



TRAITEMENT DE SURFACE D'UN POLYURETHANE PAR PLASMA FROID: FIXATION DE FLUOR

PASCALE BENOIST et GILBERT LEGEAY

Institut de Recherche Appliquée sur les Polymères, 72 Avenue Olivier Messiaen, 72000 Le Mans, France

(Reçu le 29 October 1993; accepté 11 November 1993)

Résumé—Les polyuréthanes ont beaucoup d'applications industrielles, notamment dans le domaine biomédical, mais présentent certains inconvénients quant au comportement de leur surface vis-à-vis de l'environnement. Il a semblé intéressant de réaliser une fluoruration en vue de diminuer l'énergie de surface, et d'améliorer ainsi les caractéristiques tribologiques.

Nous avons fixé des atomes de fluor par traitement par plasma CF_4 , et également par greffage de molécules acryliques fluorées.

INTRODUCTION

Il est souvent intéressant de modifier la surface de polymères afin d'obtenir des matériaux présentant des propriétés de surface nouvelles. De nombreuses méthodes de traitements existent, notamment celles utilisant des rayonnements électromagnétiques sous atmosphère contrôlée (plasma froid) ou à atmosphère ambiante (rayonnements photoniques, décharges couronne, bombardements électroniques...).

La technique des plasmas basses températures consiste à exposer sous vide partiel l'objet à l'action d'un gaz activé par un champ électromagnétique [1] et constitué de particules neutres, d'ions, d'électrons. Selon la nature du gaz employé, deux effets opposés peuvent être obtenus:

- (1) l'activation de la surface qui permet d'augmenter l'énergie de surface [2];
- (2) la passivation avec une baisse de cette énergie de surface, donc de la mouillabilité, de l'adhésion, de la perméabilité à la vapeur d'eau, et dans certains cas, une baisse du coefficient de frottement [3, 4]. La chimie des plasmas permet de réaliser la passivation de surfaces de différentes manières:
 - par modification chimique de la surface du polymère par fixation de nouveaux atomes (de fluor). Elle s'effectue après coupure de liaisons chimiques C—H, C—C et C—O. Un réarrangement moléculaire en surface est possible, notamment sous l'effet de l'environnement;
 - par formation d'un dépôt appelé "plasma-polymère" obtenu par polymérisation de monomères gazeux injectés dans le réacteur. Ce dépôt peut se trouver sous l'aspect d'huile, de poudre ou de film. Son adhésion n'est pas toujours acquise;
 - par activation de la surface par le plasma suivie d'un greffage de nouvelles molécules, soit dans le plasma, soit en dehors du plasma.

Ce travail décrit le traitement de surface d'un polyuréthane par plasma en vue d'en diminuer l'énergie de surface. Des évaluations spectroscopiques, physico-chimiques et mécaniques sont réalisées et, notamment la mesure du coefficient de frottement en milieu physiologique. Ce dernier test a été choisi car il correspond à des situations d'utilisation d'objets en polyuréthane en milieu biologique.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Traitements de surface: équipement plasma froid

L'appareil, fabriqué par BRANSON-IPC est un réacteur de type capacitif cylindrique d'environ 15 l. Le plasma est créé par une émission de type radiofréquence (13,56 MHz), située à l'extérieur du réacteur. Les substrats sont placés au milieu du réacteur.

Nature du support

L'étude a été réalisée avec un polyuréthane commercial de grade médical (PU 90 SH). C'est un polyester-uréthane à base de 4,4 diisocyanatodiphényl méthane.

Les propriétés mécaniques de cet élastomère sont les suivantes: dureté: 90 Shore A, résistance à la rupture: 48 MPa, allongement à la rupture: 460%. Son énergie de surface est de $25,95 \text{ mJ m}^{-2}$, avec une composante polaire de $3,12 \text{ mJ m}^{-2}$ (voir Tableau 1).

Le spectre infra-rouge de ce polyuréthane est particulièrement complexe.

