7ème Journée thématique du GDR B2i
mardi 23 mars 2021 – E-meeting

Conception de systèmes hybrides Ti / Polymère /Ti de type sandwich avec des propriétés mécaniques adaptées à la cranioplastie

Geneviève Pourroy, Patrick Masson, **Adele Carradò**

Université de Strasbourg, CNRS, Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, UMR 7504 Strasbourg

Equipe transverse biomatériaux et ses collaborations nationales et internationales

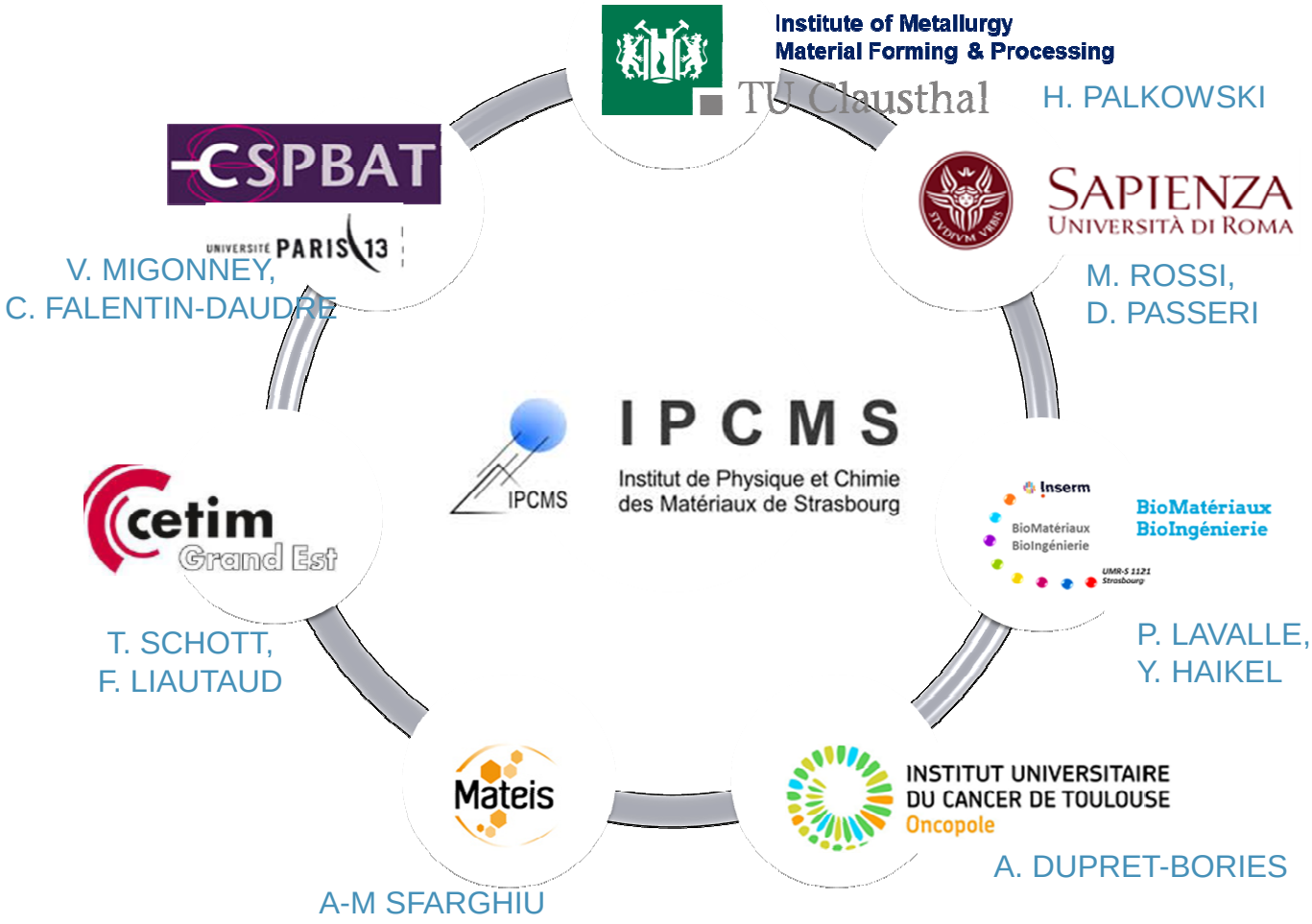
Patrick MASSON
Chimie de polymère
CRHC section 11 CNRS

Geneviève POURROY
Chimie du solide
DR1 section 15 CNR

Adele CARRADÒ
Biomatériaux et contraintes résiduelles
PU1 section 5, 28 CNU

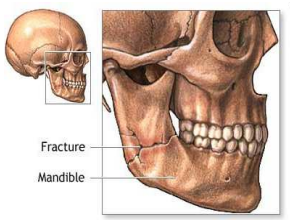
Flavien MOUILLARD
Chimie des polymères Doctorant

