une part, le plasma N₂ est composé de deux atomes d'azote reliées entre eux avec une liaison triple qui requiert une énergie suffisamment grande pour pouvoir la rompre ($\approx 9\text{eV}$). Tandis qu'une puissance de 30W a été suffisante pour le plasma NH₃ pour obtenir un taux de délamination de 10% (Figure 3.3), il a fallu l'augmenter jusqu'à 60W pour le plasma N₂ pour avoir le même taux de délamination (Figure 3.3). D'autre part, le temps de traitement relativement court dans le cas du plasma NH₃ est dû essentiellement à la grande efficacité des ions H⁺ et des fragments d'hydrogène à éliminer les atomes de fluor de la surface par formation des molécules HF volatils facilement évacuables par le système de pompage (Shi *et al.*, 1994). Étant donné l'effet important des espèces réactives d'hydrogène lors du prétraitement par plasma, des mélanges plasma d'hydrogène et d'azote (N₂ +H₂) sont d'ailleurs de plus en plus utilisés comme une alternative écologique et moins dangereuse au plasma NH₃ (Arefi-Khonsari *et al.*, 2001; Shi *et al.*, 1994). Dans notre cas, le choix de NH₃ pour le prétraitement des surfaces se justifiait par le fait qu'on l'utilisait juste après pour la polymérisation du revêtement.

4.1.2.2 Effet de la puissance et de la pression lors du prétraitement

L'adhésion du LP sur PPTFE semble augmentée lorsque la puissance et le temps augmentent et la pression diminue jusqu'à une certaine limite. Ceci peut être expliqué par l'effet du bombardement ionique et des rayons ultraviolets qui s'intensifient avec la puissance et permettent donc :

- une accélération du rythme d'ablation des atomes fluors de la surface du PTFE et de formation de radicaux libres à la surface;
- une réticulation de la surface du PTFE résultant de la recombinaison des radicaux libres créés à la surface avec d'autres radicaux provenant de la surface elle-même ou bien encore de la phase plasma (Truica-Marasescu *et al.*, 2005). Le degré de réticulation augmente avec la puissance et plus spécifiquement la densité d'énergie jusqu'à ce que le processus de la gravure commence à dominer, induisant ainsi une dégradation du polymère. C'est ce que Truica-Marasescu *et al.* (Truica-Marasescu *et al.*, 2005) ont

observé en associant l'augmentation de la dureté de la surface d'un polypropylène biorienté irradié par VUV/NH₃ à la densité d'énergie utilisée (Figure 4.2).

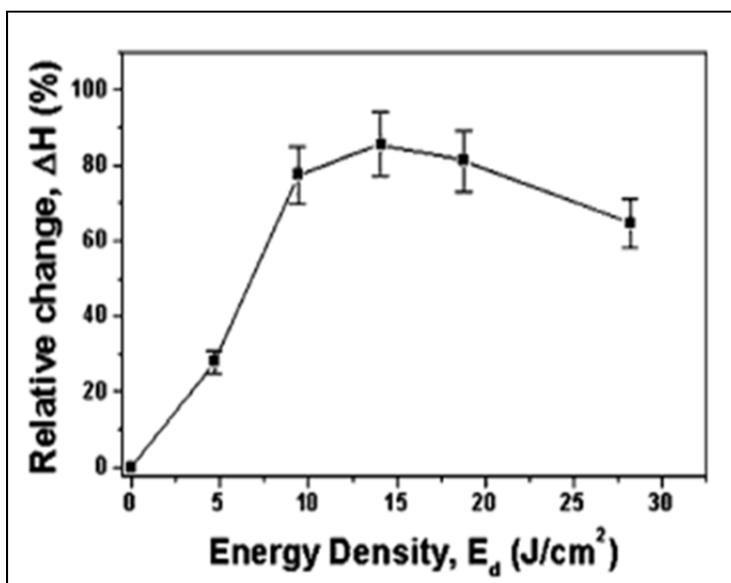


Figure 4.2 Changement relatif de la dureté du BOPP (ΔH) après un traitement par VUV/NH₃ en fonction de la densité d'énergie
(Truica-Marasescu *et al.*, 2005)

D'autres études sont arrivées à la même conclusion par utilisation des radiations ultraviolettes et bombardement ionique de la surface (Beake, Zheng et Alexander, 2002; Enlow *et al.*, 2008; Frounchi, Dadbin et Panahinia, 2006).

Si on fait l'analogie avec notre traitement, on a vu que le ratio N/C augmente avec la puissance appliquée tandis que le ratio F/C régresse. Ce remplacement des atomes de fluor par des composants azotés confère à la surface une réticulation accrue. De plus, comme le taux de remplacement n'est pas 100%, des sites réactifs subsistent. Ces radicaux libres vont interagir par la suite pendant la phase de polymérisation avec le revêtement LP pour créer des liaisons covalentes fortes, difficiles à rompre et assurent ainsi une bonne adhésion interfaciale telle qu'illustrée par la Figure 4.3.

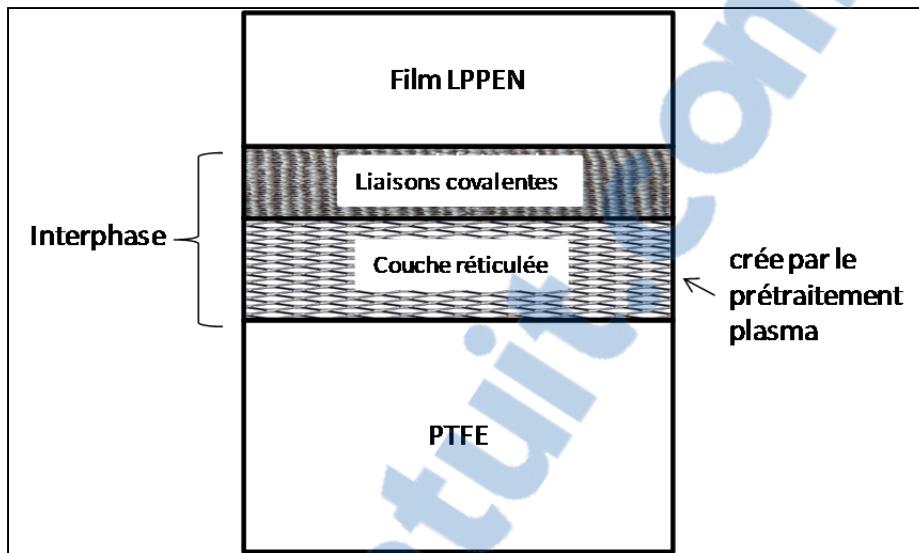


Figure 4.3 Modèle de la région interfaciale créée suite au dépôt d'une couche mince par PECVD sur un substrat polymérique prétraité (inspirée de (Dahl, 1999))

