# UNIVERSITE PARIS 13 NORD INSTITUT GALILEE

Année 2013

N° attribué par la bibliothèque

# <u>THESE</u> Pour obtenir le grade de DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 13

Présentée et soutenue publiquement :

Par

NGUYEN Jean François

Le 3 décembre 2013

# Nouveaux composites dentaires thermopolymérisés sous haute pression pour la CFAO

Directeurs de thèse Madame le Professeur V. MIGONNEY Monsieur le Professeur N.D. RUSE

Co-encadrant de thèse Monsieur le Docteur M. SADOUN

# JURY

Monsieur le Professeur O. HÜE Madame le Professeur V. MIGONNEY Monsieur le Professeur J. MARGERIT Monsieur le Professeur N.D. RUSE Monsieur le Professeur B. TAVERNIER Monsieur le Docteur M. SADOUN Monsieur le Docteur J.P. ATTAL

Président Assesseur Assesseur Assesseur Assesseur Assesseur

# UNIVERSITE PARIS 13 NORD INSTITUT GALILEE

Année 2013

N° attribué par la bibliothèque

# <u>THESE</u> Pour obtenir le grade de DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 13

Présentée et soutenue publiquement :

Par

NGUYEN Jean François

Le 3 décembre 2013

# Nouveaux composites dentaires thermopolymérisés sous haute pression pour la CFAO

Directeurs de thèse Madame le Professeur V. MIGONNEY Monsieur le Professeur N.D. RUSE

Co-encadrant de thèse Monsieur le Docteur M. SADOUN

# JURY

Monsieur le Professeur O. HÜE Madame le Professeur V. MIGONNEY Monsieur le Professeur J. MARGERIT Monsieur le Professeur N.D. RUSE Monsieur le Professeur B. TAVERNIER Monsieur le Docteur M. SADOUN Monsieur le Docteur J.P. ATTAL

Président Assesseur Assesseur Assesseur Assesseur Assesseur A Monsieur le Professeur Jacques Margerit, Professeur des Universités - Praticien Hospitalier Université Montpellier I

Je voudrais vous remercier de me faire l'honneur de présider le jury. Je vous remercie aussi d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse et de votre implication dans l'évaluation de mes travaux. Je voudrais vous exprimer toute ma reconnaissance pour le temps que vous m'avez accordé. A Monsieur le Professeur Bruno Tavernier, Professeur des Universités - Praticien Hospitalier Université Paris Diderot

Je souhaiterais vous remercier pour le temps que vous avez accordé à la lecture de cette thèse et à l'élaboration du rapport. Je vous suis reconnaissant d'avoir accepté cette charge et pour l'intérêt que vous avez porté à mes travaux. A Madame le Professeur Véronique Migonney, Professeur des Universités Université Paris 13 – Institut Galilée

Je voudrais vous exprimer toute ma gratitude pour avoir accepté d'être ma directrice. Je voudrais vous remercier pour votre bienveillance et votre soutien qui m'ont permis de réaliser et mener à bien cette thèse. A Monsieur le Professeur N. Dorin Ruse, Professeur des Universités University of British Columbia

Je tiens à vous remercier pour avoir dirigé cette thèse, de m'avoir fait confiance malgré mes connaissances plutôt légères en 2010, et pour m'avoir guidé, encouragé, conseillé et enseigné la rigueur de la méthodologie scientifique. J'ai beaucoup appris à vos côtés et je vous adresse ma gratitude pour tout cela A Monsieur le Professeur Olivier Hüe, Professeur des Universités - Praticien Hospitalier Université Aix Marseille

Je tiens à vous remercier pour avoir toujours su orienter mon travail, de m'avoir prodigué des conseils avisés. Je vous suis reconnaissant pour le temps conséquent que vous m'avez accordé, vos qualités pédagogiques, cliniques et scientifiques, votre soutien, et votre sympathie. C'est un immense honneur de vous compter parmi les membres de mon jury.

A Monsieur le Docteur Michaël Sadoun, Maître de Conférence des Universités - Praticien Hospitalier Université Paris Descartes

Je souhaite vous exprimer ma profonde gratitude pour avoir dirigé cette thèse. Je suis très honoré d'avoir travaillé en votre compagnie car outre vos qualités scientifiques exceptionnelles mêlées d'une gentillesse extraordinaire, vous avez toujours été là pour me soutenir et me conseiller au cours de l'élaboration de cette thèse.

A Monsieur le Docteur Jean-Pierre Attal, Maître de Conférence des Universités - Praticien Hospitalier Université Paris 13

Je voudrais vous adresser mes remerciements pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. Je vous remercie de votre disponibilité et votre engagement pour le laboratoire et les étudiants. Remerciements

A ma famille qui m'a toujours encouragé

A mes parents, maman, pour tout ce que tu m'as apporté, papa, pour ton soutien et ta confiance. Merci pour avoir rempli mon cœur de votre amour. De là où vous êtes, je sais que vous continuez à veiller sur moi et Thang.

Pour Duc Thuy, je pense toujours à toi

Pour, Duc Thang, merci pour m'avoir supporté pendant toutes ses années.

A mes oncles et tantes, Bac Cuong, Bac Chuong ; Bac Duc, Bac Diêp ; Chu Phuc, cô Dau, cô Thuy , chu Hai, tonton Didier et tonton Thierry et amis de la famille Chu Tam et cô Hoa, Chu Duc.

Je tiens à remercier mes enseignants qui m'ont formé dans mon rôle de clinicien, formateur et de chercheur.

A Madame le Professeur Danielle Buch, qui m'a toujours soutenu et guidé. Votre gentillesse et vos conseils ont raisonné en moi tout au long de mon internat et de mon assistanat.

A Monsieur le Professeur Michel Degrange, je tiens à vous remercier pour votre confiance et m'avoir montré les subtilités des tests ANOVA.

Je voudrais remercier le Docteur Charles-Daniel Arreto qui m'a encouragé à élargir mon horizon à travers la recherche, à cultiver le goût de la curiosité.

Je tiens aussi à exprimer ma gratitude au Professeur Olivier Hüe, Professeur Marie-Violaine Berteretche et Docteur Stéphane Escure qui m'ont transmis leur passion de la prothèse. Mes remerciements vont aussi à Monsieur Alexandre Escure et Monsieur Jean-Michel Mathieu qui m'ont enseigné leur art.

A mes titulaires de la 58.02

Aux Docteur Philippe Tramba, Docteur Nicolas Eid, Docteur Christophe Rignon-Bret, Professeur Michel Postaire, Docteur Marwan Daas et Professeur Laurent Pierrisnard pour leur bienveillance.

Au Docteur Daniel Dot, qui m'a appris à écouter mon cœur.

Aux Docteur Marcel Begin, Docteur Isabelle Fouilloux, Docteur Patrick Renault et Docteur Jean-Marie Cheylan pour votre accueil chaleureux dans l'équipe PAP.

Je remercie tout particulièrement mon laboratoire d'accueil, URB2I, EA 4462. Aux titulaires du labo, les Docteur Amélie Mainjot, Docteur Frédéric Courson, Docteur Pascal Behin et Professeur Olivier Fromentin pour leurs encouragements et mes collègues : Claudine, pour tes conseils d'ainées ; Mathieu pour ton aide lors de mes débuts ,nos discussions scientifiques, techniques et aéronautiques ; Boris pour tes jeux de mots et ta grande gentillesse ; Stéphane , pour me rappeler ce qui est le plus important dans la vie ; Mie-Leng , pour ton travail méthodique et rigoureux qui m'ont beaucoup aidé ; Chi , Maud, Philippe, Nicolas et Hélène Fron , votre perpétuelle bonne humeur; Hélène Tardieu et ton efficacité professionnelle et nos discussions sur le monde ;Estelle et les manip du vendredi soir ; Antony et Elisabeth avec qui je ferme souvent la boutique.

Aux attachés et amis Vincent, Ros, Jonathan, Camille, Magali, Patrice qui m'ont aidé à Bretonneau à accomplir la mission d'enseignement hospitalier.

A Christine, Elisabeth, Cyrille et Baptiste qui ont relu ma thèse.