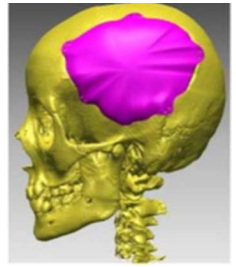
Oumaima LAGHSALI
Master en Dentaire



Contexte

Demande clinique : Implants pour la chirurgie maxillo-faciale et en cranioplastie



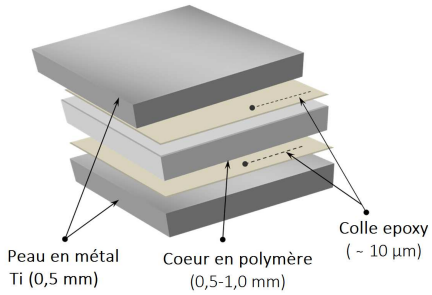


Exemple du cancer de la face : pour la reconstruction en chirurgie ORL, le taux d'échec d'implantation des plaques en titane est très important

Mono-matériaux :
Titane, PEEK, PMMA,…

Problèmes :
- « **Stress shielding** » entre l'implant et l'os
- Isolation acoustique
- Gradient thermique

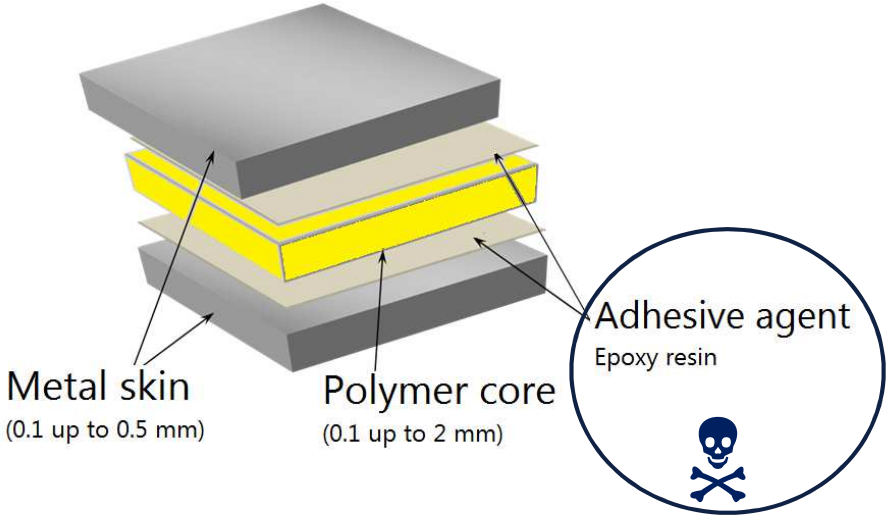
Matériaux sandwich :
Modulation des propriétés mécaniques



Carradò A. et al. CompStruc, 2011, 93(2), 715-21; Sokolova O. et al. CompStruc 2011, 93, 1-7; Carradò A. et al. J Appl Polym Sci. 2011;120(6):3709-15

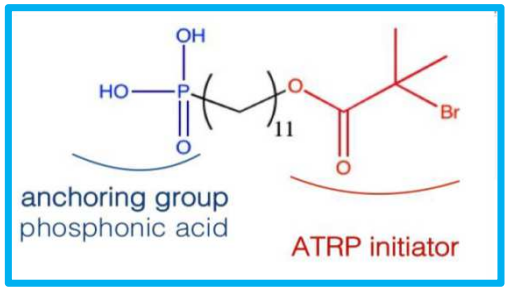
Fabriquer une interface Ti/polymère biocompatible

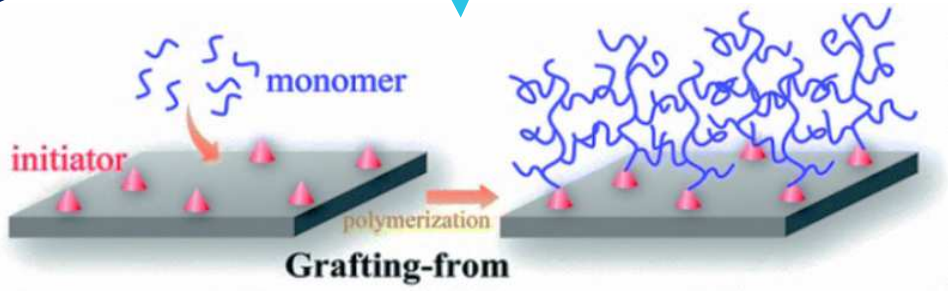
Du sandwich automobile vers le sandwich biocompatible



- *Système léger*
- *Amortissement*
- *Absorption d'énergie*
- *Rigidité*
- *Propriétés mécaniques*