4.1.3 Adhésion du LP en milieu humide

4.1.3.1 Adhésion du LP sur PET

Dans le cas particulier du PET qui a affiché une très bonne adhésion à l'état sec, la chute de son adhésion au milieu hydraté est relativement importante (surtout à 60min d'immersion) et soulève des questions quant à la stabilité des revêtements *in vivo*. Cette chute de l'adhésion est très rapide puisqu'on l'observe après seulement 5 minutes d'immersion. Elle suggère qu'il n'y a pas ou peu de liaisons covalentes entre le substrat de PET et le LP, bien qu'il soit possible que de telles liaisons aient été rapidement hydrolysées. Plus probablement, elle peut être expliquée par une interposition des molécules H₂O entre le revêtement et la surface et donc changement de l'énergie de surface du PET et désorption des espèces chimiques ayant formés des liaisons faibles avec le substrat (Zhang *et al.*, 2013). Cet effet dégradant de l'eau est observé par P. Waters (Waters, 2005) lorsqu'il a étudié, entre autres, l'évolution de l'adhésion d'un film DLC déposé par PECVD sur une pastille de silicium en milieu sec et dans l'eau. La Figure 4.4 représente des délaminations en forme de « cordon de téléphone »

induite par la pointe d'indentation et la propagation de l'eau observée en milieu liquide par Waters (Waters, 2005) :

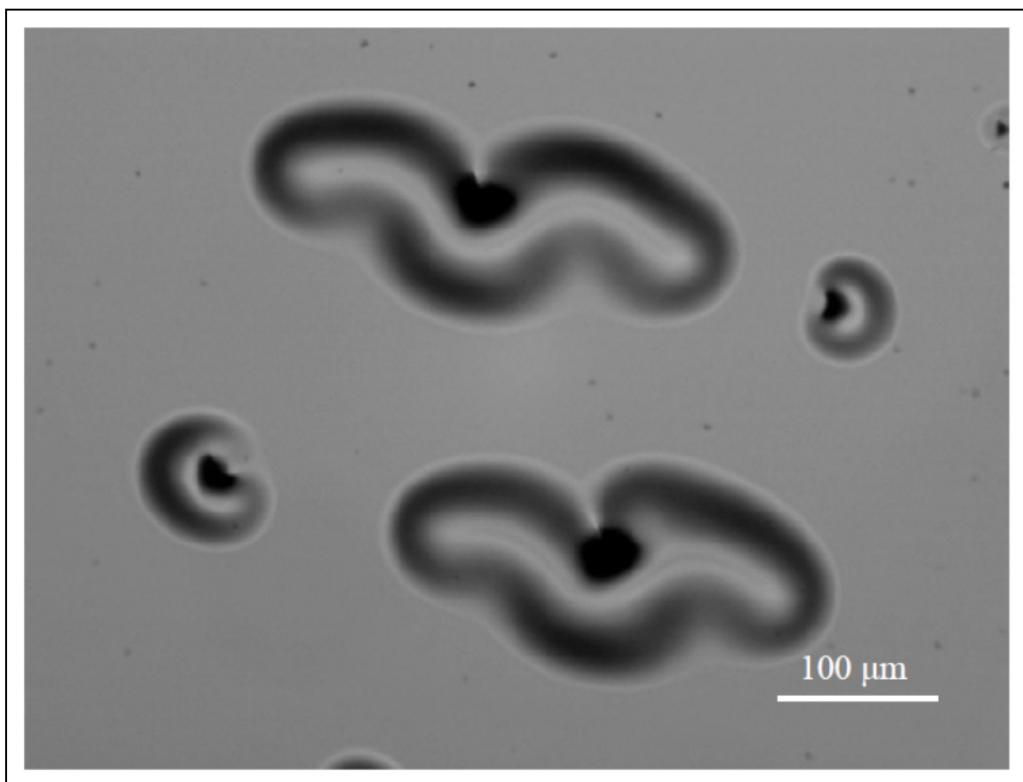


Figure 4.4 Délaminations induites par la pointe d'indentation et la propagation de l'eau dans un film DLC déposé sur silicium
(Waters, 2005)

De plus, il a remarqué que la propagation de la délamination est bloquée aussitôt que l'eau est retirée du film DLC.

Quoiqu'il en soit, l'importance d'effectuer des essais d'adhésion non seulement en milieu sec mais aussi en milieu hydraté est bien démontrée par ces travaux. Or, dans la littérature, on trouve peu d'essais de ce type malgré les nombreux revêtements bioactifs développés.

4.1.3.2 Adhésion du LP sur le PTFE optimisé

On a vu que l'adhésion du LP sur les biomatériaux non traités (PET et PTFE) s'est fortement détériorée après seulement 5min d'immersion dans l'eau déionisée, alors que celle du LP déposé sur le PTFE prétraité par plasma NH₃ a bien résisté jusqu'à au moins 24h. Dans ce dernier cas, il semble que le prétraitement de la surface a permis une réticulation de celle-ci et la création de liaisons covalentes entre le substrat et le LP en phase de dépôt, ce qui joue un rôle important pour maintenir l'adhésion interfaciale. De plus, il est possible que la densification de la surface expliquée précédemment ait permis de réduire significativement le rapport surface/volume réduisant ainsi le taux de pénétration de l'eau à l'interface substrat/LP.

4.1.4 Évolution de la composition chimique du LP en milieu hydraté

4.1.4.1 Sélectivité des amines primaires [NH₂]/[N]

Outre l'adhésion au substrat, la stabilité chimique du revêtement en milieu aqueux est un important gage de succès. Dans le cadre de ce travail, nous avons étudié l'effet du prétraitement de la surface de PTFE sur l'évolution de la composition chimique du LP dans l'eau. Le revêtement LP déposé sur un PTFE prétraité rencontre bien l'objectif principal de mise en place d'un revêtement organique riche en amines primaires, puisqu'il a non seulement une bonne adhésion au substrat, mais aussi une forte concentration en amines primaires et une bonne rétention de ces groupements fonctionnels en milieu hydraté.

En effet, non seulement la sélectivité des amines primaires obtenues [NH₂]/[N] à l'état sec est très bonne avec plus de 57% mais aussi, et cela est le plus important, sa décroissance logique avec le temps en milieu hydraté n'est pas accélérée mais, au contraire, plutôt ralentie par rapport aux autres revêtements déposés sur le PET et le PTFE non prétraité. Ces essais par XPS devraient cependant être reproduits puisqu'ils n'ont été effectués que sur trois échantillons, et sans reproduction de l'expérience.

Pour comprendre les modifications qui ont lieu, Ruiz et al. (Ruiz *et al.*, 2010) ont comparé la signature chimique des bandes moléculaires contenues dans le revêtement LP par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier avant et après immersion dans l'eau (Figure 4.5).

