

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

## Les silicones et leurs propriétés de surface dans le secteur médical

ENSAM, Aix-en-Provence, 18 mars 2004

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

## Propriétés générales des silicones

- Bonne stabilité thermique (de - 80 à + 250 °C) ;
- Bonne stabilité chimique et tenue au vieillissement naturel ;
- Isolation électrique ;
- Propriétés modulables d'antiadhérence ou d'adhésion ;
- Très grande innocuité ;
- Bonne tenue au feu sans dégagement de fumées toxiques ;
- Allongement à la rupture élevé (200 - 1 000 %) ;
- Faible résistance au déchirement ;
- Perméabilité aux gaz élevée.

ENSAM, Aix-en-Provence, 18 mars 2004

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

## Secteurs d'applications

<b>Industrie</b> 	<b>Outillage</b> 	<b>Médical</b> 	<b>Aéronautique</b> 
<b>Electronique</b> 	<b>Art / Décoration</b> 	<b>Bâtiment</b> 	<b>Mécanique</b> 

ENSAM, Aix-en-Provence, 18 mars 2004

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

## Les différents types de silicone

ENSAM, Aix-en-Provence, 18 mars 2004

Source : Techniques de l'Ingénieur

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

## L'emploi des silicones dans le secteur médical

<b>Prothèses mammaires</b> 	<b>Cathéters</b> 	<b>Adhésifs</b> 
<b>Prothèses de membres</b> 	<b>Implants</b> 	<b>Matériel</b> 

ENSAM, Aix-en-Provence, 18 mars 2004

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

## Les différents types de silicone

EVC = élastomères vulcanisables à chaud

**Mode de réticulation :** par peroxydes à haute température.

**Propriétés :**

- Bonne élasticité ;
- Résistance à la chaleur et aux UV ;
- Faible thrombogénicité (faible niveau d'adhésion plaquettaire) ;
- Absence d'hémolyse ;
- Absence d'adhésion tissulaire et bactérienne.

**Applications :**

- Claviers, boutons presseurs, joints, prothèses, implants, etc.

ENSAM, Aix-en-Provence, 18 mars 2004

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

### Les différents types de silicone

**EVF = élastomères vulcanisables à froid**  
(1=monocomposant, 2=bicomposant)

**Mode de réticulation :** par condensation ou addition à T° ambiante.

**Propriétés :**

- Coût de production faible ;
- Souplesse exceptionnelle qui permet de mouler les contre-dépouilles ;
- Très grande finesse et fidélité d'empreinte ;
- Auto-démoulants, surface grasse et aucun agent démoulage nécessaire ;
- RTV 1 : très bonnes propriétés adhésives.

**Applications :**

- Prise d'empreinte, encapsulation de composants électriques, colles, adhésifs, etc.

ENSAM, Aix-en-Provence, 18 mars 2004





CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

### Formule générale des élastomères

$$\left( \begin{array}{c} R \\ | \\ (2 \text{ Si } 2 \text{ O}_2)_n \\ | \\ R \end{array} \right)_n$$


**Les groupements « R » peuvent être :**

Groupe méthyle: $-\text{CH}_3$	- Hydrophobie - Antiadhérence - Incompatibilité avec les produits organiques
Groupe vinyle: $-\text{CH}=\text{CH}_2$	- Facilite la réticulation - Nuit à la résistance thermique et aux propriétés mécaniques
Groupe phényle: 	- Bonne résistance thermique - Bonne flexibilité à basse température - Solubilité dans milieux organiques - Compatibilité avec composés organiques
Groupe alkyle: $-\text{R}$	- Diminue l'incompatibilité avec composés organiques
Groupe oxyméthyle: $-\text{OCH}_3$	- Exacerbe caractère polaire et donc hydrophile du produit

Autres groupements de substitution: chloro, hydroxy, méthoxy, éthoxy, polyéthylène, alcoxyète.

ENSAM, Aix-en-Provence, 18 mars 2004

Source : Techniques de l'ingénieur



CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

### Les différents types de silicone

**LSR = élastomères silicones liquides**

**Mode de réticulation :** par addition à haute température.




**Propriétés :**

- Basse viscosité ;
- Transparence ;
- Grande résistance à la chaleur ;
- Très bon comportement au vieillissement ;
- Bonne stabilité à l'ozone et aux UV ;
- Mise en œuvre rapide, facile et automatisée.