Remplacer la colle époxy (cytotoxique) par une liaison chimique covalente



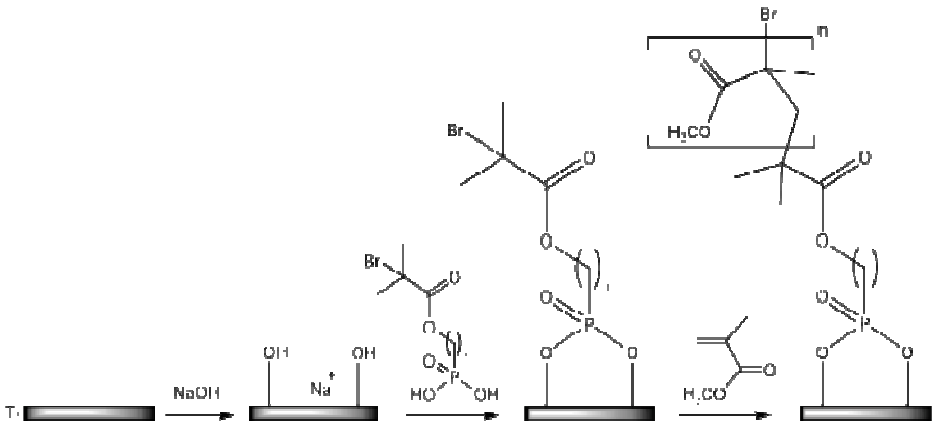


Kostoryz EL, Tong PY, Chappelow CC, Eick JD, Glaros AG, Yourtee DM. Dent Mater. (1999), 15(5):363-73.

M. Reggente et al. ACS Appl. Mater. Interfaces, **2018**

Approche pour fabriquer un matériau sandwich sans résine époxy

Croissance des chaînes de PMMA par la méthode « grafting from» avec une polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP); synthèse en trois étapes:

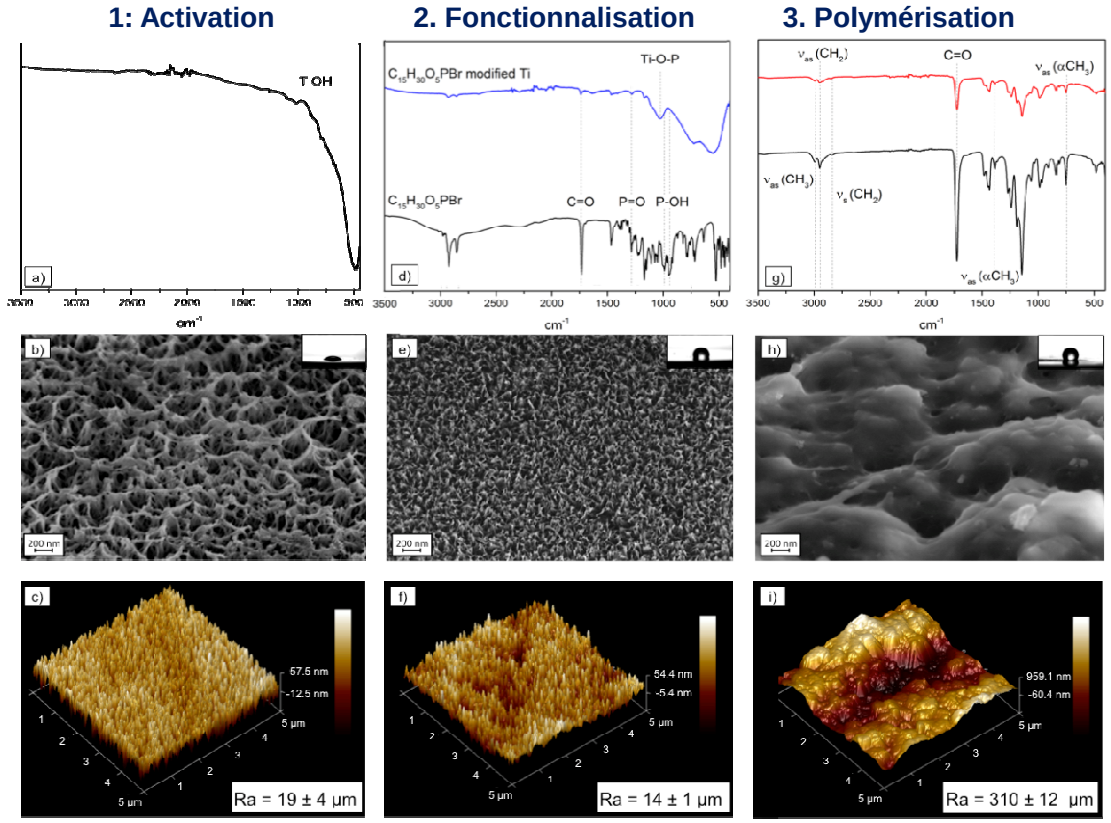


étape 1:
Activation alcaline du Ti

étape 2:
Fonctionnalisation du Ti

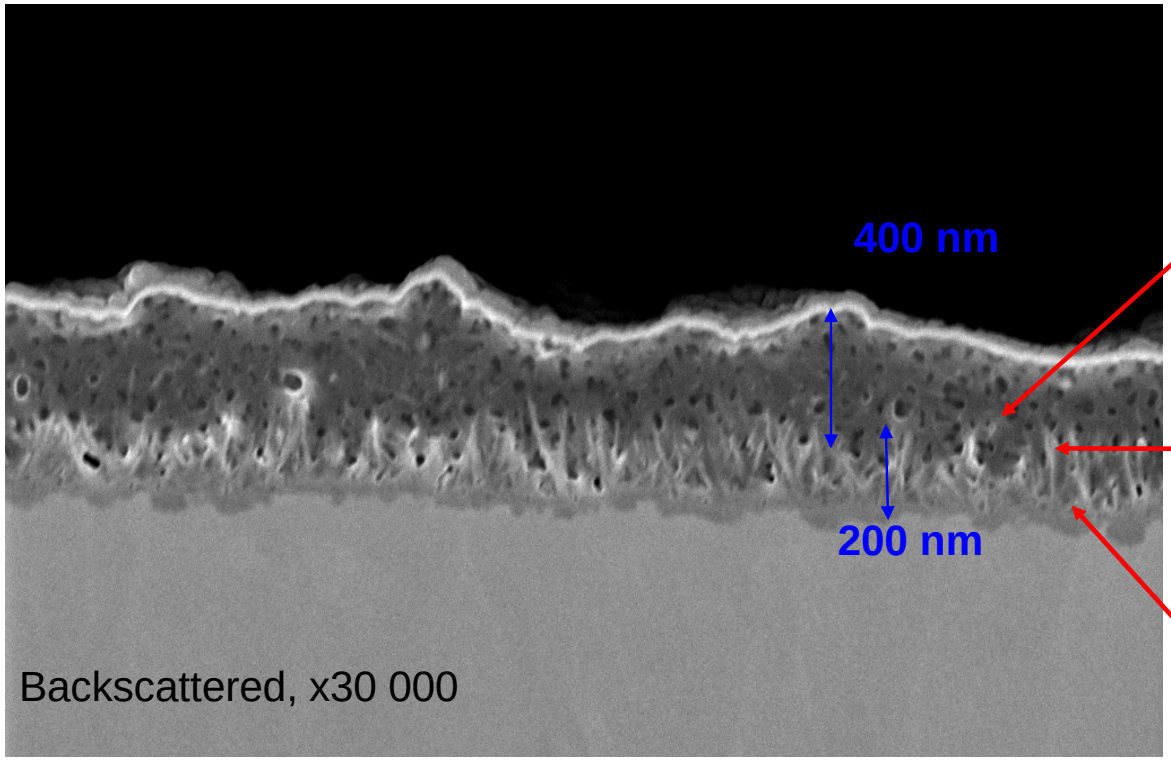
étape 3:
Polymérisation du MMA

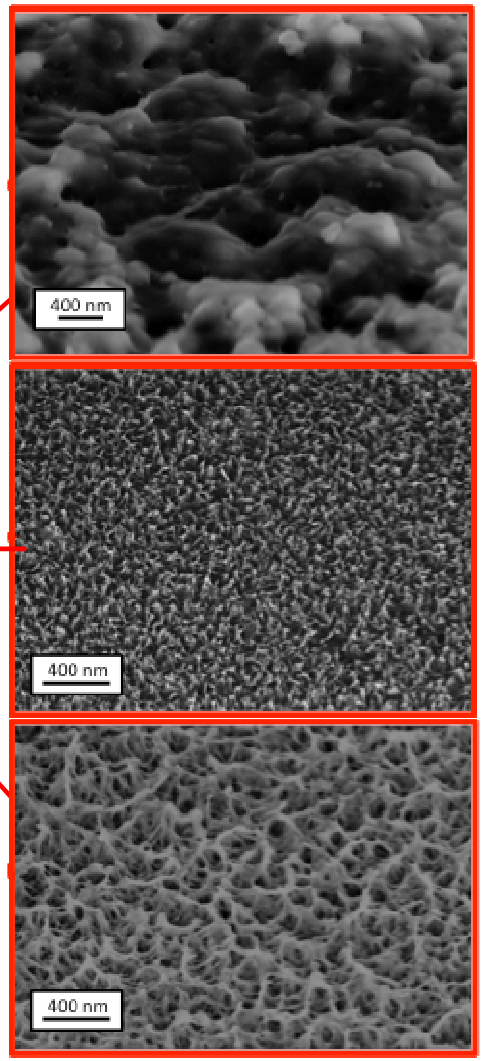
PMMA
Tg = 105 °C



M. Reggente et al. ACS Appl. Mater. Interfaces, **2018** DOI: 10.1021/acsami.7b17008

Approche pour fabriquer un matériau sandwich sans résine époxy : Interface observée après coupe au « cross polisher »