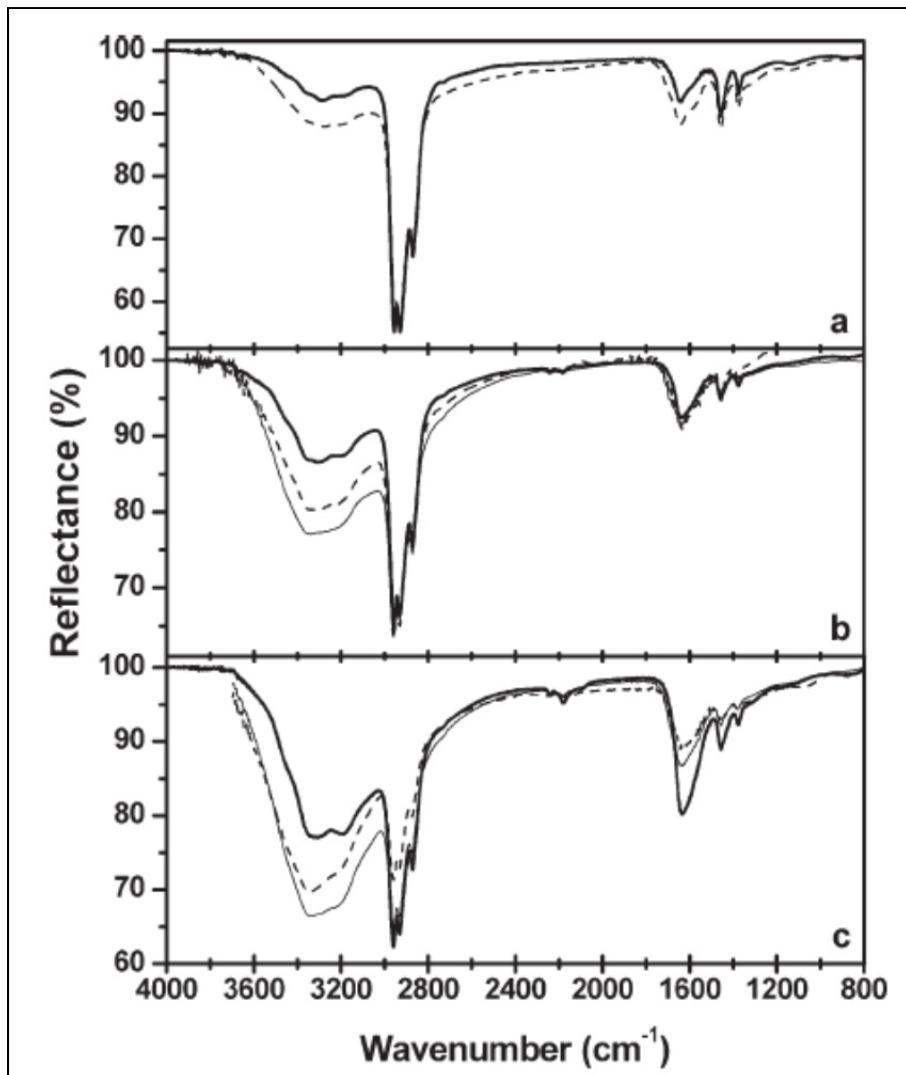


Figure 4.5 Spectres infrarouges en mode réflexion/absorption de trois revêtements riches en amines primaires avant (—) immersion et après immersion dans l'eau Milli-Q (---) ou dans un tampon phosphate salin-PBS (—) : a). UV-PE :N ($R=0.75$, $T=750\text{nm}$); b) L-PPE :N ($R=0.75$, $T=600\text{nm}$); c)L-PPE :N ($R=1$, $T=600\text{nm}$)
(Ruiz *et al.*, 2010)

Ils ont observé une augmentation marquée de l'amplitude des bandes de vibrations OH ($3100\text{-}3600\text{cm}^{-1}$) après l'immersion en Milli-Q et en PBS, une diminution de l'amplitude des bandes C=O et C=N due à l'oxydation et une diminution des groupements azotés par rapport à l'état sec. Ceci correspond parfaitement à ce qu'on a observé avec la même technique (c.f. Figure 3.15).

4.1.4.2 Diffusion vers la surface des atomes de fluor

L'analyse par XPS de la composition du LP déposé sur le PTFE a montré un pourcentage de 1 à 1.8 at.% de fluor à la surface malgré l'épaisseur du revêtement ($\approx 120\text{nm}$) nettement supérieure à la profondeur d'analyse de l'XPS (5-10 nm). Ce pourcentage tend à augmenter lors de l'immersion en milieu aqueux. La tendance est la même, bien qu'avec des pourcentages plus faibles, lorsque le PTFE a été pré-traité.

Bien qu'il soit possible que ces traces de fluor mesurées puissent provenir du fait que le LP ne couvre pas toute la surface du PTFE, il est plus probable qu'elles proviennent d'une remontée vers la surface de fluor ou de composés contenant du fluor présents dans le revêtement LP. Ces composés peuvent avoir été formés (détachés du PTFE) lors du dépôt de LP et restés pris dans ce dernier. Une fois immergé, des mécanismes de diffusion (selon le principe de minimisation de l'énergie de surface) tendent à remonter ces composés vers la surface. Le prétraitement par plasma semble réduire ce phénomène, sans doute grâce au fait que la plupart du fluor est éliminé durant le prétraitement sous forme de composés volatiles qui ne se retrouvent donc pas dans la composition du LP.

Cette expérience montre cependant des écarts-types importants et il serait intéressant de la reproduire.

4.2 Limites et perspectives

Bien que des tests d'adhésion soient faits selon des normes standards, les valeurs obtenues restent néanmoins relatives. En effet, les taux de délamination calculées sont évidemment influencés par la force appliquée lors du test, la profondeur de traçage du quadrillage, l'application du ruban et la vitesse avec laquelle le ruban est tiré. Par la suite, l'étape d'acquisition des photos qui requièrent des ajustements d'éclairage et du focus et l'étape de traitement d'images par application des filtres de conversion des images en niveaux de gris et du seuillage peuvent également influencer les résultats. Les travaux effectués avec l'appareil permettant de mesurer les forces durant les tests de pelage ont montré que le revêtement LP déposé sur le PTFE prétraité ne se délamine pas même lorsqu'une force de plus de 5 ± 0.3 N/cm est appliquée, soit la force maximale atteinte dans les conditions testées. On peut cependant noter que les taux de délamination obtenus sont inférieurs à ceux trouvés en suivant la procédure manuelle du test de pelage (80 mm/s vs 17 mm/s). Ceci est dû à la vitesse de pelage, environ quatre fois supérieure par rapport à la vitesse maximale de l'appareil de traction.

De plus, il est difficile d'estimer le rôle de la variabilité des traitements de polymérisation et de prétraitement plasma dans la variabilité des résultats obtenus. Des efforts ont été faits pour minimiser la variabilité des traitements par plasma en traitant les échantillons individuellement et en les plaçant toujours au même endroit, soit au centre de la chambre du réacteur plasma. L'écart type des éléments chimiques mesuré par XPS est d'ailleurs raisonnable, bien qu'un peu plus élevé pour les mesures des amines primaires, qui sont calculées indirectement par la méthode de dérivatisation chimique expliquée au chapitre 2. Cependant une certaine variabilité peut provenir des conditions expérimentales du plasma, comme cela a été observé à plusieurs reprises dans notre équipe, avec des résultats parfois étranges obtenus avec le LP.