A mes amis de Garancière, Yet, Ahmed, Tharoeun, François, Cyrille, Fred, Choukaleng, Julie, Baptiste, Marion, Kalyan vous aviez été toujours présents, pendant les moments heureux comme lors des temps funestes.

# Sommaire

1 Introduction	13
2 Restauration des tissus dentaires : la CFAO et ses composites associés	15
2.1 La CFAO	15
2.1.1 Développement de la CFAO dentaire	15
2.1.2 Les systèmes de CFAO dentaire	16
2.2 Les composites	
2.2.1 Généralités	
2.2.2 Classification des composites dentaires	
2.2.2.1 Selon la distribution granulométrique des charges	
2.2.2.2 Selon la viscosité	
2.2.2.3 Selon le mode de polymérisation	
2.2.3 Composition des composites dentaires	
2.2.3.1 Charges	
2.2.3.2 Phase organique	
2.2.4 Polymérisation	
2.2.4.1 La réaction radicalaire d'un monomère diméthacrylate	
2.2.4.2 Les étapes de la propagation	
2.2.4.3 Evaluation de la polymérisation	
2.2.4.4 Les paramètres influençant la polymérisation	
2.2.5 Propriétés physico-chimiques	
2.2.5.1 Propriétés thermiques	
2.2.5.2 Absorption hydrique et solubilité	
2.2.6 Inconvénients des composites	
2.2.6.1 Rétraction de polymérisation	
2.2.6.2 Polymérisation incomplète	
2.2.6.3 La quadrature du cercle ?	
2.3 Objectifs	50
3 Première étude : Blocs de résines composites par polymérisation sous haute tem	pérature
haute pression	51
3.1 Introduction	
3.2 Matériel et méthodes	53
3.2.1 Protocole de la polymérisation sous haute température haute pression	53
3.2.2 Propriétés mécaniques et physiques	55
3.2.2.1 Module de rupture en flexion	55
3.2.2.2 Ténacité	57
3.2.2.3 Microdureté	58
3.2.2.4 Masse volumique	58
3.2.2.5 Fractographie	59
3.2.3 Analyse statistique	59
3.3 Résultats	60
3.4 Discussion	67
3.5 Conclusion de la première étude	69
4 Deuxième étude : Blocs de résines composites expérimentaux à base d'	uréthane
diméthacrylate polymérisés sous haute température et haute pression	70
4.1 Introduction	71
4.2 Matériel et méthodes	72
4.2.1 Synthèse des matériaux	72

	4.2.	2.2 Thermopolymerisation sous haute pression	73			
	4.2.	2.3 Propriétés mécaniques et physiques	74			
	4.2.	2.4 Analyse statistique	74			
4	.3	Résultats	74			
4	.4	Discussion	79			
4	.5	Conclusion de la deuxième étude				
5	Tro	oisième étude : Blocs composites via un réseau vitrocéramique infiltré polyme	érisé sous			
haut	te ter	empérature haute pression				
5	.1	Introduction				
5	.2	Matériel et méthodes				
	5.2.	2.1 Synthèse de matériaux				
	5	5.2.1.1 Synthèse du réseau inorganique				
	5	5.2.1.2 Infiltration du réseau par le monomère				
	5	5.2.1.3 Synthèse du composite expérimental « classique »				
	5	5.2.1.4 Polymérisation sous HT/HP				
	5.2.	2.2 Propriétés mécaniques et physiques				
	5.2.	2.3 Analyse statistique				
5	.3	Résultats				
5	.4	Discussion				
5	.5	Conclusion de la troisième étude				
6	Qua	atrième étude : analyse à l'HPLC du relargage de monomère d	'uréthane			
dim	éthao	acrylate polymérisé conventionnellement et polymérisé à haute température	et haute			
pres	sion	n				
6	.1	Introduction				
6	.2	Matériel et méthodes	100			
6	.3	Résultats	102			
6	.4	Discussion	105			
6	.5	Conclusion de la quatrième étude	105			
7	Cor	onclusion et perspectives	106			
8	8 Bibliographie					
9	9 Liste des illustrations					
10	10 Liste des tableaux					

# **1** Introduction

En raison de la demande esthétique accrue, des matériaux dentaires, tels que les résines composites ou les céramiques, ont été développés pour remplacer l'utilisation des alliages métalliques (1). Ces derniers avaient pour avantage un long recul clinique et d'excellentes propriétés mécaniques mais avaient deux défauts majeurs : leurs propriétés optiques et la corrosion.

Avec les progrès des techniques d'adhésion aux tissus dentaires (2;3), les résines composites représentent sans doute le développement le plus prometteur en dentisterie restauratrice. Au cours des dix dernières années, des progrès significatifs ont été accomplis dans l'amélioration des propriétés des résines composites dentaires permettant leur utilisation dans le secteur postérieur (4;5). En outre, les indications des résines composites ont été élargies d'un matériau de restauration directe au fauteuil à une utilisation dans les systèmes CFAO (Conception Fabrication Assistée par Ordinateur) avec des blocs composites pouvant être usinés pour la fabrication de restaurations, telles que les inlays, onlays, couronnes, et même bridges (6;7).

Actuellement, on assiste au développement de la CFAO pour la fabrication des pièces prothétiques. La CFAO indirecte au laboratoire permet de s'affranchir des compétences du technicien pour certaines étapes de laboratoire et ainsi d'obtenir une constance dans la qualité et de limiter des aléas lors de la chaîne technologique, tandis que la CFAO directe au fauteuil permet la fabrication de la pièce dans le cabinet dentaire. De plus, les blocs utilisés par la CFAO, et fabriqués industriellement, sont plus homogènes et présentent moins de défauts comparé aux matériaux mis en œuvre manuellement.

Deux types de matériaux sont utilisés pour fabriquer ces blocs : les céramiques et les composites. Les céramiques ont des propriétés mécaniques supérieures à celle des résines composites et une inertie chimique qui leur confèrent une bonne biocompatibilité. Cependant elles sont difficilement usinables et ne supportent pas les déformations plastiques, ce qui conduit à des risques de microfractures des bords fins lors de l'usinage de la pièce prothétique. La réintervention en cas d'éclat de céramique reste délicate. Les composites présentent des propriétés mécaniques inférieures, une plus faible résistance à l'abrasion et une moindre biocompatibilité en raison du relargage des monomères résiduels (8-10) due à une réticulation incomplète. Ils sont cependant plus simples à assembler sur les tissus dentaires et la réintervention est plus aisée. Enfin, ils possèdent une meilleure usinabilité et une meilleure

aptitude au polissage. En effet, l'utilisation de blocs en résine composite pour la CFAO réduirait significativement le temps d'usinage et l'usure des fraises (11). Par ailleurs, les blocs composites utilisés pour la CFAO ont pour avantage une meilleure homogénéité de fabrication, moins de porosité et l'absence de rétraction de polymérisation en bouche.

Il serait ainsi intéressant d'améliorer les propriétés mécaniques et physiques des composites pour majorer leur comportement clinique, leur longévité, leur biocompatibilité et élargir leurs indications. Pour cela, on peut influer sur le mode et les conditions de polymérisation, la nature chimique de matrice organique mais aussi sur les charges, notamment au niveau de la fraction volumique et de leur microstructure.

Après un rappel sur la CFAO et les matériaux composites, nous montrerons dans une première étude l'influence de la polymérisation à haute température et très haute pression sur les propriétés mécaniques de composites disponibles dans le commerce. Dans une seconde partie nous mettrons en évidence les conséquences sur les propriétés mécaniques de la variation de la fraction volumique des charges et de la nature de la matrice organique, via la fabrication d'un composite expérimental thermo-polymérisé sous très haute pression. Dans un troisième temps, nous exposerons les effets de la microstructure des charges et de l'initiateur sur les propriétés mécaniques. Enfin, dans un dernier travail, nous déterminerons le relargage des monomères libres en fonction du mode de polymérisation des monomères.