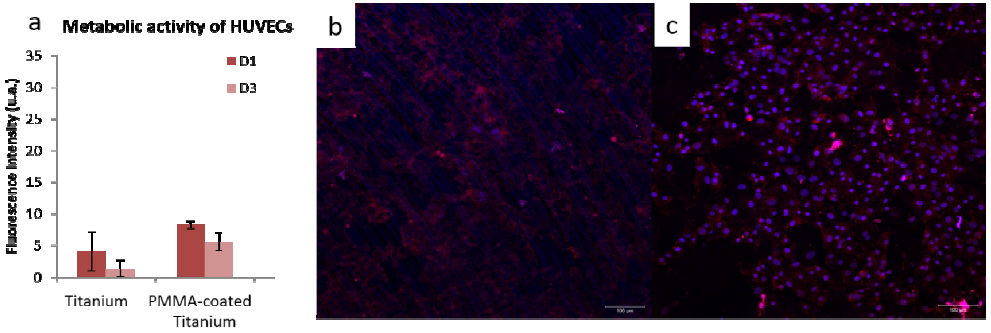
étape 3 :
Polymérisation du MMA

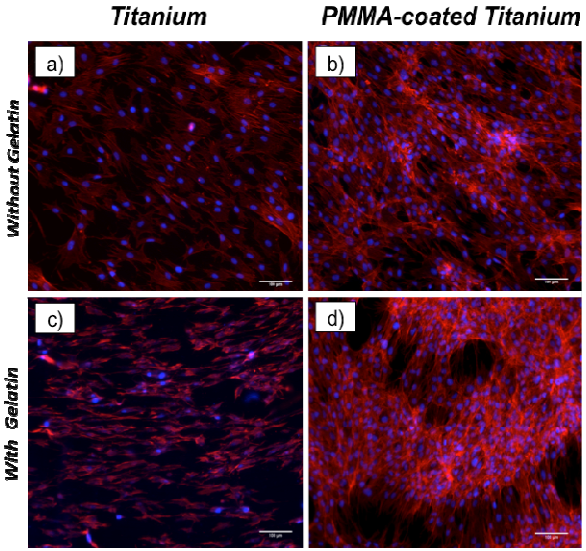
étape 2 :
Fonctionnalisation du Ti

étape 1 :
Activation alcaline du Ti

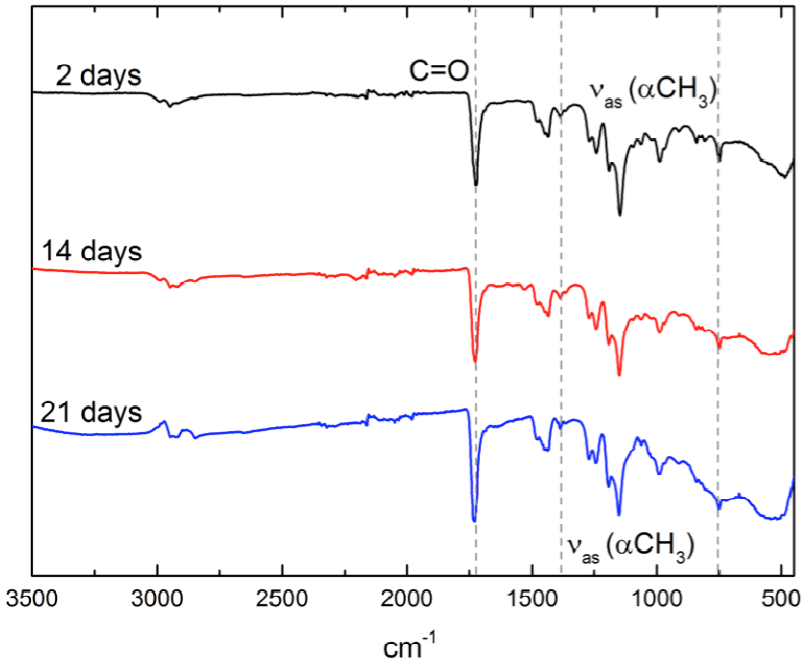
Tests in vitro

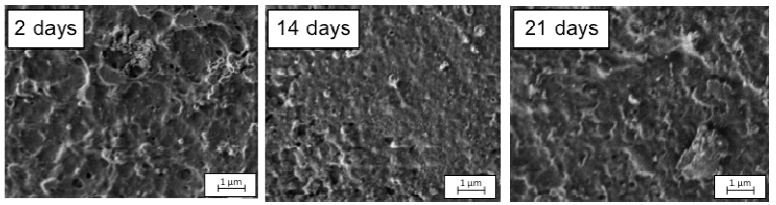
Évaluation de la cytotoxicité





Stabilité du Ti revêtu de PMMA en SBF





Inserm
BioMatériaux
BioIngénierie
UMR-S 1121
Strasbourg

BioMatériaux
BioIngénierie

M. Reggente et al. ACS Appl. Mater. Interfaces, **2018** DOI: 10.1021/acsami.7b17008

Préparation de sandwichs de 20 x 20mm² jusqu'au format A6

Dimensions du sandwich

20 x 20 mm²
Ti/PMMA/Ti
0.5/1.0/0.5

A6
Ti/PMMA/Ti
0.2/0.5/0.2

Conditions thermiques

t = 1h, T = 170°C

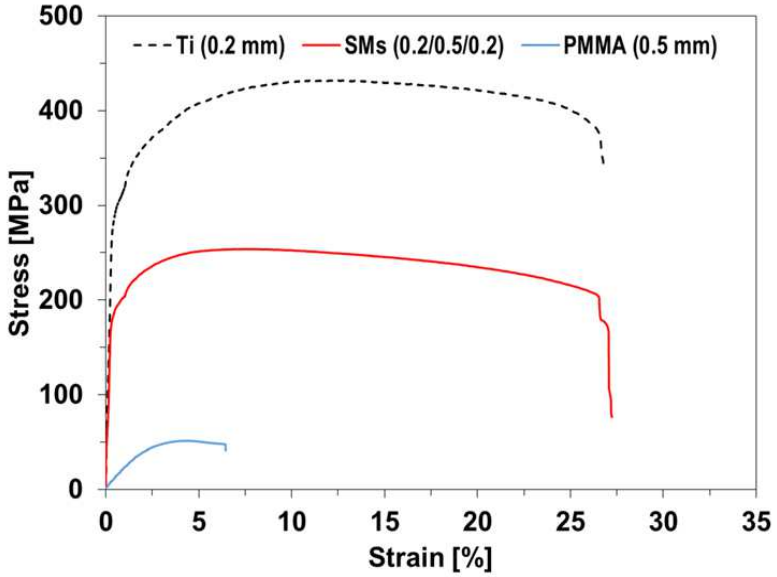
