

CHAPITRE VI:

VERRES BIOACTIFS

1- Introduction

Les verres bioactifs développent à leur surface, après **une dissolution superficielle**, une couche **HAC similaire à la phase minérale de l'os**. Plus le verre est **soluble**, plus **la croissance de tissu osseux est remarquable**.

Pour cela, les verres bioactifs ont attiré l'attention pour la réparation des défauts osseux.

II- Définition et description d'un verre

Langage courant, « verre » : un matériau fragile et transparent.

Langage scientifique, il est difficile de le définir avec précision.

D'après Zarzycki:

Définition opérationnelle: le verre est un solide obtenu par figeage de liquide surfondu qui n'a pas été cristallisé.

Cette définition restreint le terme « verre » aux seuls produits obtenus par trempe d'un liquide (**le figeage d'un liquide n'est pas le seul moyen pour l'obtention d'un solide non cristallin**).

Définition structurale: le verre est un solide non cristallin.

Cette définition englobe tous les verres synthétisés par différentes méthodes.

La définition structurale est trop générale, tout solide non cristallin n'est pas nécessairement un verre.

Une définition plus précise a été donnée au verre:

« Le verre est un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse »

Aucune restriction à la manière dont est obtenu le matériau vitreux.

Les verres possèdent donc une structure désordonnée dépourvue d'ordre à longue distance,

Mais ce désordre à longue distance n'interdit pas l'existence d'un ordre à courte distance, qui traduit par l'arrangement mutuel des voisins atomiques proches d'un atome donné.

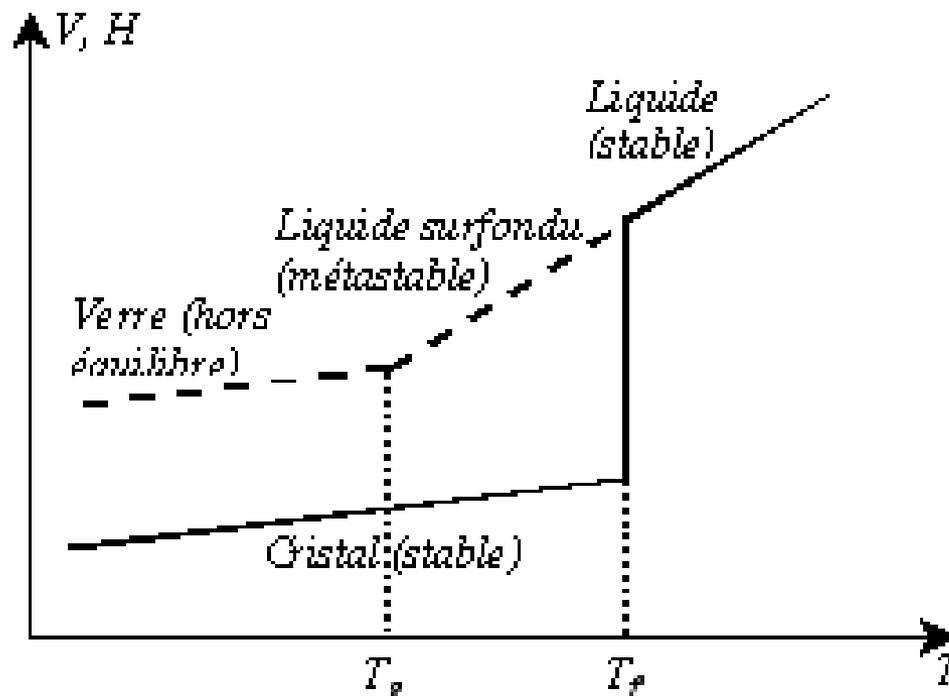
III- Vitrification

1- Températures caractéristiques des verres

Si on prend la variation d'une grandeur thermodynamique comme le volume occupé par la phase ou l'enthalpie (H) avec la T, l'état le **plus stable** pour $T < T_f$ d'un point thermodynamique est **l'état cristallisé**.

À T_f , on observe alors une **variation de H** ainsi qu'un **changement de pente de H** (fig.1).

fig.1



Mais si le refroidissement est rapide, la cristallisation n'a pas le temps de se produire et on a un liquide surfondu; aucune discontinuité de H n'est observée à T_f .