Caractérisation des traitements de surface

Energie de surface. Celle-ci est déterminée par calcul à partir des valeurs mesurées d'angle de contact avec trois liquides: l'eau, le cyclohexane, la formamide. Le calcul est effectué selon les équations de Young-Dupré/Owens-Wendt [5]. Les composantes polaires et dispersives sont ainsi déterminées.

Analyses XPS. Elles sont effectuées au Laboratoire de Physique des Couches Minces, Université de Nantes (Nantes, France) sur un analyseur Leybold Heraeus.

Mesure du coefficient de frottement. Il est mesuré avec un dispositif de laboratoire: la force normale est imposée par des poids et la force tangentielle est mesurée grâce au capteur de force d'un dynamomètre (INSTRON). Le frottement s'effectue sur une piste en verre dans une solution

Tableau 1. Mouillage et énergie de surface de polyuréthane traité par plasma fluoré

Traitement plasma		Mouillage (°)			Energies de surface (mJ m ⁻²)		
Gaz	t (min)	Eau	Cyclohexane	Formamide	Es	Ed	Ep
Témoin		92	23	74	25,95	22,89	3,12
CF ₄	30	105	34	44	32,08	31,64	0,44
	45	115	20	45	36,60	36,46	0,13
SF ₆	30	104	30	58	29,26	28,73	0,50
	45	120	20	71	30,72	30,22	0,49

Plasma RF 13,56 MHz; volume: 15 litres; puissance: 150 W.

contenant du NaCl à 0,9% simulant le sérum physiologique. L'échantillon pour le frottement est constitué de deux éprouvettes de dimension 10 × 15 mm², placées en parallèle. La pression d'application est de 0,3 bar et la longueur de frottement est d'environ 30 cm.

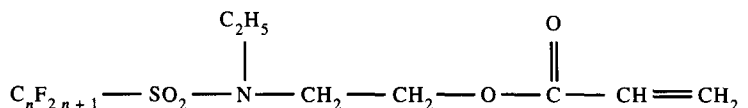
Nature du monomère

Le monomère utilisé est un acrylate fluoré appelé FX13 (3M) connu pour présenter une faible énergie de surface (Es inférieure à 10 mJ m⁻²).

Tableau 2. Coefficient de frottement en milieu physiologique (NaCl à 0,9%) après traitement plasma du polyuréthane

Plasma (gaz-durée)	Coefficient de frottement
Témoin	0,71
CF ₄ (30 min)	0,33
CF ₄ (45 min)	0,44
SF ₆ (30 min)	0,38
SF ₆ (45 min)	0,41

Puissance RF du plasma: 150 W.

avec $n = 7,5$

RESULTATS ET DISCUSSION: FLUORATION PAR PLASMA

Les gaz fluorés permettent une passivation de la surface par fixation d'atomes de fluor par des liaisons covalentes de fortes énergies. Le tétrafluorure de carbone (CF₄) et l'hexafluorure de soufre (SF₆) ont été utilisés. Ils modifient chimiquement la surface du polymère en remplaçant des atomes d'hydrogène par des atomes de fluor et pour CF₄ par des groupes CF₂ et CF₃, comme cela a souvent été décrit par de nombreux auteurs.

Energie de surface

Le caractère hydrophobe du matériau traité apparaît avec une augmentation sensible de l'angle de contact avec l'eau.

L'énergie globale de surface du polyuréthane, très faible ($\approx 26 \text{ mJ m}^{-2}$), est peu modifiée par le traitement fluoré. Par contre, la composante polaire ($3,12 \text{ mJ m}^{-2}$) est fortement diminuée (inférieure à $0,50 \text{ mJ m}^{-2}$) (Tableau 1), ce qui indique la disparition d'une grande partie des groupes polaires de surface.

Coefficient de frottement

Celui-ci a été déterminé en milieu physiologique. Les résultats des essais font l'objet du Tableau 2.