# 2 Restauration des tissus dentaires : la CFAO et ses composites associés

# 2.1 La CFAO

### 2.1.1 Développement de la CFAO dentaire

De nombreuses techniques de mise en forme, telles que la cire perdue pour des alliages métalliques, la polymérisation des résines acryliques, le frittage des poudres céramiques, ont été utilisées pour la fabrication de prothèses dentaires. Ces techniques, dites classiques, permettent la fabrication de pièces prothétiques de haute qualité avec la collaboration entre le praticien et le technicien de laboratoire. Toutefois, la qualité du travail au laboratoire reste dépendante de l'expérience du technicien.

La CFAO est composée de la partie conception assistée par ordinateur (CAO) et la partie fabrication assistée par ordinateur (FAO). La CAO correspond à la conception de modèles, de pièces selon des techniques de modélisation géométrique grâce à l'utilisation de logiciels informatiques et de stations de travail. Les données sont ensuite transférées à la FAO qui se charge de la production, via une machine-outil à commande numérique.

La CFAO est apparue vers les années 1960 dans l'industrie aéronautique et automobile afin d'optimiser les coûts de conception et d'améliorer la productivité. Par la suite, Duret (12) l'a introduite dans le domaine dentaire avec la première restauration par CFAO en 1983 et une démonstration en direct au congrès de l'ADF en 1985. La puissance de calcul des ordinateurs et la précision des unités d'acquisition numérique de cette époque étaient très inférieures à celles d'aujourd'hui, ce qui explique en partie le lent développement de la CFAO dentaire. Les logiciels CAO dentaires conçoivent des pièces prothétiques avec des morphologies adaptées aux préparations dentaires et aux dents antagonistes et adjacentes. Les unités de fabrication doivent avoir une taille compatible avec un laboratoire dentaire voire un cabinet dentaire et pouvoir reproduire les détails de l'anatomie dentaire. Mormann a mis au point le premier système CFAO, CEREC<sup>®</sup> (Chairside Economical Restoration of Esthetic Ceramics, ou CEramic REConstruction), disponible dans le commerce avec un scanner optique et une unité d'usinage (6;13-17).

La CFAO permet de s'affranchir de la compétence du prothésiste, des aléas des étapes d'empreintes et de moulages pour la CFAO directe, et donc d'obtenir une constance de la qualité des restaurations avec notamment une réduction du temps de réalisation, un contrôle de la rétraction de frittage et moins de porosités par l'emploi de blocs industriels, mais surtout l'accès à de nouveaux matériaux. Ces matériaux ne peuvent être mis en forme « artisanalement ». Il s'agit des céramiques polycristallines (alumine, zircone YTZP) utilisées pour les chapes des reconstitutions périphériques et plus particulièrement des nouveaux blocs composites. De plus la CFAO est un enjeu économique pour les entreprises produisant les machines outils et les blocs car elle permet de capter une partie de l'activité économique des laboratoires et de vendre leurs consommables sous formes de blocs.

# 2.1.2 Les systèmes de CFAO dentaire

Nous allons décrire très brièvement les systèmes de CFAO, car ils ne sont pas l'objectif de la thèse.

Les systèmes de CFAO sont constitués : d'une unité d'acquisition des données telle qu'un scanner optique de laboratoire/intra-oral ou un palpeur(Figure 1 et Figure 3), d'une unité de traitement de ces données permettant la conception de la pièce prothétique et d'une unité de fabrication par soustraction ou par addition (18).

Il existe plusieurs voies pour la CFAO dentaire (Figure 7) :

### • La CFAO directe au cabinet

Développé vers la fin des années 1980 (15), ce système permet de scanner la préparation intra-orale puis d'usiner la pièce dans le cabinet. Une empreinte optique de la préparation en bouche est prise grâce à une caméra optique (Figure 3). Celle-ci est reliée à une unité de conception (Figure 4) qui commande à l'unité d'usinage (Figure 2 et Figure 5) la fabrication de la pièce prothétique à partir de blocs de composite ou de céramique (Figure 6). La pièce est usinée, puis assemblée en bouche. Ainsi, toutes les étapes sont réalisées au cabinet.

La CFAO directe permet le remplacement de grand volume de tissu dentaire au fauteuil, ce qui est complexe manuellement. Actuellement les systèmes CEREC<sup>®</sup>, SOPHA<sup>®</sup> ou DENTICAD<sup>®</sup> permettent cette CFAO directe.



Figure 1 : Unité d'acquisition Kavo Artica<sup>®</sup>



Figure 2 : Unité d'usinage Kavo Artica ®



Figure 3 : Caméra optique CEREC<sup>®</sup>



Figure 4 : Unité d'acquisition et de conception CEREC<sup>®</sup>



Figure 5: Unité d'usinage CEREC<sup>®</sup>

• La CFAO indirecte au laboratoire



Figure 6: Bloc de céramique pour usinage

Le laboratoire reçoit une empreinte virtuelle obtenue par scan intra oral ou une empreinte classique qui est coulée pour obtenir le moulage. Ce dernier est scanné par palpation ou par capteur optique. La conception réalisée, la pièce prothétique est produite dans le laboratoire.

# • La CFAO indirecte sous-traitée dans un grand centre

Dans ce cas, après la conception de la pièce, les données sont envoyées à l'unité de fabrication se situant à l'extérieur du laboratoire de prothèse.



Figure 7 : Les différentes CFAO

# 2.2 Les composites

Un matériau composite peut se définir comme un matériau issu d'un mélange d'au moins deux constituants non miscibles, de forme et, ou de nature chimique différente.

# 2.2.1 Généralités

Les matériaux composites sont d'une manière générale constitués d'une matrice dans laquelle est dispersé un renfort. Le renfort peut être en métal, en céramique, ou en polymère et peut avoir différentes configurations : fibres (avec une prédominance en longueur), flocons (prédominance en surface) ou particules (pas d'aspect prédominant).

La matrice permet la transmission des contraintes mécaniques au renfort ainsi que sa protection contre le milieu extérieur. Elle peut être organique (polymère thermoplastique/thermodurcissable, élastomère) ou inorganique (métallique ou céramique). La majorité des composites dentaires possède une matrice à base de polymères diméthacrylates et un renfort ou charge sous forme de particules de verre ou de vitrocéramique ou céramique.

Leur composition a évolué d'une manière significative depuis leur introduction en odontologie il y a plus de 50 ans. Leur succès clinique n'aurait pu se faire sans la compréhension des phénomènes d'adhésion permettant leur collage sur les tissus dentaires, notamment la notion de mordançage sur l'émail (2) et la dentine (3).

# 2.2.2 Classification des composites dentaires

Il existe de nombreuses classifications des composites selon la distribution granulométrique des charges, la viscosité et le mode de polymérisation.

#### 2.2.2.1 Selon la distribution granulométrique des charges

La classification décrite dans ce paragraphe est celle proposée par Ferracane (4) selon la taille de leurs charges (Figure 8). Les tailles des particules de charge incorporées dans la matrice résineuse des composites dentaires commerciaux ont diminué au cours des années (4;19).

#### 1/ Composites macrochargés

Les premiers composites conventionnels macrochargés possédaient des charges volumineuses de 10-50 µm qui leur conféraient d'excellentes propriétés mécaniques mais une difficulté de polissage et une dégradation de l'état de surface avec l'abrasion.

#### 2/ Composites microchargés

Pour palier à ces inconvénients, les fabricants ont conçu des composites dits microchargés avec des charges de 40-50 nm ayant une bonne aptitude au polissage mais avec de faibles propriétés mécaniques.

#### 3/ Composites hybrides

Des composites hybrides, mélangeant donc la granulométrie des deux précédentes familles, contenant des charges 10-50 µm et 40 nm sont donc apparus dans le but de faire un compromis entre les propriétés mécaniques, optiques et de polissage.

#### 4/ Composites hybrides mi-chargés

La tendance a été ensuite de réduire la taille des charges les plus volumineuses pour aboutir aux composites hybrides mi-chargés avec des charges de 1-10µ et de 40 nm.

## 5/ Composites hybrides mini chargés

L'évolution a continué avec encore la réduction de taille des charges avec les composites minichargés, ayant des charges de 0,6-1 µm et 40nm, à partir desquels aboutissent les composites microhybrides qui sont utilisés pour les restaurations dans les secteurs antérieurs et postérieurs.