Assemblage

Sandwichs avec des propriétés mécaniques adaptées

Modulation des propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des sandwichs Ti / P / Ti peuvent être adaptées en fonction de l'épaisseur et des propriétés de chaque composant suivant la règle du mélange :

$$\sigma_{SMs} = \frac{\sigma_M \cdot V_M + \sigma_P \cdot V_P}{V_M + V_P}$$



Matériaux	Épaisseur (mm)	E (GPa)	Re (MPa)	Rm (MPa)
PMMA	0.5	2.0±0.1	---	51±1
Ti Gr 1	0.2	108±7	289±15	441±14
Ti/PMMA/Ti	0.2/0.5/0.2	51±3	289±15	245±10
Os (Cortical)		15–30	30–100	70–150

Propriétés adaptables

Rapport choisi 1:1.25 (épaisseur Ti: PMMA feuille)

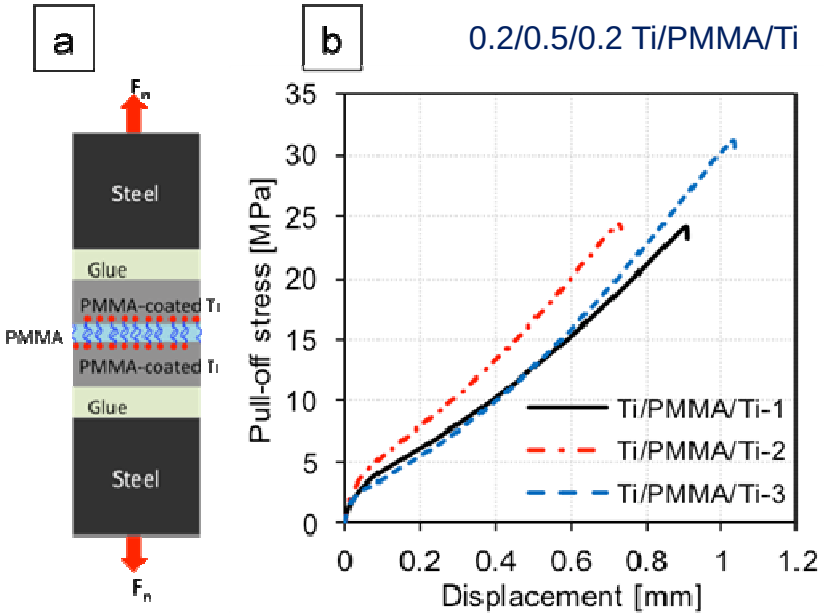
M. Harhash, A. Carradò, H. Palkowski Werkstoffetchnik 45,12 (2014)