Une autre limite de ce projet consiste bien sûr en l'utilisation de films de PTFE et PET relativement lisses, différents des surfaces de PET tissés et ePTFE utilisés dans la fabrication

des EC. Les biomatériaux réels étant beaucoup plus rugueux que les films utilisés lors de nos essais, on peut s'attendre à une adhésion encore plus forte sur ceux-ci. Des travaux sont en cours à cet effet sur du PET tissé et du ePTFE. Plus généralement, il est difficile de corrélérer les tests de pelage avec les conditions réelles subies par les EC. Idéalement, les risques potentiels de craquelures et de délamination du LP au déploiement de l'endoprothèse devraient être étudiés et reproduits avec des modèles proches de la réalité. Malheureusement, de tels essais sont relativement onéreux. Un test a cependant été effectué au laboratoire sur des EC commerciales recouvertes de LP, colorées à la fuchsine acide. Ce test (effectué en collaboration avec une étudiante au doctorat du laboratoire) a montré une bonne conservation du LP lors du passage de l'EC humidifiée dans la valve de l'introducteur endovasculaire, étape cruciale du déploiement d'une EC.

C'est pourquoi, en termes de perspectives, une alternative moins couteuse à l'utilisation de réelles EC serait de déposer les LP sur des tubes polymériques en polytétrafluoroéthylène expansé (ePTFE) montés sur des treillis métalliques, si possible, pour mimer les contraintes réels d'implantation des EC.

Ce projet a montré les limites d'essai en milieu sec pour évaluer l'adhésion d'un revêtement sur une prothèse destinée à être implantée en milieu humide. En particulier, l'adhésion du LP sur les films de PET demeure faible en milieu hydraté et il reste à trouver une méthode pour améliorer celle-ci. Il faudra vérifier si le problème se pose également sur le PET tissé, beaucoup plus rugueux, qui est utilisé en clinique. Quoiqu'il en soit, ces résultats expliquent plusieurs problèmes rencontrés au laboratoire LBEV lors des travaux de culture cellulaire effectués sur des films de PET. L'utilisation d'un prétraitement de la surface comme celui utilisé pour le PTFE est une stratégie possible mais elle requerra certainement une optimisation.

Enfin, une méthode de stérilisation adéquate qui préserve l'intégrité et l'adhésion de nos revêtements devrait être testée en même temps que les autres essais d'optimisation de la composition chimique et des propriétés mécaniques des revêtements.

CONCLUSION

Ce projet de maîtrise s'inscrivait dans le cadre de l'utilisation croissante de revêtements pour améliorer les propriétés de surface et la biocompatibilité des implants biomédicaux. Nos objectifs de caractérisation et optimisation de l'adhésion de revêtement PP ont été atteints. La méthode originale utilisée dans le cadre de cette maîtrise (test de pelage avec coloration du revêtement à la fuchsine acide) a permis d'évaluer et optimiser, à faible coût, l'adhésion d'un revêtement polymérisé par plasma sur un substrat polymérique. La chute drastique de l'adhésion après immersion dans l'eau illustre l'importance de l'évaluer pour la plupart des revêtements conçus pour applications biomédicales.

Le prétraitement par plasma NH₃ a amélioré significativement l'adhésion du LP sur PTFE, non seulement en milieu sec mais aussi en milieu hydraté. Il reste néanmoins à tester cette adhésion sur des substrats réalistes et dans des conditions similaires à celles subies par une endoprothèse couverte lors de son déploiement dans un vaisseau sanguin.

L'ammoniac s'est avéré plus efficace que l'azote pour le prétraitement du PTFE, ce qui est en accord avec la littérature. Ce gaz tend à être remplacé par un mélange d'azote et d'hydrogène pour des raisons de maniabilité et de risques d'utilisation. Dans le cas présent, cependant, il est logique d'employer ce gaz qui est ensuite utilisé pour le dépôt du revêtement par plasma.

L'adhésion du LP sur le PET en milieu humide reste à améliorer. Un prétraitement préalable par plasma comme celui effectué sur le PTFE peut être envisagé. L'optimisation des paramètres de prétraitement sera cependant nécessaire.

La teneur en amines primaires mesuré par XPS du revêtement LP n'a pas été affectée par le prétraitement du PTFE et l'adhésion cellulaire est bonne. Un pourcentage croissant de fluor à la surface lors de l'immersion et une légère diminution de la croissance des cellules

vasculaires des muscles lisses (VSMC) par rapport au même revêtement déposé sur du PET, ont cependant été observés.

ANNEXE I

PROTOCOLE DU TEST DE PELAGE AVEC QUADRILLAGE

But de l'expérimentation

Évaluer l'adhérence des couches minces au substrat

Matériel

- Échantillons 2cm x 4cm
- Papier millimétré collé sur support en verre
- Lamelle de verre au besoin
- Bistouri ou un couteau multi-lames de type CC2000
- Règle dure au besoin
- Bande adhésive Permacel 99 (Nitto Denko, U.S.A)
- Gomme large
- Ciseau
- Pince
- Gants

Manipulation

- Utiliser un ruban adhésif pour fixer les deux côtés de l'échantillon polymérique sur une lamelle de verre. S'assurer qu'elle est bien aplatie.
- Utiliser un scalpel et une règle dure ou un cutter multi-lames (CC2000) pour tracer un quadrillage 6x6 avec 2mm d'écart sur l'échantillon.
- Souffler ensuite l'échantillon au gun à azote.
- Déposer sur tout le quadrillage une bande adhésive Permacel 99 (avant chaque utilisation, toujours jeter les 5 premiers centimètres de ruban)
- Bien appliquer le ruban adhésif pendant 90s sur toute la surface étudiée à l'aide d'une gomme.

- Retirer le ruban adhésif manuellement en tirant d'un seul coup sur la partie libre du ruban faisant un angle nul par rapport à l'échantillon.
- Colorer au besoin l'échantillon. Pour le LPSEN, référez-vous au protocole de coloration à l'éosine ou à la fuchsine acide.