**Applications :**

- Garnitures automobiles, trayon pour biberon, chapeaux d'anode, masques respiratoires, etc.

ENSAM, Aix-en-Provence, 18 mars 2004

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

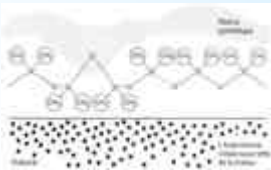

### Influence des groupes méthyles

**Anti-adhérence des silicones**

**Mode d'action d'un primaire d'adhérence silane**

ENSAM, Aix-en-Provence, 18 mars 2004

Source : Silicones & Industrie (A. Tomanek)

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

### Les différents types de silicone

**Les huiles silicones**



**Propriétés :**

- Faible tension superficielle ;
- Viscosité et conductivité thermique très peu influencées par la température.

**Applications :**

- Lubrification d'instruments chirurgicaux ;
- Détachement rétinien ;
- Lubrification d'articulations atteintes d'arthrite rhumatoïdale.

ENSAM, Aix-en-Provence, 18 mars 2004


CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

### Les différents élastomères EVC

Type de polymère	Symbole	Plage T (°C)	Observations
Diméthyle	MQ	-70 à 250	Déformation rémanente à la compression élevée, faible résist. chaleur sous contrainte permanente
Vinylméthyle	VMQ	-70 à 250	faible def. rémanente à la compression, plus gde résistance à la chaleur sous contrainte permanente
Phénylvinylméthyle	PVMQ	-100 à 250	incombustibilité, faible résist. à l'huile
Fluorovinylméthyle (fluorosilicone)	FVMQ	-60 à 180	très gde résist. aux huiles et solvants aromatiques, faible rémanence à la compression

ENSAM, Aix-en-Provence, 18 mars 2004

Source : Silicones & Industrie (A. Tomanek)

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

### Influence des caractéristiques moléculaires

Caractéristiques moléculaires	Propriétés physico-chimiques	Conséquence sur la biocompatibilité
- flexibilité et mobilité de la chaîne siloxane - structure très ouverte - arrangement régulier de méthyles pendants - substituants méthyles apolaires - très faible interactions moléculaires	- très faible tension de surface - propriétés d'écoulement - pouvoir mouillant, filmogène - propriétés lubrifiantes - très basse transition vitreuse, comportement caoutchouteux - réaction intra/intermoléculaires faciles - très grande perméabilité aux gaz - propriétés physiques stable sur large plage température - excellentes propriétés diélectriques	- diminution de l'adhésion moléculaire et cellulaire - perméabilité à la vapeur d'eau - diminution du stress tissulaire en présence d'un matériau souple et élastique
- stabilité homolytique de Si-O - stabilité de Si-C	- stabilité thermo-oxydative - transparence - stabilité à la lumière	- stable en milieu biologique - stérilisable

ENSAM, Aix-en-Provence, 18 mars 2004 Source : Dow Corning

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

### Présentation de quelques caractéristiques

Comparaison de quelques énergies de surface

Matériaux	Energie de surface (mJ/m <sup>2</sup> )
polytétrafluoroéthylène (PTFE)	12
silicone	24
polypropylène (PP)	30
polyéthylène basse densité (PE)	33
polyamide 6 (PA6)	42
polyéthylène téréphtalate (PET)	43
polychlorure de vinyle (PVC)	45
polycarbonate (PC)	46
eau	73
silice	287
alumine	638
acier	2000
verre	4000

ENSAM, Aix-en-Provence, 18 mars 2004 Source : CREAOL

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

### Présentation de quelques caractéristiques

Comparaison de quelques caractéristiques mécaniques


	Elastomère silicone (SI)	Elastomère de polyuréthane (PU)	Caoutchouc naturel (NR)	PVC plastifié
Résistance à la déchirure (N/mm)	≈ 15	≈ 100	≈ 100	≈ 88
Résistance à la rupture en traction (MPa)	5 - 9	20 - 60	≈ 30	10 - 25
Allongement à la rupture (%)	200 - 1 000	100 - 650	≈ 500	200 - 400

ENSAM, Aix-en-Provence, 18 mars 2004 Source : IFOCA

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur


### Propriétés hydrophobes et anti-adhérentes

Matériaux	Angle de contact avec l'eau (°)
silicone	96
polypropylène	87
polyéthylène	87
polyamide	79
polyéthylène téréphtalate	76,5
polycarbonate	75
verre (dégraissé)	0