# 6/ Composites nanochargés

Enfin, les innovations les plus récentes concernent le développement des composites nanochargés avec des nanoparticules de 5-100 nm.

Toutefois ces derniers ont été abandonnés en raison de la difficulté à incorporer des nanoparticules, de la présence de nombreux défauts liée à l'augmentation exponentielle de la surface matrice/charge et de la grande viscosité. Pour résoudre ce problème, les nanocharges ont été partiellement frittées en agrégats de nanoparticules (cluster) allant de 5 à 75 nm de diamètre, pour arriver aux composites nanochargés à cluster (20).

Actuellement, on retrouve sur le marché les composites microhybrides; les composites nanohybrides qui sont des microhybrides auxquels ont été ajoutés des nanoparticules. Dans les faits, il est difficile de les distinguer d'autant que leurs propriétés mécaniques sont très proches (21); les composites nanochargés à cluster qui ont pour avantage d'avoir un meilleur état de surface qui est censé se maintenir malgré l'abrasion. En effet, l'abrasion des composites microhybrides et nanohybrides s'accompagne de l'arrachage de grandes charges alors que les clusters de nanoparticules s'abrasent comme la matrice résineuse (20).



Figure 8 : Classification des composites dentaires (4)

#### 2.2.2.2 Selon la viscosité

Les composites dentaires sont disponibles selon différentes viscosités ce qui leur permet un large champ d'indications clinique. Les composites fluides de basse viscosité possèdent des charges de diamètre de 0,4-3  $\mu$ m et une V<sub>f</sub> de 42-53% sont indiqués pour les restaurations des lésions cervicales ou pour les faibles pertes tissulaires. Ils sont conditionnés sous forme de seringues. Les composites condensables de haute viscosité présentent une V<sub>f</sub> de charge de 66-70% et sont indiqués pour les pertes tissulaires de site 1 et 2 (22).

#### 2.2.2.3 Selon le mode de polymérisation

Les composites peuvent aussi être classés selon leur mode de polymérisation : par photopolymérisation, par chémopolymérisation et par dual photo et chémopolymérisation.

### 2.2.3 Composition des composites dentaires

#### 2.2.3.1 Charges

#### Nature des charges

Les charges minérales peuvent être des silices  $(SiO_2)$  sous forme cristalline comme le quartz ou sous forme amorphe comme le verre boro-silicaté, ou des verres de métaux lourds (Sn, Ba). Elles peuvent avoir une morphologie anguleuse (obtenue par broyage), arrondie (obtenue par fusion) ou carrée à angles arrondis (23).

Les charges organo-minérales sont des composites prépolymérisées concassés puis ajoutés au mélange monomères/charges, ce qui permet de diminuer la rétraction et d'adapter la viscosité du composite. On distingue les charges organo-organiques (triméthylolpropane triméthacrylate) et les céramiques avec des groupements méthacrylates greffés (OrMoCers) (23).

#### Rôle des charges

Les propriétés mécaniques des matériaux composites dépendent de la microstructure du renfort. Ainsi un composite avec un renfort constitué de fibres longues aura des propriétés anisotropes, ses propriétés mécaniques dépendant de la direction des fibres de renfort par rapport aux contraintes, tandis qu'un composite à propriétés isotropes aura les mêmes propriétés mécaniques quelle que soit l'orientation des contraintes. Les composites à propriétés anisotropes sont les plus efficaces et sont intéressants pour les pièces subissant des contraintes de direction constante ; ils trouvent leur domaine d'application dans l'industrie et la construction de grandes et larges pièces (24). Les composites à longues fibres ne sont pas usinables.

En raison de ses fonctions, une dent subit des contraintes multidirectionnelles, telles que la compression lors de la mastication ou le cisaillement pour le guidage. C'est pourquoi les composites dentaires doivent posséder des charges sous forme de particules pour : avoir les propriétés isotropes ; avoir un mélange monomères/charges insérable en phase plastique ; être usinable et produire des pièces de petites tailles.

Les charges ont pour rôle une majoration des propriétés mécaniques, notamment au niveau du module d'élasticité, de la dureté et de la résistance à l'abrasion. En diminuant la fraction volumique de résine, l'incorporation de charges va minorer le retrait à la polymérisation et le coefficient de dilatation thermique. Enfin elle procure sa radio opacité au composite.

Le module d'élasticité du composite dépend de la fraction volumique, de la distribution granulométrique et de la forme des charges (Figure 9). Pour des charges en forme de flocons, le module l'élasticité du composite se calcule en approximation selon la formule suivante :

$$E_c = kV_f E_f + V_m E_n$$

et pour des charges sous formes de particules sphériques, selon la formule :

$$\frac{1}{E_c} = \frac{V_f}{E_f} + \frac{V_m}{E_m}$$

$$E_c = \frac{1}{V_f / E_f + V_m / E}_m$$

où  $E_c$ ,  $E_f$ ,  $E_m$  sont respectivement les module d'élasticité du composite, du renfort et de la matrice,  $V_f$ ,  $V_m$  sont respectivement les fractions volumiques du renfort et de la matrice et le coefficient k dépend de l'aspect des flocons ou de l'orientation des fibres De plus le module d'élasticité augmente avec la fraction volumique des charges (25;26) et très significativement au-delà de 60%.



Figure 9 : Effet de V<sub>f</sub> sur le module de Young (25)

#### 2.2.3.2 Phase organique

La phase organique est composée de polymères issus de la réticulation de monomères majeurs et de monomères mineurs. Les principaux monomères majeurs utilisés sont le Bis-GMA (bis phénol A méthacrylate de glycidyl) (Figure 11) et l'UDMA (uréthane diméthacrylate) (23;27).

## Bis-GMA

Dans les années 1950, les restaurations composites étaient à base de polymères polyméthacrylate de méthyle (PMMA) linéraires (Figure 10). Elles se traduisaient par des décolorations marginales, des réactions pulpaires et des lésions carieuses secondaires, attribuées à l'importante rétraction volumique de polymérisation, l'exothermie de prise et au relargage de monomères de méthyle méthacrylate. En 1956, Bowen a développé un nouveau monomère bifonctionnel de plus grande taille avec pour objectif la diminution de la rétraction. Il a alors utilisé des résines époxy (bisphenol A entouré par deux groupes glycidyl). Toutefois l'humidité avait tendance à inhiber la polymérisation des résines époxy toxiques. Il a donc ajouté deux groupements méthacrylates aux extrémités pour résoudre ce problème. Les résultats furent excellents et le nouveau monomère fut appelé le bisphénol A méthacrylate de glycidyl (Bis-GMA)(28). Bowen a déposé le brevet du Bis-GMA en 1962 (29) qui entre encore dans la composition de la majorité des composites actuels en remplacement des polymères PMMA.



Figure 10 : Méthacrylate de méthyle

Le Bis-GMA, avec une masse moléculaire de 510,6 g.mol<sup>-1</sup>, a pour avantage par rapport au PMMA : sa plus grande taille, sa volatilité plus faible, sa moindre diffusion dans les tissus dentaires et sa rétraction de polymérisation inférieure. De plus le Bis-GMA possède deux groupes méthacrylates qui permettent l'obtention d'un réseau de polymères réticulés et donc de meilleures propriétés mécaniques et physiques. Le méthacrylate de méthyle ne possède qu'un seul groupe méthacrylate et donne des polymères linéaires.

Cependant, le Bis-GMA montre une haute viscosité (1200 Pa.s) (30) en raison de sa grande taille (MM de 510,6 g.mol<sup>-1</sup>); de sa rigidité due aux deux groupes phénols qui interdisent des rotations autour du grand axe de la molécule ; et surtout des hydroxyles (OH) au niveau des deux glycidyls qui créent des liaisons hydrogènes fortes entre eux réduisant significativement la mobilité et rendent la molécule plus hydrophile.

Cette grande viscosité se traduit par un faible degré de conversion (DC) (39% dans le cas d'une photopolymérisation (31)), par une incorporation de charges limitée et, au niveau macroscopique, par un mélange Bis-GMA/charges difficile à manipuler. C'est pourquoi, le Bis-GMA est toujours associé à d'autres diméthacrylates tels que l'UDMA avec une viscosité de 23,1 Pa.s ou des monomères mineurs comme le triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA), ayant une viscosité de 0,011 Pa.s, (Figure 16) (19;32) pour diminuer la viscosité, pouvoir incorporer plus de charges et augmenter le DC.