En poursuivant le refroidissement, la viscosité du liquide augmente de façon exponentielle et le liquide surfondu devient quasiment solide.

Lorsqu'elle atteint 10^{13} poises, la rigidité empêche les mouvements microscopiques locaux et on observe un changement de pente de H (la pente devient la même que pour celle du composé cristallisé).

T de ce changement s'appelle température de transition vitreuse, T_g .

Le passage continu de l'état liquide à l'état vitreux se fait dans la zone de transition vitreuse délimitée par T_f et T_g .

2- Critères de vitrification

Goldschmidt a mis comme critère pour la vitrification que $0.2 < r_A / r_O < 0.4$ (r: rayon ionique, A: cation, O: oxygène).

L'intervalle proposé implique seulement une coordination tétraédrique.

Ce critère est insuffisant, Zachariasian a montré qu'un oxyde formant un verre devrait satisfaire à l'ensemble de règles suivantes:

- 1- Le nombre d'O entourant l'atome A doit être 3 ou 4.**
- 2- Aucun O ne doit être lié à plus de 2 cations A.**

3- Les polyèdres peuvent avoir des sommets communs mais pas d'arêtes ni de faces communes.

4- Au moins 3 sommets de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autres polyèdres.

Pour la formation d'un verre d'oxydes plus complexe, Zachariasian a modifié légèrement les règles précédentes. Pour qu'un verre d'oxyde puisse se former, il faut:

- que l'échantillon contienne un pourcentage de cations entourés par des tétraèdres ou par des triangles d'O.**
- que ces tétraèdres ou ces triangles n'aient de commun que les sommets.**
- Que certains atomes d'O ne soient simplement liés qu'à 2 de ces cations et ne forment pas de nouvelles liaisons avec d'autres cations.**

Donc, les verres d'oxydes doivent contenir **une proportion limitée de cations susceptibles** de former des oxydes vitrifiant tout seuls, d'autres cations pouvant les remplacer de façon isomorphe.

« **Oxyde formateur de réseau** »: un oxyde qui fait partie du réseau vitreux.

« **Oxyde modificateur de réseau** pour un oxyde qui provoque la rupture d'un certain nombre de liaisons.

IV- Différentes voies pour l'obtention d'un verre

Différentes méthodes existent pour synthétiser un verre:

- **Voie fusion**: en partant d'une $T > T_f$ avec une vitesse de refroidissement suffisamment élevée; le liquide est figé sans cristalliser en formant « un verre » où on dit qu'il a passé à l'état vitreux.

- **Formation à partir d'une phase gazeuse**: La condensation d'une vapeur sur une paroi portée à une T suffisamment basse peut conduire à la formation d'une structure désordonnée, généralement sous forme d'une couche mince. Ce procédé est généralement appliqué aux métaux (Si, Ge) et aux alliages de métaux.

- **Formation à partir d'une phase solide:** Il est possible d'obtenir une structure désordonnée en détruisant l'ordre cristallin par un processus d'amorphisation soit par l'action des radiations ou des actions mécaniques.

- **Le procédé « sol-gel »:** consiste à gélifier un sol et de créer progressivement un réseau tridimensionnel d'oxydes par l'hydrolyse suivie de polymérisation ou condensation de précurseurs.