Estimation de l'adhésion revêtement/substrat

- Utiliser le stéréoscope Olympus SZX10 pour visualiser les échantillons
- Brancher la caméra et lancer le logiciel QCapturePro
- Cliquer sur Preview pour observer l'échantillon
- Régler le zoom à 1.6 pour avoir un aperçu de tout le quadrillage
- Appuyer sur Snap pour prendre des photos
- Noter visuellement l'adhésion sur une échelle de 5B à 0B (Figure-A I 1) :
 - 5 correspond à une adhésion parfaite avec aucune délamination,
 - 4 correspond à une adhésion avec moins de 5% de délamination,
 - 3 correspond à une délamination comprise entre 5 et 15% du film,
 - 2 à une délamination entre 15 et 35% de délamination du film,
 - 1 entre 35 et 65% de délamination et
 - 0 correspond à plus de 65% de film délamинé

Classification	Surface of cross-cut area from which flaking has occurred. (Example for six parallel cuts)
5B	None
4B	
3B	
2B	
1B	
0B	Greater than 65%

Figure-A I-1 Classification des résultats du test de pelage selon la norme
ASTM F1842 (2009)

Vous pouvez utiliser aussi un logiciel de traitement d'image tel que ImageJ pour calculer le taux de délamination :

- Ouvrir la photo dans le logiciel
- Sélectionner uniquement le quadrillage
- Convertir l'image en niveau de gris
- Faire un seuillage de l'image
- Inverser les couleurs pour faire correspondre le noir au taux de délamination
- Calculer le taux des pixels noirs et déduire le taux de délamination.

ANNEXE II

COLORATION À LA FUCHSINE ACIDE DES REVÊTEMENTS LPPEN

Objectifs

- Mettre en évidence la couche LPPEN déposée
- Évaluer l'uniformité du dépôt sur toute la surface du substrat
- Évaluer l'adhésion après un test d'adhésion tel qu'un test de pelage.

Matériel

- Fuchsine acide en poudre (Sigma Réf. : F8129-25G)
- Eau déionisée ou Milli-Q
- Acide acétique glacial
- Éthanol 70%
- 3 bêchers
- Balance, 2 pinces, Tissu ou papier non pelucheux et Gan

Méthode

- Mettre 0.35g de la fuchsine acide dans un bêcher de 200 ml
- Ajouter 75 ml d'eau Milli-Q
- Ajouter 25ml d'acide acétique glacial au mélange et bien agiter à l'aide d'un agitateur et un barreau aimanté
- Tremper l'échantillon à analyser dans la solution de coloration pendant 3 à 5 minutes.
- Ensuite, plongez-le quelques secondes dans deux bains successifs d'éthanol 70%
- laisser sécher à l'air libre

Exemple de résultats

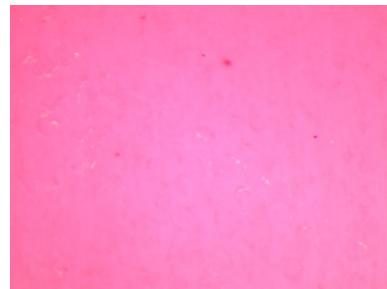


Figure-A II 1 photo d'un échantillon de PTFE-LP coloré à la fuchsine acide

Référence

Iowa State University Extension. Acid fuchsin stain preparation. En ligne
<<http://www.plantpath.iastate.edu/soybeancyst/node/32>>. Consulté le 07 juin 2012.

ANNEXE III

DÉRIVATISATION CHIMIQUE

Protocole mis au point par Amélie St-Georges Robillard et Juan-Carlos Ruiz

But de l'expérimentation

Calculer la concentration atomique des amines primaires présentes à la surface des films LP

Matériel nécessaire

- Récipient en verre refermable
- Billes en verre (2mm de diamètre)
- Filtre pour laver les billes et un gobelet pour mettre dessous
- TFBA (scellé avec du paraffine)
- Pipette
- Plaque de verre avec ruban adhésif double face pour fixer les échantillons
- Paraffine
- Four à 45°C
- Cuillère en plastique
- Pince pour manipuler la plaque
- Gants

Méthode

- Laver les billes trois fois avec l'acétone et l'isopropanol un jour avant l'expérience
- Garder dans un endroit bien aéré pour évaporer l'alcool
- Régler le four à 45°C
- Mettre les billes dans le récipient en verre (environ une couche de 1cm d'épaisseur)
- Ajouter à l'aide d'une pipette 4 gouttes de TFBA au récipient.
- Fixer les échantillons sur la plaque de verre et placer là au dessus des billes
- Bien fermer le récipient (couvercle et film de paraffine)

-Placer le récipient au four à 45°C pour 3 heures

-Déduire (après analyse XPS des échantillons) la concentration atomique des amines primaires à partir des équations suivantes (voir Note.) [1],

$$\frac{[\text{NH}_2]_{\text{u}}}{[\text{N}]_{\text{u}}} = \frac{[\text{F}]_{\text{d}}}{3[\text{N}]_{\text{d}}} \times 100 \quad \text{Ou} \quad \frac{[\text{NH}_2]_{\text{u}}}{[\text{C}]_{\text{u}}} = \frac{[\text{F}]_{\text{d}}[\text{N}]_{\text{u}}}{3[\text{N}]_{\text{d}}[\text{C}]_{\text{u}}} \times 100 \quad \text{III-1}$$

Avec : u = avant dérivation et d = après dérivation

Note

La vapeur du TFBA (trifluorbenzaldéhyde) se lie sélectivement avec les groupements d'amines primaires (NH_2) présents à la surface des films pour former des imines (Figure-A III-1) [2].

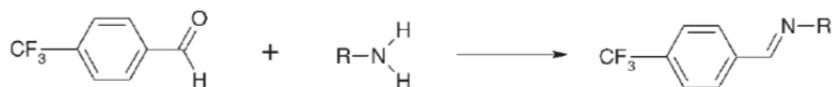


Figure-A III-1 réaction du TFBA avec les groupements d'amines primaires

Références

- [1] F. Truica-Marasescu and M. Wertheimer, “Nitrogen-Rich Plasma-Polymer Films for Biomedical Applications”, *Plasma Processes and Polymers*, vol 5, pp. 44-57, 2008.
- [2] P-L. Girard-Lauriault et al, “Atmospheric Pressure Deposition of Micropatterned Nitrogen-Rich Plasma-Polymer Films for Tissue Engineering”, *Plasma Processes and Polymers*, vol 2, pp. 263–270, 2005.

LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Alptekin, A., G. Czeremuszkin, L. Martinu, M. Meunier, E. Sacher et M. DiRenzo. 1997. « Mechanical and dielectric properties of low permittivity dielectric materials ». In. Vol. 443, p. 79-84. Coll. « Materials Research Society Symposium - Proceedings ». Boston, MA, USA: MRS.
- American Society for Testing and Materials. 2009. Standard Test Method for Determining Ink or Coating Adhesion on Plastic Substrates for Membrane Switch Applications. ASTM F1842-09. West Conshohocken: American Society for Testing and Materials.
- Arefi-Khonsari, F., J. Kurdi, M. Tatoulian et J. Amouroux. 2001. « On plasma processing of polymers and the stability of the surface properties for enhanced adhesion to metals ». Surface and Coatings Technology, vol. 142-144, n° 0, p. 437-448.
- Arefi-Khonsari, F., et M. Tatoulian. 2008. « Plasma Processing of Polymers by a Low-Frequency Discharge with Asymmetrical Configuration of Electrodes ». In Advanced Plasma Technology. p. 137-174. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
<http://dx.doi.org/10.1002/9783527622184.ch8>.
- Aufray, M. 2005. « Caractérisation physico-chimique des interphases époxyde-amine / oxyde ou hydroxyde métallique, et de leurs constituants ». Lyon, INSA de Lyon, 186 p.
<http://hal.inria.fr/docs/00/06/06/53/PDF/these-AUFRAY.pdf>. Consulté le 20 Aout 2012.
- Badey, J. P., E. Espuche, D. Sage, B. Chabert, Y. Jugnet, C. Batier et T. M. Duc. 1996. « A comparative study of the effects of ammonia and hydrogen plasma downstream treatment on the surface modification of polytetrafluoroethylene ». Polymer, vol. 37, n° 8, p. 1377-1386.
- Barrette, J. 2012. « Caractérisation de nanofilms polymériques déposés par plasma froid : stabilité et propriétés mécaniques ». Mémoire en Génie en ligne, Montréal, École de technologie supérieure, 188 p.
- Baumgartner, K. M., J. Schneider, A. Schulz, J. Feichtinger et M. Walker. 2001. « Short-time plasma pre-treatment of polytetrafluoroethylene for improved adhesion ». In. Vol. 142-144, p. 501-6. Coll. « Surf. Coat. Technol. (Switzerland) ». Switzerland: Elsevier.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01209-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01209-9).
- Beake, B. D., S. Zheng et M. R. Alexander. 2002. « Nanoindentation testing of plasma-polymerised hexane films ». Journal of Materials Science, vol. 37, n° 18, p. 3821-3826.
- Benayoun, S., et J.-J. Hantzpergue. 2004. « Les tests d'adhérence appliquées aux revêtements minces : une synthèse bibliographique ». Mater. Tech., vol. 92, n° 10-11-12, p. 23-32.

Borella, Mathias. 2006. « Contrôle de la fonctionnalisation de surface de revêtements obtenus par PECVD à partir d'un composé organosilicié cyclique ». Nancy, École Nationale Supérieure des Mines de Nancy, 260 p.

<http://mathias.borella.fr/IMG/pdf/theseMB_v-finale_screenout.pdf>.

Canal, C., R. Molina, E. Bertran et P. Erra. 2004. « Wettability, ageing and recovery process of plasma-treated polyamide 6 ». Journal of Adhesion Science and Technology, vol. 18, n° 9 (2012/12/10), p. 1077-1089.

Carlotti, S., et A. Mas. 1998. « Improvement of adhesion of PET fibers to rubber by argon-oxygen plasma treatment ». Journal of Applied Polymer Science, vol. 69, n° 12, p. 2321-2330.

Carsalade, E. . 2009. « Transitions et relaxations dans les assemblages polymères à base polyester à finalité ballons stratosphériques ». Toulouse, Université de Toulouse III, 215p. <http://thesesups.ups-tlse.fr/784/1/Carsalade_Elodie.pdf>. Consulté le 20 Aout 2012.

Charbonneau, C., J.C. Ruiz, P. Lequoy, M.J. Hébert, G. De Crescenzo, M. R. Wertheimer et S. Lerouge. 2012. « Chondroitin Sulfate and Epidermal Growth Factor Immobilization after Plasma Polymerization: A Versatile Anti-Apoptotic Coating to Promote Healing Around Stent Grafts ». Macromolecular Bioscience, vol. 12, n° 6, p. 812-821.

Chevallier, P., M. Castonguay, S. Turgeon, N. Dubrulle, D. Mantovani, P. H. McBreen, J. C. Wittmann et G. Laroche. 2001. « Ammonia RF - Plasma on PTFE surfaces: Chemical characterization of the species created on the surface by vapor - Phase chemical derivatization ». Journal of Physical Chemistry B, vol. 105, n° 50, p. 12490-12497.

Choi, J., S. B. Cho, B. S. Lee, Y.K. Joung, K. Park et D.K. Han. 2011. « Improvement of Interfacial Adhesion of Biodegradable Polymers Coated on Metal Surface by Nanocoupling ». Langmuir, vol. 27, n° 23 (2012/08/23), p. 14232-14239.

Choukourov, A., H. Biederman, I. Kholodkov, D. Slavinska, M. Trchova et A. Hollander. 2004. « Properties of amine-containing coatings prepared by plasma polymerization ». Journal of Applied Polymer Science, vol. 92, n° 2, p. 979-90.

Dahl, S. 1999. « Caractérisation des propriétés mécaniques de couches minces déposées par plasma et de surfaces polymériques traitées par plasma ». M.Sc.A., Canada, École Polytechnique, Montréal (Canada), 116 p.

Day-Shan, L., et W. Cheng-Yang. 2010. « Adhesion enhancement of hard coatings deposited on flexible plastic substrates using an interfacial buffer layer ». Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 43, n° 17, p. 175301 (10 pp.).

Dupont-Gillain, Ch C., Y. Adriaensen, S. Derclaye et P. G. Rouxhet. 2000. « Plasma-Oxidized Polystyrene: Wetting Properties and Surface Reconstruction ». *Langmuir*, vol. 16, n° 21 (2012/12/10), p. 8194-8200.

Ebnesajjad, S. 2008. «Handbook of Adhesives and Surface Preparation - Technology, Applications and Manufacturing». In. Elsevier.
http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=4062.

Enlow, Jesse O., Hao Jiang, Kurt G. Eyink, John T. Grant, Weijie Su, Walter E. Johnson et Timothy J. Bunning. 2008. « Plasma enhanced chemical vapor deposition of high refractive index polymer films ». In Proc. SPIE 7049, Linear and Nonlinear Optics of Organic Materials VIII. p. 70490T. San Diego, CA.<http://dx.doi.org/10.1117/12.798152>.

Essendoubi, M. 2007. « Identification et typage par (micro)spectroscopie IRTF des levures du genre Candida d'origine clinique ». Thèse de doctorat en ligne, Reims, université de Reims, 218 p.
<http://ebureau.univ-reims.fr/slides/files/quotas/SCD/theses/exl-doc/GED00000629.pdf>.

Favia, P., M. Stendardo et R. d'Agostino. 1996. « Selective grafting of amine groups on polyethylene by means of NH₃ RF glow discharges ». *Plasmas and Polymers*, vol. 1, n° 2, p. 91-112.

Finke, B., F. Hempel, H. Testrich, A. Artemenko, H. Rebl, O. Kylian, J. Meichsner, H. Biederman, B. Nebe, K. D. Weltmann et K. Schroder. « Plasma processes for cell-adhesive titanium surfaces based on nitrogen-containing coatings ». *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, p. 520-4.

Flint, Michael, Mary Lyons, M. Meaney et D. Williams. 1975. « The Masson staining of collagen — an explanation of an apparent paradox ». *The Histochemical Journal*, vol. 7, n° 6, p. 529-546.