Les traitements plasma modifient notablement le coefficient de frottement (dans des conditions de mesure spécifiques): celui-ci passe de 0,7 pour le témoin à 0,33 après traitement CF₄—150 W—30 min.

Analyse de surface XPS

L'analyse de surface de polyuréthane fluoré par traitement plasma CF₄, effectuée par XPS, montre, dans les conditions utilisées pour le plasma (Tableau 3), une teneur en fluor importante (54,6%). Un examen effectué après une abrasion de 10 min de l'échantillon indique une teneur de 2,3% en fluor. Après le processus de frottement la teneur en halogène a fortement diminué de 54,6 à 20,5%. Par contre, dans la profondeur de l'échantillon la teneur est passée de 2,3 à 6,3% avec la présence de traces de sodium. Le frottement entraîne donc un réarrangement important à la

Tableau 3. Analyse de surface de polyuréthane traité par plasma CF₄ et ayant subi un frottement en milieu physiologique

Traitement plasma	Composition de surface						Composition de surface après abrasion ionique (10 min)					
	C (%)	O (%)	F (%)	N (%)	Divers (%)	C/F	C/O	C (%)	O (%)	F (%)	N (%)	Divers (%)
CF ₄												
Témoin	77,5	20,5	—	2,0	—	—	3,78	—	—	—	—	—
150 W—45 min	39,0	4,9	54,6	1,5	—	0,7	8,5	91,5	4,5	2,3	1,7	—
150 W—45 min puis frotte*	61,0	15,2	20,5	3,3	—	3,0	4,0	85,2	6,3	6,3	1,5	Na: 0,7

*Frottement dans NaCl à 0,9%, sur piste verre, sous $P = 0,3 \text{ bar}$.

Tableau 4. Coefficient de frottement en milieu physiologique (NaCl à 0,9%) après traitement plasma CF_4 et passage dans l'eau bouillante

Echantillons	Coefficient de frottement
Témoin	0,71
CF_4 —150 W—30 min	0,33
CF_4 —150 W—30 min + 1 hr dans l'eau bouillante	0,35
CF_4 —150 W—30 min + 1 hr dans l'eau bouillante + CF_4 —150 W—30 min	0,41

surface du matériau dans une épaisseur au moins égale à 10 nm (correspondant à la couche enlevée par abrasion ionique dans l'analyseur XPS).

Traitement avec réarrangement de surface (overturn)

Des auteurs [6] ont indiqué que pour certains polymères, un stockage en environnement humide ou sec contribue à créer des réarrangements superficiels de plusieurs natures:

- (1) basculement des groupes hydrophiles ou hydrophobes, (ou overturn), vers la surface ou vers la profondeur du matériau,
- (2) migration de macromolécules ou de séquences macromoléculaires entre la surface et la profondeur.

Des exemples sont donnés avec le passage d'échantillons de polyuréthane fluoré en milieu sec ou dans de l'eau bouillante pendant quelques minutes. Les valeurs du coefficient du frottement en milieu humide sont rassemblées dans le Tableau 4. Le coefficient de 0,33 du polyuréthane fluoré n'est pas modifié par le passage de l'échantillon 1 hr dans l'eau bouillante. Par contre, une deuxième étape de fluoration a fait augmenter le coefficient de frottement

jusqu'à la valeur de 0,41. Ce dernier résultat semble homogène avec les observations du Tableau 2. Une exposition trop importante n'est pas favorable à l'amélioration de la glissabilité, du fait probablement de dégradations morphologiques et chimiques engendrées en surface.

En conclusion

Il apparaît une diminution significative du coefficient de frottement par rapport au témoin par la fluoration de surface par plasma. Le temps d'exposition optimal se situe vers 30 min. Au-delà, des processus de dégradation de la surface entraînent une augmentation du coefficient de frottement. En revanche, un passage dans l'eau bouillante n'apporte pas d'amélioration.