Source : CREAOL

#### Difficulté de collage des silicones



Rupture adhésive d'un revêtement silicone sur un stent vasculaire

ENSAM, Aix-en-Provence, 18 mars 2004

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

### Présentation de quelques caractéristiques

Comparaison de la perméabilité de quelques matériaux

	Perméabilité aux gaz (cm <sup>3</sup> /cm <sup>2</sup> /mm/s/cmHg*10 <sup>-10</sup> ) à 25°C
oxygène	
polychlorure de vinyle (PVC)	1,2
polypropylène (PP)	4,2
polyéthylène haute densité (PE)	1,1
élastomère de polyuréthane (PU)	15,2
polypropylène orienté (PP)	23
polyéthylène basse densité (PE)	30
élastomère silicones	1000 à 6000
gaz carbonique	
polypropylène orienté (PP)	7,2
polyéthylène basse densité (PE)	8
polyéthylène haute densité (PE)	35
polychlorure de vinyle (PVC)	55
polycarbonate	85
polytétrafluoroéthylène (PTFE)	137
élastomère de polyuréthane (PU)	200
élastomère silicones	6000 à 30000

ENSAM, Aix-en-Provence, 18 mars 2004

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

### Les modifications de surface

3 Le traitement de surface : modification externe par :

- trempage dans des bains chimiques ;
- exposition dans des décharges électromagnétiques ;
- flammage;
- sablage.

Épaisseur : quelques nanomètres

3 Le greffage :

- des molécules sont accrochées à la surface du support par une liaison chimique forte.

Épaisseur : de quelques nanomètres à plusieurs microns

3 Le recouvrement par dépôt :

- dépôt de matière impliquant la formation d'une couche.

Épaisseur : une dizaine de microns

ENSAM, Aix-en-Provence, 18 mars 2004

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

**Les traitements de surface**

**Plasma froid :**

- plasma basse pression ;
- corona ;
- PECVD (plasma enhanced chemical vapour deposition) ;
- décharge lumineuse à pression atmosphérique.

**Faisceau d'ions**

**Traitement par solution chimique**

**Irradiation** (laser, IR, UV, X-rays,  $\gamma$ -rays)

ENSAM, Aix-en-Provence, 18 mars 2004

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

**Le plasma froid**

**Biocompatibilité :**

- préparation à l'incorporation de protéines par activation de surface ;
- amélioration de la biocompatibilité des implants par le dépôt d'un revêtement hémocompatible, de principes actifs, etc. ;
- applications : prothèses endovasculaires, lentilles.

**Revêtement anti-friction :**

- dépôt d'un polymère à bas coefficient de frottement.

**Revêtement barrière :**

- dépôt de couches fines et denses pour diminuer la perméabilité aux gaz et aux liquides.

**Stérilisation :**

- stérilisation de dispositifs médicaux plus économique que l'irradiation et moins toxique que l'oxyde d'éthylène.

ENSAM, Aix-en-Provence, 18 mars 2004

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

**Le plasma froid**

**Trois techniques « plasma froid » :**


- le plasma froid basse pression différé ou non ;
- la décharge couronne (ou corona) ;
- la décharge lumineuse à pression atmosphérique.

**Principe :**

Un champ électrique accélère des électrons qui créent les différentes espèces actives du plasma (ions, radicaux, métastables, électrons, photons) qui viennent bombarder la surface et ainsi la nettoyer et la transformer chimiquement.

**Illustration des principaux effets sur les surfaces :**

- nettoyage ;
- modification de la rugosité et de l'énergie de surface ;
- greffage de nouvelles fonctions chimiques ;
- dépôts.



ENSAM, Aix-en-Provence, 18 mars 2004

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

**Le traitement CORONA**

**Spécifications instrumentales :**

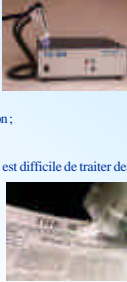
- fréquence d'excitation : 50 Hz ;
- puissance standard : 10 W/cm<sup>2</sup>

**Propriétés :**

- il convient particulièrement pour augmenter l'adhésion ;
- possibilité de traitement en ligne ;
- les deux électrodes étant séparées de quelques mm, il est difficile de traiter des pièces en 3D ;
- utilisation d'un seul milieu gazeux : l'air.

**Applications :**

- films, adhésifs, etc.