France, R. M., et R. D. Short. 1998. « Plasma treatment of polymers: The effects of energy transfer from an argon plasma on the surface chemistry of polystyrene, and polypropylene. A high-energy resolution X-ray photoelectron spectroscopy study ». *Langmuir*, vol. 14, n° 17, p. 4827-4835.

Frounchi, M., S. Dadbin et F. Panahinia. 2006. « Comparison between electron-beam and chemical crosslinking of silicone rubber ». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 243, n° 2, p. 354-358.

Gallino, E. 2010. « Étude et développement de dépôts d'allylamine assistés par plasma basse pression spécifiques aux stents coronariens recouverts ». Thèse de doctorat en génie en ligne, Paris, Université Pierre et Marie Curie - Paris V, 227 p.
[<http://pastel.archives-ouvertes.fr/docs/00/59/45/68/PDF/These_Gallino.pdf>](http://pastel.archives-ouvertes.fr/docs/00/59/45/68/PDF/These_Gallino.pdf).

Girard-Lauriault, P.L. 2009. « Polymérisation par plasma à pression atmosphérique: Caractérisation des dépôts et leurs applications en biotechnologie ». Ph.D., Canada, École Polytechnique, Montréal (Canada), 283 p.
[<http://proquest.umi.com/pqdweb?did=1850218721&Fmt=7&clientId=46962&RQT=309&VName=PQD>](http://proquest.umi.com/pqdweb?did=1850218721&Fmt=7&clientId=46962&RQT=309&VName=PQD).

Hall, J. Richard, Carolyn A. L. Westerdahl, Andrew T. Devine et Michael J. Bodnar. 1969. « Activated gas plasma surface treatment of polymers for adhesive bonding ». Journal of Applied Polymer Science, vol. 13, n° 10, p. 2085-2096.

Hamerli, P., Th Weigel, Th Groth et D. Paul. 2003. « Surface properties of and cell adhesion onto allylamine-plasma-coated polyethylenterephthalate membranes ». Biomaterials, vol. 24, n° 22, p. 3989-3999.

Hegemann, Dirk, Herwig Brunner et Christian Oehr. 2003. « Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement ». Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, vol. 208, n° 0, p. 281-286.

Hu, Y. C., B. K. Lin, Y. J. Du, I. H. Sheen, P. W. Ding et W. H. Tao. 2002. « Improvement of bonding properties of PTFE by low pressure plasma treatment ». In., p. 145-9. Coll. « Proceedings of the 4th International Symposium on Electronic Materials and Packaging (Cat. No.02EX634) ». Piscataway, NJ, USA: IEEE.
[<http://dx.doi.org/10.1109/EMAP.2002.1188828>](http://dx.doi.org/10.1109/EMAP.2002.1188828).

Kaczmarek, H., J. Kowalonek, A. Szalla et A. Sionkowska. 2002. « Surface modification of thin polymeric films by air-plasma or UV-irradiation ». Surface Science, vol. 507-510, n° 0, p. 883-888.

Kalteis, M., F. Haller, A. Artmann, M. Ratzenberck, P. Hartl et H. Lugmayr. 2012. « Experience and Outcomes After a Decade of Endovascular Abdominal Aortic Aneurysm Repair: A Retrospective Study From a Community-Based Single Center ». Annals of Vascular Surgery, vol. 26, n° 3, p. 330-337.

Kutz, Myer. 2012. Handbook of Environmental Degradation of Materials. 2. Oxford, 910 p.

Lejeune, M., F. Bretagnol, G. Ceccone, P. Colpo et F. Rossi. 2006. « Microstructural evolution of allylamine polymerized plasma films ». Surface & Coatings Technology, vol. 200, n° 20-21, p. 5902-7.

- Lerouge, S., A. Major, P.L Girault-Lauriault, M.A. Raymond, P. Laplante, G. Soulez, F. Mwale, M. R. Wertheimer et M.J. Hebert. 2007. « Nitrogen-rich coatings for promoting healing around stent-grafts after endovascular aneurysm repair ». *Biomaterials*, vol. 28, n° 6, p. 1209-1217.
- Licari, James J. 2003. « Test methods ». In *Coating Materials for Electronic Applications: Polymers, Processes, Reliability, Testing*, sous la dir. de Andrew, William. William Andrew.
- Liston, E. M. , Martinu, L. and Wertheimer, M. R. 1994. « Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review ». In *Plasma Surface Modification of Polymers*, sous la dir. de Strobel, C.S. Lyons and K.L. Mittal. Part1. Utrecht: VSP.
- Liu, C. Z., J. Q. Wu, L. Q. Ren, J. Tong, J. Q. Li, N. Cui, N. M. D. Brown et B. J. Meenan. 2004. « Comparative study on the effect of RF and DBD plasma treatment on PTFE surface modification ». *Materials Chemistry and Physics*, vol. 85, n° 2-3, p. 340-346.
- Liu, H., et Y. Liu. 2012. « Investigation on the effects and mechanisms of PTFE surface modification by low pressure plasma ». *Plasma Science and Technology*, vol. 14, n° 8, p. 728-734.
- Losicdusan, D., M. A. Cole, B. Dollmann, K. Vasilev et H. J. Griesser. 2008. « Surface modification of nanoporous alumina membranes by plasma polymerization ». *Nanotechnology*, vol. 19, n° 24, p. 245704 (7 pp.).
- Mantovani, D., M. Castonguay, J. F. Pageau, M. Fiset et G. Laroche. 1999. « Ammonia RF-plasma treatment of tubular ePTFE vascular prostheses ». *Plasmas and Polymers*, vol. 4, n° 2-3, p. 207-28.
- Martin, M.P. 2010. « Chapter 2: Plasmas in Deposition Processes ». In *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Applications and Technology*, third edition. William Andrew. © 2010. Books24x7.
- Millar, W.J. , C.W. Cole et G.B. Hill. 1995. Tendances de la mortalité et de la morbidité hospitalière dues à des anévrismes de l'aorte abdominale. rapport. Coll. «Statistique Canada», No 82-003 au cat. Ottawa.
[<http://www.statcan.gc.ca/pub/82-003-x/1995001/article/1663-fra.pdf>](http://www.statcan.gc.ca/pub/82-003-x/1995001/article/1663-fra.pdf).
- Milne, I., R. O. Ritchie et B. Karihaloo. 2003. «8.05 - Peel Test and Interfacial Toughness ». In *Comprehensive Structural Integrity*. p. 181-217. Oxford: Pergamon.
[<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0080437494080459>](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0080437494080459).
- Mittal, K. L. 1976. « Adhesion measurement of thin films ». *Electrocomponent Science and Technology*, vol. 3, p. 21-42.

Mittal, K. L. 1978. « adhesion measurement: can adhesion be measured? ». In Adhesion Measurement of Thin Films, Thick Films and Bulk Coatings. Vol. STP 640, p. 7-8. ASTM.

