



Université Claude Bernard



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **2 mai 2018**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **LIZZI Federico**

Titre de la thèse : « Verres borosilicatés à séparation de phase pour applications dentaires. Formulation de la composition en relation avec la dissolution des ions en milieu acide et la microstructure ».



Résumé

La recherche de matériaux dentaires efficaces est une préoccupation constante de toute l'histoire de la dentisterie. Avec l'émergence de meilleurs produits, le développement de matériaux toujours plus innovants s'est imposé. De plus, la combinaison de différentes sciences comme la chimie, la biologie, la physique et l'ingénierie a permis de mieux connaître les exigences liées à la restauration dentaire. Le projet BIODENSOL est un projet de recherche et de mobilité doctorale entre l'Université de Lyon et LUCIDEON Ltd (Stoke-on-Trent, Royaume-Uni), financé par la Commission européenne. Le projet a été conçu pour favoriser les relations entre la recherche académique et les applications commerciales, pour améliorer les innovations médicales et associer des chimistes de l'état solide avec des praticiens hospitaliers en contact direct avec les patients ayant des problèmes dentaires. Ce projet proposait trois thèses de doctorat permettant de répondre aux conséquences des caries et d'érosion de l'émail par les aliments acides, l'idée de base étant de favoriser la reminéralisation pour éviter ces problèmes. Les recherches ont évolué de manière indépendante selon trois voies distinctes examinant trois matériaux différents qui pourraient amener des solutions potentielles. Le sujet principal de cette thèse concerne l'étude de poudres de verre borosilicaté présentant une séparation de phases et pouvant être incorporées dans des ciments verre ionomères. Les verres borosilicatés sont des matériaux prometteurs qui ont été largement étudiés pour des applications biomédicales, comme par exemple les échafaudages dans les tissus mous où la réparation osseuse. Par analogie avec les verres silicatés développés par Hench en 1969, qui sont reconnus pour leur bioactivité et leurs propriétés antimicrobiennes, les verres borosilicatés pourraient intéresser la dentisterie. Le système de verre étudié ici est un verre basé sur l'association de 5 constituants, $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$, qui a une forte tendance à la séparation des phases.

L'objectif de ce travail est d'élaborer par fusion/trempe puis caractériser une série de nouvelles formulations de verres borosilicatés, puis de comprendre le mécanisme et la cinétique de dissolution en relation avec leur microstructure et leur composition. La variation des proportions de chaque constituant est déterminée par l'approche FED (Factorial Experimental Design). L'utilisation d'un traitement thermique pour favoriser la séparation des phases en vue d'influencer le taux de libération cationique a été spécialement étudiée. Le processus de dissolution des borosilicates dans une solution aqueuse neutre (fluide corporel simulé) ou dans une solution acide (simulant des scénarios où des bactéries ou des aliments acides sont présents) fournit des informations sur le type et la concentration des espèces libérées par le verre. Différentes compositions ont été étudiées dans lesquelles SiO_2 et K_2O sont fixés tandis que les autres éléments varient afin d'évaluer l'effet sur la séparation de phases. Les cinétiques de dissolution des ions B-, Si-, Ca-, K- et Al- peuvent alors être reliées à la chimie du verre et à la microstructure.

La séparation de phases amorphes (APS) provoque la séparation d'une phase unique initialement homogène en deux phases ou plus de compositions différentes. Le degré d'interconnectivité des deux phases vitreuses dépend de la nature du mécanisme de séparation de phases. Les verres élaborés sont optiquement transparents, puis deviennent plus ou moins opalescents suite à un traitement thermique. Le degré d'opacité est clairement dépendant de la proportion des éléments entrant dans la composition du verre. Le schéma de la libération d'ions implique que l'une des phases est plus réactive et sensible à l'attaque ; elle sera dissoute plus rapidement du verre. L'autre phase restera dans le ciment, améliorant les propriétés mécaniques du matériau de restauration. A cet effet le mélange de la poudre de verre avec un acide poly acrylique commercial a effectivement montré des propriétés mécaniques et bioactives intéressantes. Ces résultats ouvrent une perspective de recherche prometteuse pour les applications de restauration dentaire.

Mots clés: Borosilicates, Ciment verre ionomère, Libération d'ions, Séparation de phase, Propriétés mécaniques, Propriétés biologiques.