ENSAM, Aix-en-Provence, 18 mars 2004

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

**Le plasma froid**

**Modifications des énergies de surface pour rendre le substrat hydrophile ou hydrophobe**

- ex. d'applications hydrophiles : filtres sanguins ou membranes filtrantes (ex: filtres de dialyse), pré-traitement pour dépôts ;
- ex. d'applications hydrophobes : implants intra-oculaires.



**Quelques résultats d'essais de plasma froid**

Matériau	Energie de surface (mJ/cm <sup>2</sup> )		Angle de contact avec l'eau (°)	
	avant	après	avant	après
silicone	24	>73	86	26
polypropylène	29	>73	87	22
polyéthylène	31	>73	87	40
polyamide	40	>73	79	30
polyéthylène tétrafluoré	41	>73	76,5	17,5
polycarbonate	46	>73	75	33

ENSAM, Aix-en-Provence, 18 mars 2004

Source : CREACOL

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

**Le plasma basse pression**

**Spécifications instrumentales :**

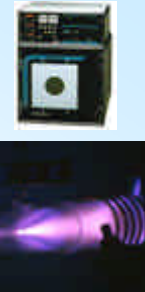
- possibilité de choisir des gaz de traitement ;
- fréquences d'excitations : du kHz au GHz (micro ondes) ;
- les puissances varient de 50 à 500 watts.

**Propriétés :**

- possibilité de traiter des pièces de géométrie et de révolution complexe ;
- modification des énergies de surface ;
- dépôt de couches anti-friction et imperméables.

**Applications :**

- cathéters et ballons de cathéters, filtres de dialyses, seringues, etc.



ENSAM, Aix-en-Provence, 18 mars 2004

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

**Le PECVD (plasma enhanced chemical vapour deposition)**



**Principe :**  
Un liquide précurseur est d'abord vaporisé et injecté dans le réacteur où il est mélangé avec l'oxygène. Ce mélange de gaz est ensuite excité par un champ électrique afin de former le film d'oxyde désiré.  
Fréquence standard d'excitation : 14 MHz.

**Propriétés :**

- dépôt de films d'oxydes de métaux, de silicone, etc ;
- amélioration de l'adhésion, diminution de la porosité etc.

**Applications :**

- revêtement sur prothèses, instruments chirurgicaux, etc.

ENSAM, Aix-en-Provence, 18 mars 2004



CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

**Conclusion**

Des techniques permettent aujourd'hui de modifier efficacement les propriétés de surface des silicones.

Plusieurs axes de développement sont envisagés :

- les traitements de surface :
  - pour l'amélioration de l'adhérence ;
  - pour l'amélioration de l'imperméabilité ;
- la formulation de nouveaux silicones et copolymères de silicone.

*Merci pour votre attention*

ENSAM, Aix-en-Provence, 18 mars 2004

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

**Les faisceaux d'ions**

**Trois techniques :**



- dépôt d'ions par pulvérisation (ion-beam sputter deposition) ;
- bombardement d'ions (ion bombardment) ;
- dépôt d'ions assisté (ion-beam assisted deposition).

**Principe :**  
Le faisceau d'ions est une technologie sous vide à basse température qui utilise un accélérateur linéaire pour créer un faisceau chargé d'atomes ou d'ions. Le faisceau d'ions est alors formé et orienté sur la surface du substrat, implantant des ions dans le matériau.

**Propriétés :**

- Dépôt de films, possibilité de rendre les substrats radio-opaques ;
- Augmentation de la conductivité électrique ;
- Amélioration de l'adhésion ;
- Augmentation de la dureté.

*Texture d'un cathéter obtenu par ion-beam*

**Applications :**

- Cathéter pour électrophysiologie, implants dentaires, implants orthopédiques, etc.

ENSAM, Aix-en-Provence, 18 mars 2004

CARMA : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés  
Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

**Traitement par solution chimique et irradiation**

**Traitement par solution chimique :** immersion des pièces à traiter dans des solutions de différentes natures (collagène, PVP, protéines, etc.)

+

**Irradiation** (laser, IR, UV, X-rays, or  $\gamma$ -rays) pour constituer un dépôt par polymérisation.

**Propriétés du laser :**

- décapage, nettoyage : élimination totale ou sélective d'une couche superficielle (polluants, graisses, huiles, etc.) ;
- amélioration de l'adhésion :
  - possibilité de modifier la rugosité ;
  - formation de fonctions polaires.



*Microstructure d'un élastomère traité au laser*

ENSAM, Aix-en-Provence, 18 mars 2004