Figure 11 : Bis-GMA

Des dérivés du Bis-GMA ont été produits pour diminuer la viscosité. Le bisphénol diméthacrylate (Bis-DMA) (Figure 12) possède une structure similaire Bis-GMA mais ses groupes glycidyls avec leur hydroxyle ont été ôtés ce qui lui confère une plus faible masse moléculaire (364 g.mol<sup>-1</sup>) et une moindre viscosité. Il entrait dans la composition des composites fluides destinés au scellement de sillon. Cependant, l'hydrolyse de ses liaisons ester par la choline estérase salivaire entre les groupes méthacrylates et le bisphénol A se traduit par la libération de ce dernier mais sans effet oestrogénique dans les conditions physiologiques (33). Le Bis-GMA est hydrolysable par cette enzyme mais le produit de relargage n'est pas du bisphénol A.



Figure 12 : Bis-DMA

De même, d'autres dérivés, tels que le bisphénol A ethoxyl diméthacrylate (Bis-EMA) (MM de 452 g.mol<sup>-1</sup>) ( $C_{27}H_{36}O_6$ ) (Figure 13) et le Bis-PMA (MM de 480 g.mol<sup>-1</sup>)  $C_{29}H_{36}O_6$ , sont apparus dans la formulation des composites dentaires. Ils ont une viscosité plus faible que le Bis-GMA an raison de l'absence des hydroxyles.

La cytotoxicité du Bis-GMA a été montrée sur modèle animal (macrophages des murinés) en induisant des nécroses et apoptoses via l'activation de la caspase (protéase à cystéine régulant l'apoptose et la nécrose) et des lésions au niveau de l'ADN (34).



Figure 13 : Bis-EMA

# UDMA

Dans les années 1970 d'autres monomères ont été développés comme l'uréthane diméthacrylate (UDMA) (Figure 15) par Forster et Walker (35) pour sa plus faible viscosité (23,1 Pa.s) (30).



Figure 14 : Uréthane



Figure 15 : Structure de l'UDMA

Le terme UDMA désigne en fait des molécules avec des masses moléculaires et structures différentes (Tableau 1) : selon Chemfinder (base de données de chimie accessible en ligne), l'UDMA correspond à une molécule avec un groupement uréthane (Figure 14) et deux groupes méthacrylates ( $C_{11}H_{15}N0_4$ ) avec une MM de 225 g.mol<sup>-1</sup>; selon Esstech<sup>®</sup> (fabricant de produits chimiques), l'UDMA utilisé pour les composites dentaires désigne un mélange d'isomères d'une molécule avec un groupe diuréthane et deux groupes méthacrylate. En outre, avec les variations du groupe  $R_2$  de l'uréthane, cet UDMA peut correspondre à une

molécule ayant une MM de 498 g.mol<sup>-1</sup> ( $C_{26}H_{42}N_20_8$ ) ou de 470 g.mol<sup>-1</sup> ( $C_{23}H_{38}N_20_8$ ). Cette dernière à 470 g.mol<sup>-1</sup> possède des isomères différents. Il est donc important de préciser la formule chimique exacte et la structure de l'UDMA employé avec le numéro CAS (Chemical Abstract Service) (36).

Source	Structure moléculaire	Formule	MM	CAS
		chimique		
ChemFin		$C_{11}H_{15}N0_4$	225	indispo
der				nible
	H <sub>2</sub> C O CH <sub>3</sub>			
	] CH₃			
Dentsply	$H_{2}C_{2}$	$C_{26}H_{42}N_2O_8$	498	105883
De Trey	$ \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ $			-40-7
GmbH				
Esstech	$H_{3}C_{2}$ $\overset{\circ}{\downarrow}$ $\land$ $\diamond$ $\overset{\circ}{\downarrow}$ $\overset{\circ}{\downarrow}$ $\overset{\circ}{\downarrow}$ $\overset{\circ}{\downarrow}$ $\overset{\circ}{\downarrow}$ $\overset{\circ}{\downarrow}$ $\overset{\circ}{\downarrow}$	$C_{23}H_{38}N_2O_8$	470	65256-
	$ \begin{array}{c c} & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & $			52-2
Esstech	$H_{SC}$ $\stackrel{\circ}{\downarrow}$ $\sim$ $\stackrel{\circ}{\sim}$ $\stackrel{H_{SC}}{\sim}$ $\stackrel{CH_{3}}{\sim}$ $\stackrel{\circ}{\downarrow}$ $\sim$ $\stackrel{\circ}{\sim}$ $\stackrel{CH_{2}}{\leftarrow}$	$C_{23}H_{38}N_2O_8$	470	41137-
	$ \begin{array}{c c} & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & $			60-4
Degussa		$C_{23}H_{38}N_2O_8$	470	72869-
				53-0

Tableau 1 : Les différentes formes d'UDMA (36)

L'UDMA présente une viscosité plus faible par rapport au Bis-GMA part l'absence des cycles aromatiques (le rendant plus flexible) et des hydroxyles et un meilleur DC que le Bis-GMA (69,6% pour une photopolymérisation (31)). Il a tendance à remplacer le Bis-GMA dans la formulation des composites (37).

Cependant l'UDMA présente aussi une cytotoxicité sur modèle animal (cellule ovarienne d'hamster de Chine) en perturbant le cycle cellulaire via le ROS (« Reactive Oxygen Species »), provoquant du stress oxydatif via le GSH (glutathion) et des nécroses (38).

#### Monomères mineurs

Des monomères mineurs tels que le TEGDMA (Figure 16), l'EGDMA (éthylène glycol diméthacrylate) et le DEGMA ( diéthylène glycol diméthacrylate), le MMA (méthylacrylate de méthyle, l'HEMA( hydroxyléthyl diméthacrylate) (Figure 17) sont utilisés, en combinaison avec les monomères majeurs, pour fluidifier la consistance du mélange monomères/charges et faciliter la mise en œuvre clinique.

De part leur taille moléculaire plus faible, ils diminuent la viscosité du composite, le rendant moins cassant, permettent d'augmenter le DC et d'incorporer plus de charges. Le DC du TEGDMA est de 75,9% dans le cas d'une photopolymérisation (31). Néanmoins, les monomères mineurs accroissent la concentration de doubles liaisons C=C, ce qui va induire une augmentation de la rétraction de polymérisation. Ils réduisent aussi les propriétés mécaniques du composite. Enfin, l'élution et donc le relargage des monomères mineurs résiduels sont majorés en raison de leur faible taille.

Le TEGDMA et l'HEMA (2-hydroxyethylmethacrylate) induisent des nécroses à forte concentration. Le TEGDMA, à faible concentration, va passer la membrane cellulaire et inhiber le glutathion réduit (GHS) qui régule l'équilibre rédox cellulaire. L'inhibition de ce GHS se traduit par l'augmentation de la concentration d'espèces radicalaires hautement réactives ROS (reactive oxygen species),  $H_2O_2$ , l'anion super oxyde OH<sup>°</sup>, aboutissant à l'augmentation du stress oxydatif. La camphoroquinone induit aussi une augmentation de ROS. Le stress oxydatif est à l'origine de lésions au niveau de l'ADN. Ces monomères mineurs vont aussi activer le processus d'apoptose sur les cellules pulpaires humaines (39;40). Enfin, ils vont stimuler la croissance bactérienne (33).



Figure 16 : TEGDMA



Figure 17 : HEMA

#### Activateurs et initiateurs de polymérisation

L'initiation de la réaction de polymérisation nécessite la présence d'activateurs et d'initiateurs (aussi appelé amorceurs) qui génèrent des radicaux libres. Ces derniers vont initier l'ouverture des liaisons C=C des monomères et permettre l'élongation en polymère à température ambiante. En effet, la réaction de polymérisation peut se faire sans initiateurs à haute température.