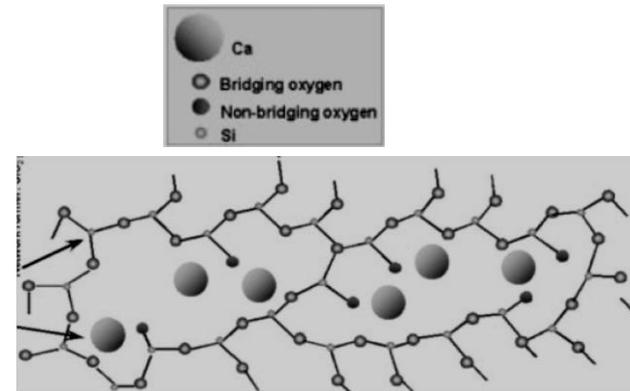
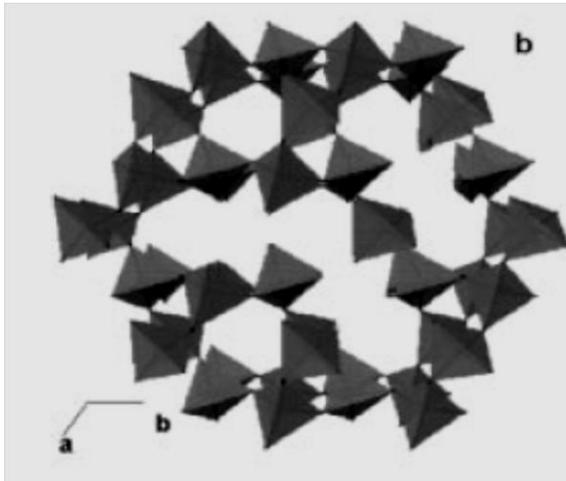
Avantages du procédé sol-gel

- **Faible coût énergétique, les gels peuvent être vitrifiés et frittés à plus basse T.**
- **Mise en œuvre simplifiée, la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées: couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs.**
- **Des matériaux sur mesure, le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.**
- **Une grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.**

Ex: le verre de silice

Si est au centre d'un tétraèdre d'O. Chaque atome d'O relie deux tétraèdres, ce qui permet d'avoir une structure ouverte (fig.2(a)) permettant l'inclusion des cations modificateurs. Cela permet d'avoir une large gamme de verres de silice.

Fig.2



(a): la silice amorphe,
(b): réseau vitreux du verre de silice en deux dimensions.

La présence de cations tels que **Na, K et Ca** **provoque une discontinuité du réseau vitreux** grâce à l'interruption de certaines liaisons **Si-O-Si**. En conséquence, on a certains atomes **d'O non pontants**. Cela veut dire que le Si se relie soit au Si à travers un O pontant ou à un atome du modificateur à travers un O non-pontant.

L'ajout des modificateurs a pour but de briser un certain nombre de liaisons Si-O-Si pour diminuer T_f . Cela conduit à la réduction des coûts économiques de production de verre, tout en assurant un degré élevé de désordre.

Cette **structure désordonnée** renforcée par la présence de modificateurs de réseau, donne lieu **à la forte réactivité** de ces verres dans un environnement aqueux.

Cette forte réactivité est le principal avantage de leur application dans la réparation de l'os.

Le 1^{er} verre bioactif a été élaboré par **Hench** « **bioglass® 45S5** », il présente une forte bioactivité et peut s'attacher facilement à l'os et même au tissu mou. Ce verre contient **45 % SiO₂, 24,5% CaO, 24,5% de Na₂O et 6% P₂O₅** (en masse).

Les études *in vitro* et *in vivo* effectués sur ce verre soit à l'état amorphe, partiellement cristallisé et totalement cristallisé ont donné des bons résultats.

A partir de bioglass[®] 45S5, Hench a développé une grande série de verres dont le système quaternaire $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ et qui contiennent 6% P_2O_5 (en masse).

Ces verres sont classés suivant leur bioactivité; la plupart de ces verres contiennent moins de 60% mole de SiO_2 , une augmentation légère de ce pourcentage de silice diminue leur bioactivité.

En plus, la substitution partielle du CaO par MgO ou CaF_2 , et Na_2O par K_2O , cause peu de changement sur la bioactivité.

En revanche, l'ajout de fluor diminue la vitesse de dissolution. Ainsi, le taux ajouté de Al_2O_3 doit être soigneusement contrôlé afin d'éviter l'inhibition complète de la bioactivité du verre. Le montant maximal qui peut être utilisé dépend notamment de la composition du verre, mais dépasse rarement 1,0 ou 1,5% en masse.