Essais d'adhésion et de mise en forme

Institute of Metallurgy
Material Forming & Processing
TU Clausthal

DFG Deutsche Forschungsgemeinschaft

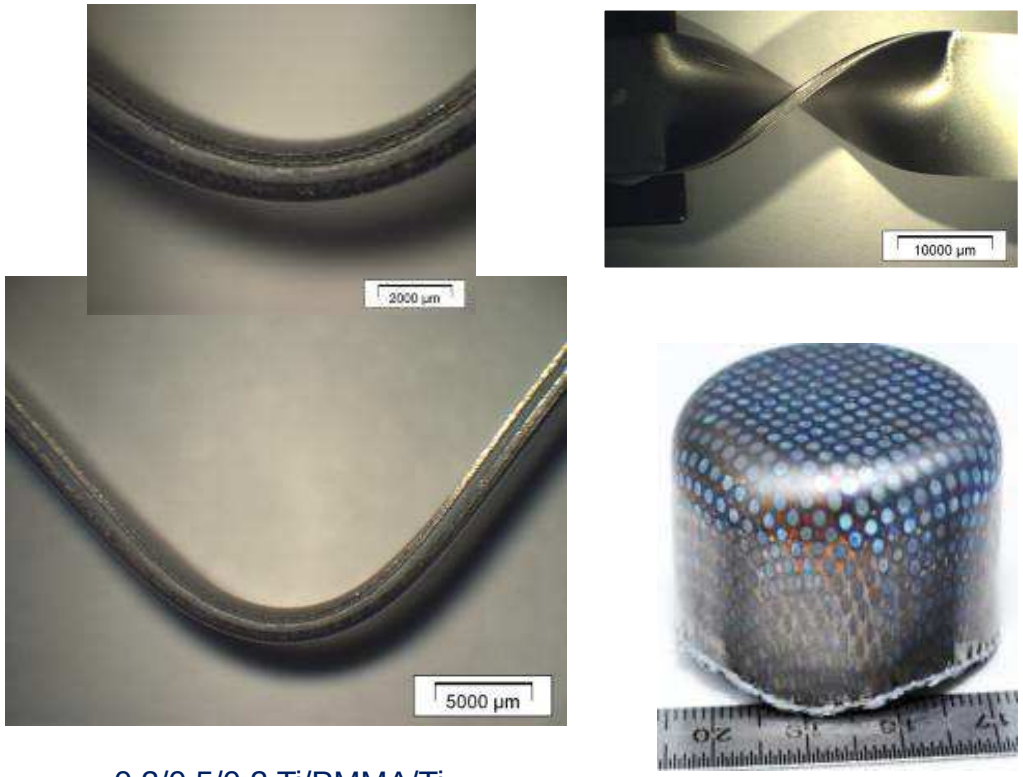
Essais d'arrachement



Essais de cisaillement

Contrainte de cisaillement ultime (10 ± 2) MPa

Test de flexion, de torsion et d'emboutissage



0.2/0.5/0.2 Ti/PMMA/Ti

In-vivo tests in rats on Ti/PMMA/Ti sandwiches

Deux groups de 12 rats:

Calvaria

Ti 0,15/PMMA0,5/Ti0,5
sandwichs 10 mm x 5 mm X 0.8 mm

Y. FRANCOIS, Mémoire master
Agnès DUPRET-BORIES

Mandibule

Gueules Cassées
Sourire Quand Même

Interventions sur trois groups de 10 rats :
Ti/PMMA/Ti sandwiches 1ere et 2 ème générations

Inserm BioMatériaux BioIngénierie
BioMatériaux BioIngénierie
INSTITUT UNIVERSITAIRE DU CANCER DE TOULOUSE Oncopole

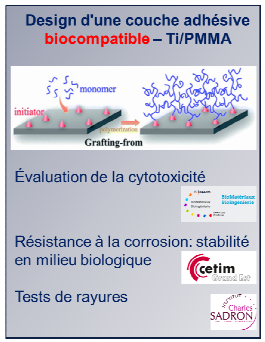
P. MATTEI, Mémoire master
Agnès DUPRET-BORIES

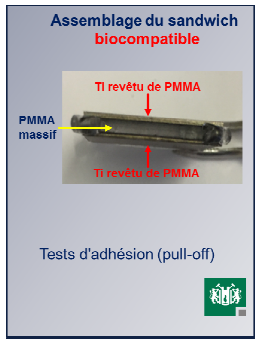
Résultats sur les sandwichs de 1ère génération

