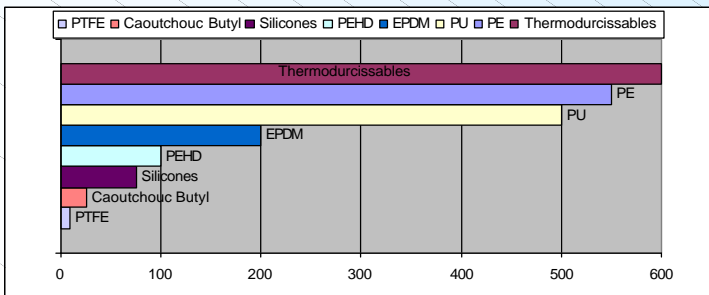




La stérilisation des silicones

Stérilisation sous irradiation g

- > Possibilité de traiter des volumes importants ;
- > Altérations significatives du matériau traité (réticulation, scission des macromolécules, cyclisation, oxydation, etc.) en raison de la création d'espèces réactives (ionisation).



Remarque : dose généralement employée pour stériliser les dispositifs médicaux : 25 kGy

Remarque : Les silicones de type phényle-méthyle sont plus stables que les silicones de type méthyle.

Dose (en kilograys) dans l'air ambiant à laquelle l'allongement à la rupture décroît de 25 %

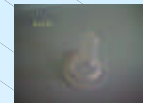


La stérilisation des silicones

Stérilisation à la vapeur d'eau

- > Adapté aux polymères perméables ;
- > Absence de résidus toxiques ;
- > Température de stérilisation élevée (~135°C).

Remarque : les tétines de biberon ont tendance à durcir et à s'opacifier après quelques cycles de pasteurisation



Stérilisation à la chaleur sèche

- > Stérilisation haute température (140 à 170°C) ;
- > Absence de résidus toxiques ;
- > Cycle de stérilisation relativement long (jusqu'à 3 heures).

Stérilisation à l'oxyde d'éthylène

- > Coût faibles ;
- > Grande toxicité et inflammabilité du procédé ;
- > Propriétés du matériau traité altérées (tendance à jaunir après plusieurs cycles) ;
- > Temps de désorption du gaz élevé (en fonction de l'épaisseur à traiter et de l'application visée : de 2 heures à 2 semaines).



Quelques voies pour modifier les propriétés de perméabilité et d'adhérence

Adhérence

- Activation de surface (modification des énergies de surface) ;
- Dépôt d'un revêtement hydrophile ou hydrophobe par traitement de surface physique et/ou chimique ;
- Sablage du moule pour créer une rugosité sur la pièce silicone (augmentation de la surface de contact).

Perméabilité

- Dépôt d'un revêtement imperméable par traitement de surface physique et/ou chimique ;
- Incorporation de nanoparticules.



Les modifications de surface

Le traitement de surface : modification externe par :

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

} *Épaisseur : quelques nanomètres*

Le greffage :

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

} *Épaisseur : de quelques nanomètres à plusieurs microns*

Le recouvrement par dépôt :

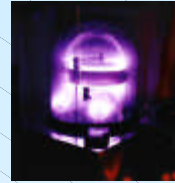
- dépôt de matière impliquant la formation d'une couche.

} *Épaisseur : une dizaine de microns*

Les traitements de surface

Plasma froid :

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

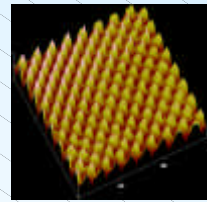


Texture d'un cathéter obtenu par ion-beam

Faisceau d'ions

Traitement par solution chimique

Irradiation (laser, IR, UV, X-rays, γ -rays)

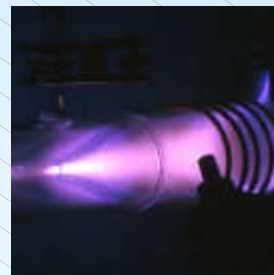
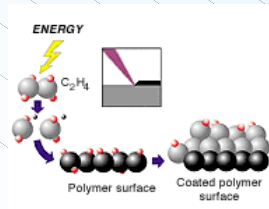


Microstructure d'un élastomère traité au laser

Le plasma froid

Propriétés :

- possibilité de traiter des géométries complexes ;
- modification des énergies de surface ;
- greffage de nouvelles fonctions chimiques ;
- revêtement barrière : dépôt de couches fines et denses pour diminuer la perméabilité aux gaz et aux liquides.



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



Le plasma froid

Quelques résultats d'essais de plasma froid

<u>Matériaux</u>	<u>Angle de contact avec l'eau (°)</u>	
	avant	après
<u>silicone</u>	96	53
<u>polypropylène</u>	87	22
<u>polyéthylène</u>	87	42
<u>polyamide</u>	79	30
<u>polyéthylène téréphthalate</u>	76,5	17,5
<u>polycarbonate</u>	75	33

Source : créacol

<u>Conditions</u>	<u>Angle de contact (°) avec l'eau</u>
Témoin (Silicone Silastic 745)	112
Mesure immédiate après traitement	34
Mesure 3 h après traitement	55
Mesure 24 h après traitement	100

Paramètres :

- Plasma à l'air sec, radio fréquence.
- Puissance : 200 W.
- Durée : 2 h.