DEPOT D'UN POLYMERE FLUORE

Cette méthode fait appel à une irradiation plasma permettant de créer des sites radicalaires pouvant soit amorcer une polymérisation de monomères judicieusement choisis, soit capter un macroradical comme le montre le mécanisme général faisant l'objet de la Fig. 1.

Réalisation des échantillons

Les échantillons, éventuellement pré-irradiés par un plasma d'argon (200 W—15 min) (références T_7 — T_{12}), sont trempés dans une solution de monomère acrylique FX13 dans du toluène (références T_1 — T_3) pouvant contenir du peroxyde de benzoyle (T_4 — T_6). Celui-ci, sous l'effet de la chaleur ($60^\circ C$), se décompose en libérant des radicaux libres capables d'amorcer une polymérisation du monomère (FX13) présent. Des dépôts sont ainsi formés.

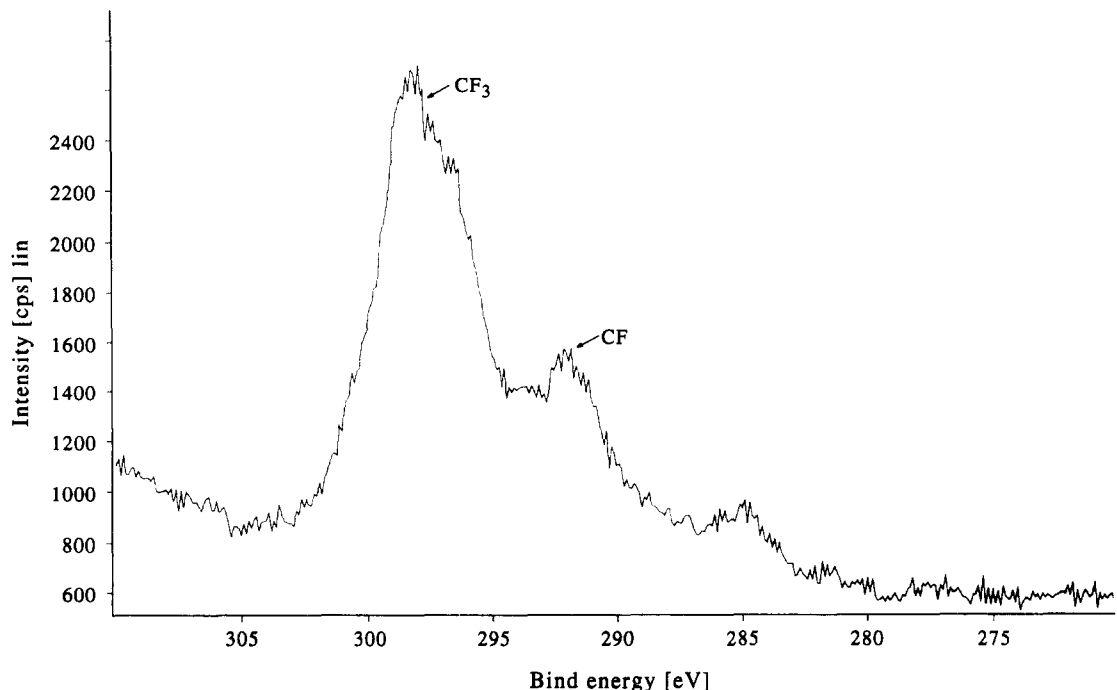


Fig. 1. Mécanismes de greffage par utilisation de sites radicalaires d'accrochage créés par plasma.