Dans une chémopolymérisation, les activateurs chimiques sont des amines (para amino acétate de méthyle, acides para-toluène-sulfoniques, thio-urées et acides ascorbiques) ; et les initiateurs des peroxydes (peroxyde de benzoyle, peroxyde de cumène, tributylhydroperoxyde).

Dans le cas de la photopolymérisation, les activateurs sont les photons et les initiateurs la camphoroquinone (41).

#### Inhibiteurs de polymérisation

Les inhibiteurs de polymérisation ont pour rôle la neutralisation des radicaux libres formés par la décomposition spontanée des initiateurs, à température ambiante ou à la lumière, afin d'éviter l'initiation de la polymérisation. Ces inhibiteurs sont des dérivés du phénol.

#### Agent de couplage

L'agent de couplage est une molécule amphiphile permettant une liaison entre la charge inorganique hydrophile et la résine hydrophobe. Cet agent de couplage, lié à la surface des charges, est le 3-methacryloxypropyl tri methoxy silane  $(CH_2=C(CH_3)COO(CH_2)_3Si(OCH_3)_3)$  (Figure 18).



Figure 18 : Silane

### 2.2.4 Polymérisation

# 2.2.4.1 La réaction radicalaire d'un monomère diméthacrylate

La polymérisation des composites est une réaction radicalaire aboutissant à la formation de polymères à partir de monomères (20;42).

La première étape de l'initiation correspond à la production des radicaux libres provenant de la décomposition d'un initiateur/amorceur (A) par un activateur ( $\delta$ ) (Figure 19):

$$A \xrightarrow{\delta} A$$

Figure 19: Décomposition de l'initiateur/amorceur (A) par l'activateur

Dans la seconde partie de l'initiation les radicaux libres rompent les liaisons C=C des monomères pour former les premiers éléments de la chaîne de polymère croissante (Figure 20) :



Figure 20 : Rupture des liaisons C=C du monomère

Ensuite, pendant la phase de propagation (Figure 21), les polymères sont formés par l'addition successive de monomères. Les monomères diméthacrylates possèdent deux liaisons C=C par molécule et peuvent créer potentiellement des liaisons covalentes avec quatre autres molécules pour former des polymères réticulés (Figure 22). Cependant, des cyclisations peuvent se produire : des cyclisations primaires lorsque le cycle est formé par le même polymère (Figure 23) et des cyclisations secondaires lorsque le cycle est formé par deux polymères (Figure 24).

Les monomères monométhacrylates ne peuvent se lier qu'avec deux molécules adjacentes pour former un polymère linéaire (8).



Figure 21 : Propagation du polymère



Figure 22 : Réticulation



Figure 23: Cyclisation primaire


Figure 24 : Cyclisation secondaire

Enfin, la phase de terminaison clôt la réaction par le couplage de deux polymères réactifs ou d'un polymère réactif avec un monomère réactif avec la formation d'une liaison covalente stable (Figure 25) :



**Figure 25 : Terminaison** 

# 2.2.4.2 Les étapes de la propagation

La propagation se déroule successivement en trois états ou phases : un état prégel/liquide, un état de gel (viscoélastique) et un état vitreux (43-45).

La polymérisation par réaction radicalaire se traduit par la formation d'une structure hétérogène en forme de réseau (43-45). Les différents stades conduisant à la formation de ce réseau sont schématisés par la Figure 26.



Figure 26 : les phases de la propagation

Etat pré-gel (Phase I)

L'état de pré-gel correspond à la phase I de la Figure 26 dans laquelle les inhibiteurs sont consommés.

Au commencement de la propagation, les polymères réactifs en croissance possèdent des doubles liaisons C=C pendantes permettant ainsi différentes possibilités de réaction : soit en réagissant avec une molécule de monomère (croissance linéaire) (Figure 21), soit avec luimême par cyclisation primaire intramoléculaire (Figure 23) ; soit avec un autre macroradical par une réticulation intermoléculaire (Figure 22) ou par une cyclisation secondaire (Figure 24).

Toutefois, au tout début de la propagation, la cyclisation moléculaire est plus probable en raison de la faible concentration en chaînes de polymères et de la haute concentration de doubles liaisons pendantes, avec pour conséquence la formation de particules appelées microgels à la phase II. La partie interne du microgel très réticulée renferme des doubles liaisons inaccessibles. Les doubles liaisons pendantes sur la partie externe sont plus accessibles et donc plus réactives si bien que seules celles-ci permettent la croissance du microgel. En résumé les réactions de cyclisation jouent un rôle essentiel dans la formation du réseau de polymères hétérogènes avec la création des microgels et la coexistence de zones hautement réticulées et de zones faiblement réticulées (43-46).



Figure 27 : Microgel (47)

#### Etat de gel (Phase II et III)

Le point de gélification est défini par un DC à 1% en théorie, mais dans la pratique à 5% en raison des cyclisations. Lors de cet état (Figure 26), la mobilité des polymères tend à diminuer, les petits monomères pouvant encore diffuser se retrouvent piégés à la périphérie des microgels en formation. Cette concentration élevée de radicaux libres piégés à ce moment, induit une augmentation de la vitesse de réaction appelée « auto-accélération » (Phase II). Les microgels croissent jusqu'à leur connexion chimique pour former des macrogels (Phase III), ce qui a pour conséquence une augmentation de la viscosité, si bien que la mobilité des polymères et monomères s'en trouve réduite. Ceci est accompagné d'une diminution de la vitesse de réaction appelée « auto-ralentissement » (41).

La réaction se poursuit par la polymérisation des monomères et macro radicaux restants. A l'état de gel, la structure paraît hétérogène avec des monomères résiduels aux interstices des microgels, correspondant à des zones de faiblesse au niveau du réseau.

#### Etat vitreux (Phase IV)

Le point de vitrification correspond au passage d'un état de gel viscoélastique à un état solide vitrifié, ce point est déterminé par réduction de la mobilité moléculaire. A cet état, une réaction de polymérisation de propagation n'est plus possible, ce qui explique que le DC n'atteint jamais 100%. Toutefois, si la mobilité du système augmente grâce à une augmentation de température ou un solvant, la réaction peut continuer même si l'essentiel de la réaction s'est déjà déroulé lors de la « première session ».

Le processus de polymérisation dépend donc de la concentration en radicaux et en liaisons C=C, du degré de réticulation et de la viscosité du système.

#### 2.2.4.3 Evaluation de la polymérisation

Une polymérisation peut s'évaluer par son degré de conversion (DC) et son degré de réticulation (DR). Le DC peut se définir comme le pourcentage de liaisons C=C converties. Il est corrélé à d'autres caractéristiques : aux propriétés mécaniques avec une corrélation linéaire entre la microdureté et le DC (48) ; à la rétraction volumique de polymérisation avec la rétraction plus est élevée lorsque la DC est plus élevée (49) ; à la résistance à l'abrasion (celle-ci étant plus élevée avec un DC élevée) ; à l'élution des monomères (un polymère avec un DC majoré relarguera moins de monomères).

Le DC est mesuré par des techniques de spectrométrie à infrarouge permettant la quantification de la disparition des liaisons C=C.

Le DR est lié aux propriétés mécaniques et à la stabilité hydrique (41). Un polymère moins réticulé est plus sujet à une absorption hydrique et à une dissolution dans le milieu aqueux. Il peut être évalué indirectement par une analyse calorimétrique différentielle (DSC) qui détecte la température de transition vitreuse ( $T_g$ ). En effet, un DR élevé se traduit par une réduction de la mobilité des polymères et donc une augmentation du Tg.

Une analyse mécanique dynamique (DMA) permettra de déterminer des propriétés physiques en caractérisant la température de transition vitreuse Tg, le module visqueux  $\sigma$ , E<sup>\*</sup> le module d'élasticité complexe et permet d'obtenir le module de conservation E', le module de perte E'', le rapport de E'' sur E' donnant le coefficient d'amortissement tan  $\delta$  où  $\delta$  est l'angle phase correspondant au décalage entre les phases de contraintes et de

déformations (22;50). Le principe de cette analyse repose sur l'application de contraintes sinusoïdales à un matériau selon une fréquence donnée.