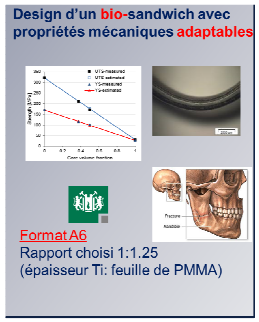
Échelle nanométrique

Échelle millimétrique

Échelle décimétrique







- ✓ Recouvrement continu et uniforme du PMMA sur Ti
- ✓ Contrôle de l'épaisseur du polymère greffé (0.5 -1 µm)

- ✓ Synthèse de chaînes polymères PMMA liées de façon covalente à la surface de Ti; adhésion très forte entre le PMMA et le Ti
- ✓ Force d'adhésion > 24 MPa (supérieure à la résine époxy)
- ✓ Test in vivo sur les rats

- ✓ Essais d'emboutissage et de pliage sur la structure sandwich sans délamination
  - ✓ Bonne formabilité avec un **préchauffage du sandwich**
  - ✓ Formes complexes possibles avec un **préchauffage du sandwich**

Vers les sandwichs de 2ème génération

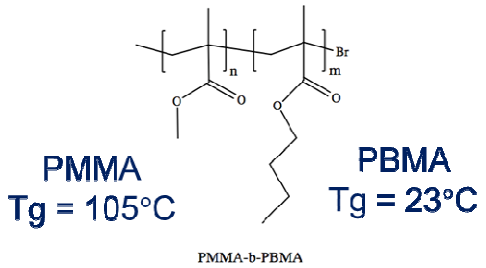
PMMA
Tg = 105 °C

→

Propriétés mécaniques du **cœur copolymère**

*Sandwich biocompatible avec des propriétés mécaniques conçues en ajustant l'épaisseur de la peau en métal ainsi que l'épaisseur, la nature et la composition du **cœur copolymère** (**Tg**).*

- Design d'un matériau sandwich hybride
  - Design de la couche adhésive « grafting from »
    - Ti/ copolymère statistique
  - Préparation du cœur copolymère (non commercial)
    - Copolymère statistique PMMA-co-PBMA et mise en forme de feuillet
  - Assemblage sandwich



PMMA-b-PBMA

Towards Zinc-magnesium alloys coated with CaP or PMMA for biomedical application

Biodegradable metals for bone replacement

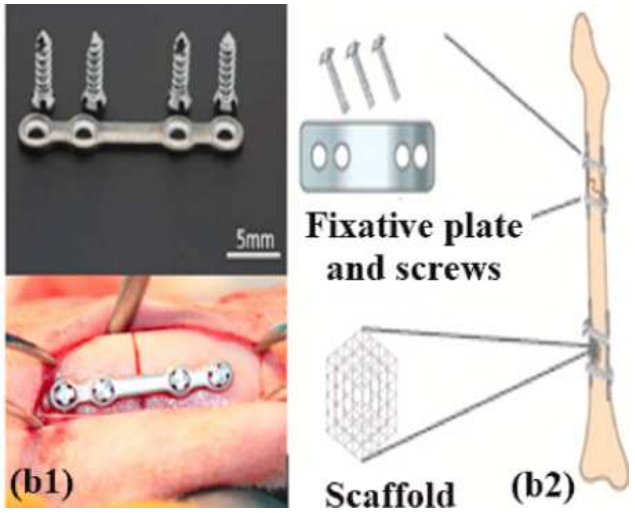
Zn-Mg alloys

PMMA or Ca-P coatings

Design of the coated material (characterization)

Biocompatibility & bioactivity

Slow biodegradation



Cai S et al. Mater Sci Eng C 2012 Dec;32(8):2570–7.

Acknowledgments

Université de Strasbourg

Investissements d'Avenir

cnrs

NanoTransMED

Agence Nationale de la Recherche ANR

DFG Deutsche Forschungsgemeinschaft

Gueules Cassées Sourire Quand Même

Institut Carnot MICA

Sapienza Università di Roma — M. Rossi, D. Passeri, F. Mura

Inserm BioMatériaux BioIngénierie UMR-S 1121 Strasbourg — P. Lavalle, Y. Haikel, UMRS-1121 INSERM Biomatériaux et Bioingénierie, Strasbourg

Institute of Metallurgy Material Forming & Processing TU Clausthal — H. Palkowski, G. Shankar Nayak

cetim Grand Est — T. Schott, F. Liautaud, Cetim Grand Est, Mulhouse

IPCMS Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg — M. Reggente, S. Kriegel, J. Faerber, C. Leuvrey, X. Mao, P. Bika, E. Voirin, N. Beyer, B.Heinrich

Institut Universitaire du Cancer de Toulouse Oncopole — A. Dupret , Y. François, P. Mattei