Tableau 5. Analyse de surface par ESCA de polyuréthane greffé avec un monomère fluoré FX13 (reference T₆)

Nature des échantillons	Composition de surface							Composition de surface après abrasion ionique (10 min)				
	C (%)	O (%)	F (%)	N (%)	S (%)	C/F	C/O	C (%)	O (%)	F (%)	N (%)	Divers (%)
PU témoin	77,5	20,5	—	2,0	—	—	3,8	—	—	—	—	—
FX13 témoin Analyse élémentaire	39,7	10,9	43,8	2,7	2,7	0,90	3,6	—	—	—	—	—
PU (g FX13)	44,9	18,4	29,8	6,9	—	1,5	2,4	84,8	9,0	3,9	2,0	Na: 0,3
PU (g FX13) puis frotté 1 fois	65,7	21,7	7,1	5,5	—	9,25	3,0	93,4	3,3	1,7	1,5	Na: 0,1

Analyse des surfaces XPS

L'échantillon de référence T₆ (échantillon trempé 60 min dans une solution FX13 + 5% de peroxyde) a été analysé par XPS. Le polyuréthane après greffage du polymère acrylique fluoré présente une teneur en fluor de 29,8%, contre 43,8% pour le produit FX13 témoin (en analyse élémentaire) (Tableau 5).

Par contre, la teneur en azote est plus forte sur le produit greffé. Ces résultats montrent que le greffage d'un polymère acrylique fluoré (à faible énergie de surface) sur un polyuréthane s'accompagne de réarrangements importants:

- (1) la teneur en fluor est intermédiaire entre celle du polyuréthane et celle du polymère acrylique fluoré,
- (2) les teneurs en oxygène et en carbone sont également intermédiaires.

Il est probable que les deux types de réseaux macromoléculaires sont interpénétrés, au moins dans une épaisseur de plusieurs nanomètres.

Le frottement induit une diminution du taux de fluor en surface mais une augmentation de ce même taux en profondeur. Cela peut être dû à un réarrangement structural du matériau élastique. Cette analyse montre également la présence en profondeur de sodium provenant de la solution physiologique.

Figure 2(a) et (b) représentent le carbone C_{1s} du polyuréthane respectivement traité par le plasma fluoré, et recouvert de polymère FX13.

Des groupes CF₃ sont essentiellement présents dans l'échantillon traité par plasma CF₄, et des groupes —C— et —CF₂ dans l'échantillon greffé avec FX13.

Coefficient de frottement en milieu physiologique

Les valeurs sont réunies dans le Tableau 6. Le coefficient de frottement des polyuréthanes traités est toujours nettement inférieur à celui du produit témoin (0,71).

La pré-irradiation par plasma avant polymérisation et fixation de monomère fluoré est intéressante: le coefficient de frottement compris entre 0,43 et 0,55