Le traitement CORONA

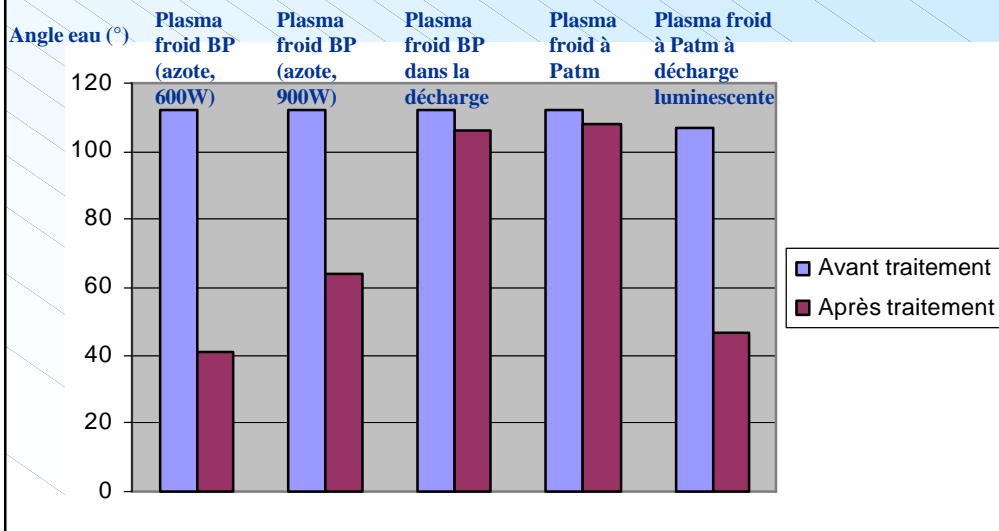
Propriétés :

- 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 ;
- il convient particulièrement pour augmenter l'adhésion.





Comparaison de l'efficacité des traitements plasma



CEMEF - ENSMP, Sophia Antipolis, 2 décembre 2004



Le PECVD (plasma enhanced chemical vapour deposition)

Principe :

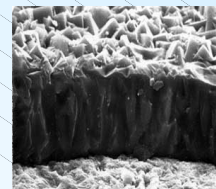
Un liquide précurseur est d'abord vaporisé et injecté dans le réacteur où il est mélangé avec l'oxygène.

Ce mélange de gaz est ensuite excité par un champ électrique afin de former le film d'oxyde désiré.



Propriétés :

- dépôt de films d'oxydes de métaux, de SiOx, de SiC, etc ;
- amélioration de l'adhésion ;
- diminution de la perméabilité.



Micrographie d'un dépôt barrière de SiC de 10 nm

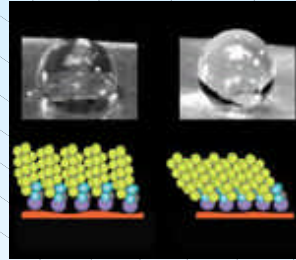
CEMEF - ENSMP, Sophia Antipolis, 2 décembre 2004



Le greffage de molécules fluorées

Principe :

L'élastomère à traiter est étiré à 70 % de son allongement à la rupture. Les molécules fluorées sont alors greffées en surface. Lorsque l'élastomère retourne à son état de repos, les molécules sont étroitement liées et forment une couche nanométrique dense.



Greffage de molécules fluorées

Propriétés :

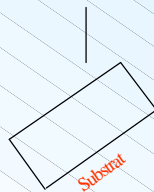
- réduction du frottement ;
- diminue l'adhérence des tissus vivants ;
- réduction de la perméabilité.



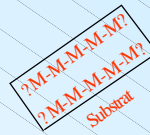
Le greffage de polymères : UV curing

Principe :

M (monomère hydrophile)



Radiation UV



Nouveau matériau greffé en surface

But :

Induire des modifications chimiques et physiques à la surface du silicone par la formation de réseau polymères réticulés.

Autres types d'irradiation :

Laser, IR, X-rays, or g-rays pour constituer un dépôt par polymérisation.

Propriétés :

- Homogénéité du revêtement ;
- Gamme de monomères étendue ;
- Bas prix de revient du traitement ;
- Pas de dégagement volatil ;
- Modification des énergies de surface.

Amélioration de l'imperméabilité : incorporation de nanoparticules

Principe :

Les lamelles de nanoparticules (imperméables) augmentent la distance à parcourir pour les molécules qui diffusent.

Mise en oeuvre : polymérisation in situ

Le monomère liquide ou en solution migre entre les couches de nanoparticules avant polymérisation.

Les répartitions :

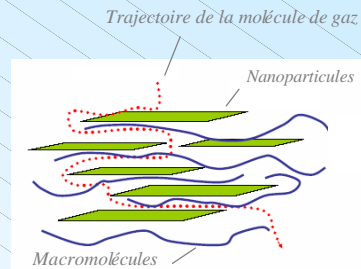
Microcomposite (2 phases séparées)



Nanocomposite intercalé



Nanocomposite exfolié



Conclusion

Des techniques permettent aujourd'hui de modifier efficacement les propriétés d'adhérence et de perméabilité des silicones.

Certaines d'entre elles sont connues et utilisées dans l'industrie, d'autres sont à confirmer ou à explorer.

Une étude expérimentale qui s'appuierait sur une veille technologique sur les silicones dans le médical permettrait de faire bénéficier les entreprises du même secteur d'un savoir et d'un savoir-faire et d'améliorer la performance de leurs produits.

Merci pour votre attention