 $E''=E \sin(\delta)$   $E'=E \cos(\delta)$   $Tan\delta = \frac{\acute{e}nergie\_dissip\acute{e}e}{\acute{e}nergie\_stock\acute{e}e} = \frac{E''}{E'}$ 

# 2.2.4.4 Les paramètres influençant la polymérisation

Il existe des facteurs influençant la polymérisation : les facteurs intrinsèques, qui dépendent de la composition chimique et de la méthode de fabrication du composite, et les facteurs extrinsèques, dépendant des conditions de polymérisation.

Facteurs intrinsèques

#### Viscosité des monomères

La viscosité initiale est un paramètre important dans la cinétique de polymérisation et au final du DC des polymères diméthacrylates en affectant la mobilité et la réactivité des monomères.

La viscosité d'un monomère est influencée par sa taille, sa conformation tridimensionnelle et les interactions entre monomères. Ainsi le Bis-GMA présente une viscosité élevée (1200 Pa.s) en raison de sa grande taille (510,6 g.mol<sup>-1</sup>), de sa structure rigide due à ses deux cycles aromatiques et de ses liaisons H via ses groupes OH ; l'UDMA présente des liaisons H plus faibles entre ses groupes NH que celles entre les groupes OH du Bis-GMA. De plus, sa masse moléculaire plus faible (470 g.mol<sup>-1</sup>) lui confèrent une moindre viscosité (23,1 Pa.s), mais plus élevée que celle du TEGDMA (286,3 g.mol<sup>-1</sup>) (0,011 Pa.s) (30). Ainsi, le DC du pur Bis-GMA atteint 39%, celui de l'UDMA 69,6% et du TEGDMA 75,7% (30;31).

# Charges

Les charges diminuent le DC par une augmentation de la viscosité globale du composite et localement par une réduction de la mobilité des monomères autour des charges. Par ailleurs, les charges peuvent altérer la photopolymérisation en dispersant les photons superficiellement (41).

#### Initiateurs

Une concentration plus élevée en initiateurs permet un DC majoré. Pour une photopolymérisation, si la concentration en initiateur excède une valeur optimale, le DC va

diminuer suite à une absorption excessive de photons dans la zone superficielle irradiée et donc une diminution de la transmission des photons en profondeur (41).

Propriétés optiques (dans les cas de photopolymérisation)

Les propriétés optiques affectent la transmission des photons et par conséquent, influencent le DC et la profondeur de polymérisation (41). En ce sens, la transmission des photons sera minorée dans un composite opaque avec une teinte peu lumineuse et plus saturée, ce qui accroit le différentiel de degré de polymérisation entre la surface et en profondeur.

#### Facteurs extrinsèques

Les conditions de température et de pression influent sur la polymérisation. Une température plus élevée augmente la mobilité moléculaire, une pression plus élevée rapproche les molécules et les rend plus réactives.

Dans le cas d'une photopolymérisation, la source de photon influe sur la polymérisation par son spectre d'émission, le temps d'irradiation, la distance de l'irradiation et le protocole de polymérisation (41).

# 2.2.5 Propriétés physico-chimiques

#### 2.2.5.1 Propriétés thermiques

Le coefficient de dilatation thermique (CDT) d'un composite ayant une V<sub>f</sub> élevée (>60%) se situe entre  $25.10^{-6}$ /°C et  $35.10^{-6}$ /°C contre  $45.10^{-6}$ /°C et  $70.10^{-6}$ /°C pour un composite ayant une V<sub>f</sub> inférieure à 60% alors que l'émail présente un CDT de 16,96.10<sup>-6</sup>/°C et la dentine un CDT de 10,59 .10<sup>-6</sup>/°C (51).

Par ailleurs les résines composites possèdent une faible conductibilité thermique de l'ordre de (1,09 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>), alors qu'une restauration métallique comme l'amalgame est plus conductrice (83 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>), si bien que les variations thermiques seront moins transmises à la pulpe avec les composites (27).

En résumé les contraintes au niveau du joint liées aux différences de CDT sont à moduler avec le fait que les composites sont des isolants thermiques. En d'autres termes, les variations thermiques et donc les contraintes ne seront localisées que sur la partie superficielle de la restauration. Ces contraintes favoriseront des percolations au niveau des bords mais ne concerneront pas les structures dentaires.

#### 2.2.5.2 Absorption hydrique et solubilité

L'absorption d'eau par des résines méthacryliques est un phénomène d'une importance considérable car elle s'accompagne de changements de dimension et de comportement mécanique du matériau (52).Les molécules d'eau rentrant dans le réseau réticulé du polymère vont induire une détérioration des propriétés mécaniques. La solubilité est aussi une propriété importante car elle représente la masse de monomères éluables.

L'absorption de l'eau et solubilité dans l'eau sont déterminées selon les normes ISO 1567:1999. Selon cette spécification, l'absorption d'eau ne doit pas dépasser  $32 \ \mu g.mm^{-3}.cm^{-2}$  pour les matériaux thermopolymérisables ou chémopolymérisables. La perte de masse par unité de volume (matière soluble) ne devrait pas dépasser 1,6  $\mu g.mm^{-3}.cm^{-2}$  pour les matériaux thermopolymérisables et 8,0  $\mu g.mm^{-3}.cm^{-2}$  pour les chémopolymérisables.

#### 2.2.6 Inconvénients des composites

### 2.2.6.1 Rétraction de polymérisation

La rétraction de polymérisation des résines composites dentaires est un phénomène inhérent aux réactions de polymérisation. La rétraction volumique est due au remplacement des liaisons de Van der Waals entre les monomères par les liaisons covalentes des polymères plus courtes induisant un rapprochement moléculaire et une diminution de l'espace libre (26). Cette rétraction est de l'ordre de 1,5-5% en volume.(53) Elle dépend de la concentration des C=C des monomères, de la fraction volumique de charges du composite et du DC.

#### Stress au niveau de l'interface dent/composite

La rétraction de polymérisation est associée à des contraintes au niveau de l'interface entre les tissus dentaires et la restauration en composite et induit : des contraintes sur les structures dentaires environnantes avec des risques de fracture au niveau de l'émail et de la dentine (53;54) ; et des sollicitations au niveau du joint entre le matériau de restauration et les tissus dentaires avec pour conséquence une perte d'étanchéité induisant des sensibilités postopératoires, des décolorations marginales, des contaminations bactériennes et des caries secondaires.

#### Stress internes

Ce retrait de polymérisation crée des contraintes de contraction dans la restauration en résine composite induisant des stress internes dans le matériau (53). En effet lors de la polymérisation, on assiste en même temps à la mise en place d'un réseau de polymères réticulés et à la rétraction volumique. La déformation de ce réseau due à la rétraction produit donc des contraintes selon la loi de Hooke qui décrit une relation linéaire entre la déformation et les contraintes d'un solide élastique (53).

Par ailleurs, la différence entre le CDT du polymère et celui des charges est aussi source de stress au niveau de l'interface charges/polymère, notamment lors l'exothermie provenant de la réaction. Chaque particule de charge étant liée au polymère via le silane, les contraintes se situent donc sur toute la surface des particules (53). Par conséquent, l'interface charges/polymère représente une zone de faiblesse, par où se propagera une fracture, ce qui réduira la ténacité du matériau.

Enfin, la photopolymérisation est une source de stress internes en raison de la diminution de la transmission photonique en profondeur, ce qui induit un différentiel de DC et DR entre la partie superficielle et la partie profonde du composite.

# 2.2.6.2 Polymérisation incomplète

L'un des inconvénients majeurs de composites dentaires est lié à leur polymérisation incomplète. La photopolymérisation ne permet qu'un DC de 35% à 77% (41) compromettant les propriétés mécaniques et la biocompatibilité du composite.

La polymérisation incomplète des monomères limite les propriétés mécaniques des composites. Avec un module de rupture en flexion trois points allant de 40 à 130 MPa et une ténacité de 0,8-1,3 MPa.m<sup>1/2</sup> (55), les indications des composites dentaires actuels sont restreintes aux restaurations partielles. De plus, leur faible résistance à l'abrasion ne permet pas le maintien de la dimension verticale d'occlusion dans le cas de restaurations multiples à long terme. De même, l'usure des structures de la morphologie occlusale conduira à la perte du calage et de la stabilité occlusale. En résumé, les propriétés mécaniques limitées et la faible résistance à l'abrasion des composites pourraient selon certains auteurs être un facteur défavorable à la pérennité des restaurations fabriquées à partir de ce matériau.