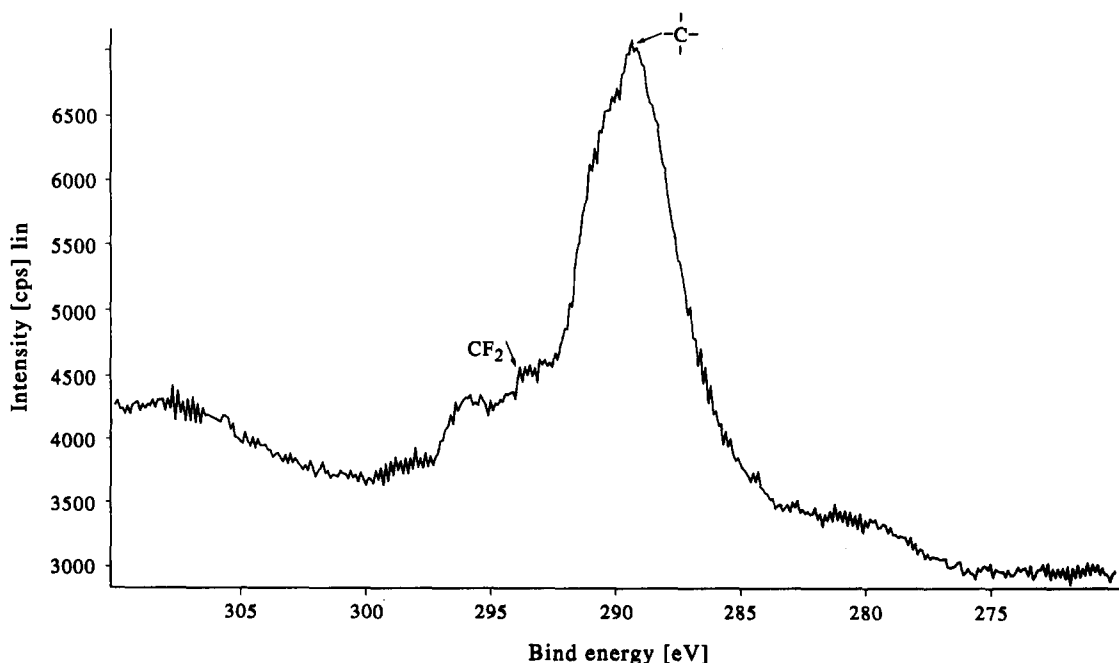


Fig. 2. Spectres ESCA, pic C_{1s} du polyuréthane traité: plasma CF₄; greffé par du monomère FX13.

Tableau 6. Coefficient de frottement en milieu physiologique (NaCl à 0,9%) après greffage de monomère acrylique fluoré FX13

Greffage: conditions expérimentales	Référence	Coefficient de frottement
Témoin		0,71
FX13—5 min	T1	0,55
FX13—15 min	T2	0,51
FX13—60 min	T3	0,55
FX13 + 5% de peroxyde—5 min	T4	0,46
FX13 + 5% de peroxyde—15 min	T5	0,46
FX13 + 5% de peroxyde—60 min	T6	0,43
Préirradiation	T1	0,33
plasma Ar	T2	0,35
(200 W—15 min)	T3	0,28
	T4	0,32
	T5	0,32
	T6	0,35

descend au dessous de 0,35. Ceci indique sans doute l'existence d'un greffage du réseau macromoléculaire fluoré sur le polyuréthane, donnant un matériau plus homogène avec des propriétés améliorées.

CONCLUSION

Deux techniques ont été mises en oeuvre pour fixer du fluor à la surface d'un polyuréthane susceptible d'être utilisé en milieu aqueux (physiologique). La

présence de sites fluorés permet d'augmenter le caractère hydrophobe de la surface et de diminuer la composante polaire de l'énergie de surface.

Les essais réalisés après traitement de surface ont montré, dans les deux cas, une diminution importante du coefficient de frottement. Le processus même de frottement entraîne des réarrangements moléculaires et structuraux importants de la couche extérieure des échantillons.

Remerciements—Les auteurs remercient Madame Maryse Hulot et Monsieur Joël Roboam pour leur collaboration technique.

BIBLIOGRAPHIE

1. H. Yasuda. *Plasma Polymerisation*. Academic Press, Orlando (1985).
2. G. Legeay, J. C. Brosse et F. Epailard. *Double Liaison-Chim. Peint.* **33**, 111 (1986).
3. R. Chasset, G. Legeay, J. C. Touraine et B. Arzur. *Eur. Polym. J.* **24**, 1049 (1988).
4. C. Arnold Jr, K. W. Bieg, R. E. Cuthrell et G. C. Nelson. *J. appl. Polym. Sci.* **27**, 821 (1982).
5. D. K. Owens et R. C. Wendt. *J. appl. Polym. Sci.* **13**, 1741 (1969).
6. Yosomito *et al.* *Adhesion and Bonding in Composites*. Dekker, New York (1990).

Abstract—Polyurethanes are widely used especially in the biomedical field, but they have some disadvantages as their surface behaviour with environment. So, it seemed interesting to fluorinate the elastomer surface for decreasing the surface energy and thereby improve friction properties.

Polymeric radicals are produced on the surface layer of the material as fluorine atoms by a carbon tetrafluoride plasma treatment or by some grafting with acrylic-fluorine containing molecules.