Mittal, K. L. 1995. « Adhesion measurement of films and coatings: Adhesion measurement techniques ». In Adhesion Measurement of Films and Coatings. Vol. 1, p. 1-13. Consulté le 20 Aout 2012.

Mittal, K. L. 2001. « Scratch adhesion testing of coated surfaces: Challenges and new directions ». In adhesion measurement and coatings. Vol. 2, p. 79-106. Mol (Belgium).

Mittal, K. L. 2005. « Chapter 3 - Advances in adhesion measurement good practice: Use of a certified reference material for evaluating the performance of scratch test instrumentation ». In Adhesion Aspects of Thin Films. Vol. 2, p. 179-193. Mol (Belgium): V.S.P.

Mittal, K. L. 2007. « Surface and Interface Aspects :Composites and Metallization ». In Polyimides and Other High Temperature Polymers - Synthesis, Characterization and Applications. Vol. 4, p. 287-343. Lyon, France: VSP.

Moulakakis, K. G., I. Dalainas, S. Mylonas, T. G. Giannopoulos, E. D. Avgerinos et C. D. Liapis. 2010. « Conversion to open repair after endografting for abdominal aortic aneurysm: a review of causes, incidence, results, and surgical techniques of reconstruction ». J Endovasc Ther, vol. 17, n° 6 (Dec), p. 694-702.

Ngueho Yemele, Martin Claude. 2008. « Développement de panneaux de particules à base d'écorce d'épinette noire et de peuplier faux-tremble ». Université Laval, 174 p. <<http://archimede.bibl.ulaval.ca/archimede/fichiers/25190/25190.html>>.

Ozeki, K., et K. K. Hirakuri. 2008. « The effect of nitrogen and oxygen plasma on the wear properties and adhesion strength of the diamond-like carbon film coated on PTFE ». Applied Surface Science, vol. 254, n° 6, p. 1614-1621.

Pfluger, C.A., R.L. Carrier, B. Sun, K.S. Ziemer et D. D. Burkey. 2009. « Cross-Linking and Degradation Properties of Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposited Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) ». Macromolecular Rapid Communications, vol. 30, n° 2, p. 126-132.

Pringle, S. D., V. S. Joss et C. Jones. 1996. « Ammonia Plasma Treatment of PTFE Under Known Plasma Conditions ». Surface and Interface Analysis, vol. 24, n° 12, p. 821-829.

Raimbault, J.L. 2010. « Introduction à la Physique des Plasmas ». En ligne. Paris: <http://www.lpp.fr/IMG/pdf_M1Plasmas2010.pdf>.

Ruiz, J.C., A. St-Georges-Robillard, C. Theresy, S. Lerouge et M.R. Wertheimer. 2010. «Fabrication and characterisation of amine-rich organic thin films: Focus on stability». Plasma Processes and Polymers, vol. 7, n° 9-10, p. 737-753.

- Saba, L., R. Montisci, R. Sanfilippo et G. Mallarini. 2009. « Imaging of the endoleak after endovascular aneurysm repair procedure by using multidetector computer tomography angiography ». *J Cardiovasc Surg (Torino)*, vol. 50, n° 4 , p. 515-26.
- Sardella, E., R. Gristina, G. Senesi, R. d'Agostino et P. Favia. 2004. « Homogeneous and Micro-Patterned Plasma-Deposited PEO-Like Coatings for Biomedical Surfaces ». *Plasma Processes and Polymers*, vol. 1, n° 1, p. 63-72.
- Sarra-Bournet, C., S. Turgeon, D. Mantovani et G. Laroche. 2006. « Comparison of atmospheric-pressure plasma versus low-pressure RF plasma for surface functionalization of PTFE for biomedical applications ». *Plasma Processes and Polymers*, vol. 3, n° 6-7, p. 506-515.
- Shi, M. K., A. Selmani, L. Martinu, E. Sacher, M. R. Wertheimer et A. Yelon. 1994. « Fluoropolymer surface modification for enhanced evaporated metal adhesion ». *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 8, n° 10 (2012/11/09), p. 1129-1141.
- Truica-Marasescu, F., P.L. Girard-Lauriault, A. Lippitz, W.E.S. Unger et M. R. Wertheimer. 2008. « Nitrogen-rich plasma polymers: Comparison of films deposited in atmospheric- and low-pressure plasmas ». *Thin Solid Films*, vol. 516, n° 21, p. 7406-7417.
- Truica-Marasescu, F., S. Guimond, P. Jedrzejowski et M. R. Wertheimer. 2005. « Hydrophobic recovery of VUV/NH₃ modified polyolefin surfaces: Comparison with plasma treatments in nitrogen ». In, 1-4. Vol. 236, p. 117-122. Coll. « Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms ». Elsevier. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2005.03.266>>.
- Truica-Marasescu, F., et M. R. Wertheimer. 2008. « Nitrogen-Rich Plasma-Polymer Films for Biomedical Applications ». *Plasma Processes and Polymers*, vol. 5, n° 1, p. 44-57.
- Vandencasteele, N., H. Fairbrother et F. Reniers. 2005. « Selected effect of the ions and the neutrals in the plasma treatment of PTFE surfaces: An OES-AFM-contact angle and XPS study ». *Plasma Processes and Polymers*, vol. 2, n° 6, p. 493-500.
- Waters, P. 2005. « The effects of moisture on thin film delamination and adhesion ». Florida, University of South Florida, 102 p.
<<http://scholarcommons.usf.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1905&context=etd>>.
- Wilson, D. J., R. L. Williams et R. C. Pond. 2001. « Plasma modification of PTFE surfaces - Part I: Surfaces immediately following plasma treatment ». *Surface and Interface Analysis*, vol. 31, n° 5, p. 385-396.

Yang, G.H., E.T. Kang et K.G. Neoh. 2001. « Surface modification of poly(tetrafluoroethylene) films by plasma polymerization and UV-induced graft copolymerization for adhesion enhancement with electrolessly-deposited copper ». Journal of Adhesion Science and Technology, vol. 15, n° 6 (2012/06/27), p. 727-746.

Yasuda, H. K. 1985. plasma polymerization (1985), united kingdom. orlando: academic press, 419 p.

Zelzer, M., D. Albutt, M.R Alexander et N.A. Russell. 2011. « The Role of Albumin and Fibronectin in the Adhesion of Fibroblasts to Plasma Polymer Surfaces ». Plasma Processes and Polymers, vol. 9, n° 2, p. 149-156.

Zhang, W., F.K. Yang, Y. Han, R. Gaikwad, Z. Leonenko et B. Zhao. 2013. « Surface and Tribological Behaviors of the Bio-inspired Polydopamine Thin Films in Dry and Wet Conditions ». Biomacromolecules, (2013/01/15).

Zhang, Z. 2003. «Surface Modification by Plasma Polymerization and Application of Plasma Polymers as Biomaterials». Mainz, der Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 136 p. <http://www.mppmainz.mpg.de/groups/knoll/Publication/theses/2003/zhang_2003>.