V- Bioactivité du verre

a- Bioactivité dans un milieu physiologique

Le mécanisme de formation de HA carbonatée à la surface de verre a été étudié pour la première fois par Hench. Les différentes étapes sont:

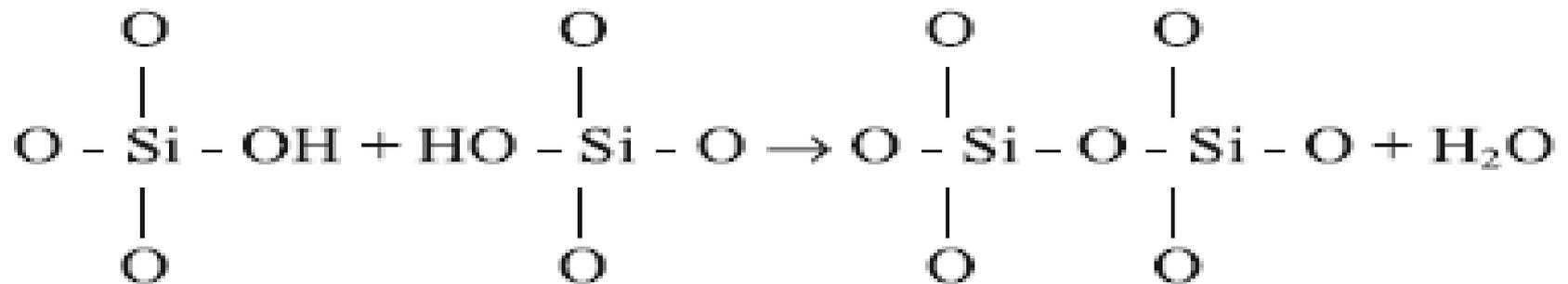
1- échange ionique rapide entre les protons (H^+ ou H_3O^+) de la solution et les ions modificateurs du réseau vitreux tels que Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc.
 $Si - O - Na^+ + H^+ \rightarrow Si - OH^+ + Na^+$ (en solution)

Le pH de la solution augmente en raison du remplacement des H^+ par des cations.

2- La silice soluble passe en solution sous forme de $\text{Si}(\text{OH})_4$ suite au rompage des liaisons Si-O-Si et la formation d'autres silanols Si-OH^+ à la surface du verre. L'augmentation du pH à l'interface verre/SBF facilite la dissolution du réseau. Le pH peut augmenter jusqu'à 10.5 .



3- La polymérisation d'une couche de SiO_2 à la surface du verre par la condensation des silanols $\text{Si} - \text{OH}^+$, ce qui conduit à la formation de SiO_2 amorphe.



4- La migration des ions de Ca^{2+} et PO_4^{3-} de la solution à la surface riche en silice pour former la couche amorphe riche en $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$, suivie par l'épaississement de cette couche par l'incorporation des ions du Ca^{2+} et PO_4^{3-} présents dans la solution.

5- La cristallisation de la couche amorphe $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ par l'incorporation des ions OH^- , CO_3^{2-} ou F^- de la solution pour former l'hydroxyapatite carbonatée ou fluorohydroxyapatite carbonatée.

b- Facteurs influençant la bioactivité

Plusieurs facteurs influencent la dissolution du verre et par conséquent la précipitation de l'hydroxyapatite carbonatée (HAC) tels que **le pH et les concentrations dans la solution d'immersion**. Ces deux facteurs varient dans le temps au fur et à mesure que la dissolution progresse et évolue. Si le **pH dépasse une valeur critique, il y'a cytotoxicité**.

Des études ont montré que :

- **L'augmentation du pH et la concentration du Ca^{2+} du SBF induisent la formation du hydroxyapatite carbonatée (HAC).**

-La géométrie du matériau altère le rapport entre la surface du matériau et le volume de la solution (SA/V), et par conséquent la vitesse de dissolution. En plus, la surface totale exposée à la solution influence l'échange ionique. Pour des valeurs de (SA/V) élevées, la couche de phosphate de calcium se forme rapidement mais elle est mince, contrairement pour des valeurs (SA/V) petites.

- Pour (SA/V) fixe, la vitesse de formation du HCA est faible sur des petites particules malgré leur dissolution rapide.

- La composition influence la formation de HAC. Pour les verres de fusion, la formation de cette couche est attribuée à la présence du Na_2O et autres alcalins qui conduisent à l'augmentation du pH et par conséquent à la dissolution. Alors que si la concentration de SiO_2 dépasse 60% (mole), le verre de fusion perd sa bioactivité.