La polymérisation incomplète favorise l'absorption aqueuse néfaste à la stabilité de la teinte et aux propriétés mécaniques.

Les composites présentent des effets biologiques directs et indirects. Les effets indirects proviennent des lésions dues à la pénétration bactérienne au niveau des pertes d'étanchéité à l'interface dent/composite faisant suite à la rétraction de polymérisation. Les effets directs correspondent au relargage des monomères et d'autres composants induisant des réactions cytotoxiques, allergiques et mutagéniques.

# Cytotoxocité

Les monomères mineurs vont induire des irritations aux niveaux des tissus mous, des lésions sur les mitochondries et des stress oxydatifs sur les fibroblastes gingivaux (8)

#### ➢ Allergie

Les études sur l'allergénicité des composites dentaires sont difficiles à réaliser car les fabricants ne révèlent pas la composition exacte de leurs matériaux. Toutefois, des tests sur modèle animal (souris) ont montré le potentiel allergique du Bis-GMA, du TEGDMA, du HEMA, de l'EGDMA (éthylène glycol dimethacrylate) et du MMA (méthyl methacrylate). Les résultats de ces études sont transposables à l'homme (33).

## Croissance bactérienne

Les monomères majeurs tels que le Bis-GMA ou l'UDMA n'ont pas ou très peu d'effets sur la croissance des bactéries cariogènes. Par contre, le TEGDMA et l'EGDMA stimulent la prolifération des bactéries cariogènes *Streptococcus mutans* et *Lactinobaccilus acidophilus* (56-58).

Mutagénicité

Le Bis-GMA n'est pas mutagène en tant que tel, mais il peut être dégradé par l'enzyme cholestérol estérase en bis-(2,3-dihydroxypropyl) éther (BADPE-4OH) qui induit des lésions chromosomiques avec la formation de micronoyaux. Le TEGDMA provoque des délétions de l'ADN(33).

#### 2.2.6.3 La quadrature du cercle ?

Les fabricants tentent d'améliorer les composites dentaires en modifiant la formulation des monomères et des photoinitiateurs. Des composites avec d'autres monomères comme le siloxane, l'oxirane ou le silorane sont développés dans le but d'atténuer la rétraction mais ils ne permettent pas une amélioration significative des propriétés mécaniques (59). De même, des systèmes de photoinitiations alternatifs à base de mono acyl phosphorine oxyde (MAPO), bio acyl phosphorine oxyde, possédant un meilleur rendement de production de radicaux supérieur à la camphoroquinone, permettent une majoration du DC, des propriétés mécaniques et une meilleure polymérisation en profondeur. Ces systèmes pourraient même améliorer la biocompatibilité car ils ne nécessitent pas d'amines tertiaires pour générer les radicaux libres. Cependant leur spectre d'absorption correspond moins aux lampes à photopolymériser sur le marché (41).

Améliorer les composites est une démarche complexe. En effet, lorsqu'un paramètre est modifié pour parfaire un aspect, il apparait des inconvénients parfois paradoxaux dans un autre aspect. On peut agir au niveau intrinsèque sur la formulation des monomères, les charges, et au niveau extrinsèque sur la polymérisation (Tableau 2) (Figure 28, Figure 29, Figure 30, Figure 31).

Paramètres	Effet recherchés	Effets secondaires	Contraintes techniques, physico- chimiques
Augmenter V <sub>f</sub> de charges	-Propriétés mécaniques↑↑↑ -Diminution V <sub>f</sub> résine => relargage ↓↓ et biocompatibilité↑↑↑ => rétraction↓↓, stress interne ↓↓, Propriétés mécaniques↑, biocompatibilité ↑	-Viscosité↑ =>DC↓=> Propriétés mécaniques↓, relargage ↑et biocompatibilité↓	-Limite d'incorporation des charges -Viscosité compatible avec la mise en œuvre
Améliorer la photo polymérisation	DC↑↑=> Propriétés mécaniques↑↑↑, relargage ↓↓↓et biocompatibilité↑↑↑	-Rétraction↑↑=>stress interne ↑↑, Propriétés mécaniques↓, biocompatibilité ↓ (composite direct)	-Puissance disponible des lampes -Température et pression ambiante
Monomères majeurs↑	<ul> <li>Relargage ↓↓et</li> <li>biocompatibilité↑↑</li> <li>Propriétés mécaniques↑↑</li> <li>Rétraction↓↓ =&gt;stress</li> <li>interne ↓↓, Propriétés</li> <li>mécaniques↑,</li> <li>biocompatibilité ↑</li> </ul>	-Viscosité↑ =>DC↓=> Propriétés mécaniques↓, relargage ↑et biocompatibilité↓	-Viscosité compatible avec la mise en œuvre
Monomères mineurs↑	-Viscosité↓ =>DC↑=> Propriétés mécaniques↑, relargage ↓et biocompatibilité↑	<ul> <li>Relargage ↑↑↑et</li> <li>biocompatibilité↓↓↓</li> <li>Rétraction↑↑=&gt;stress</li> <li>interne ↑↑, Propriétés</li> <li>mécaniques↓,</li> <li>biocompatibilité↓</li> <li>(indirect)</li> <li>-Propriétés</li> <li>mécaniques↓↓</li> </ul>	

Tableau 2: Variation des paramètres et effets sur les composites



Figure 28 : Effet d'une augmentation de la  $V_{\rm f}$  de charges



Figure 29 : Effet d'une majoration de la puissance et du temps d'irradiation



Figure 30 : Effet de l'augmentation de la quantité de monomères majeurs



Figure 31 : Effet de l'augmentation de la quantité de monomères mineurs

En résumé, développer des composites avec de meilleures propriétés mécaniques et une biocompatibilité améliorée semble insoluble par une approche classique à savoir la mise en œuvre manuelle puis polymérisation d'un matériau.

Grâce à la CFAO qui va « déplacer » la phase de polymérisation et de mise en forme (par usinage de blocs industriel) du composite en dehors de la cavité orale, il va être donc possible : d'appliquer une méthode de polymérisation beaucoup plus performante que la photopolymérisation et atteindre des résultats (propriétés mécaniques, DC, biocompatibilité) jamais obtenus en bouche avec du composite ; de changer la microstructure des charges ; de ne plus se soucier de la rétraction, ni de la viscosité du composite

# 2.3 Objectifs

L'objectif de ce travail a été l'obtention d'une nouvelle génération de composite dentaire sous forme de bloc destinée à la CFAO avec des propriétés mécaniques et de biocompatibilité améliorées. Pour cela, nous avons remédié aux insuffisances de la photopolymérisation classique par une polymérisation sous haute température et haute pression (300 MPa) qui a été effectuée dans un autoclave. Nous avons aussi modifié la formulation des monomères, la V<sub>f</sub> de charges et la microstructure des charges.

Le développement de ce matériau devra prendre en compte différents paramètres :

- Matière : charges inorganiques et monomères
- Matériel : autoclave, mixeur, four à céramique
- Méthode : polymérisation HT/HP, incorporation des charges (microstructure), nature du système de monomères
- ➢ Mise en œuvre: par CFAO\*
- Milieu : clinique, restauration des tissus dentaires\*

\*(La mise en œuvre et les essais clinques devront être effectués dans des études ultérieures)

# **3** Première étude : Blocs de résines composites par polymérisation sous haute température haute pression

• Publication internationale concernant ce chapitre

Nguyen JF<sup>a</sup>, Migonney V<sup>b</sup>, Ruse ND<sup>c</sup>, Sadoun M<sup>a</sup>. Resin composite blocks via high-pressure high-temperature polymerization. Dent Mater. 2012, 28 (5):529-34. <sup>a</sup> Unité de Recherches Biomatériaux Innovants et Interfaces (URB2I-EA4462), Faculté de chirurgie dentaire, Université Paris Descartes, Sorbonne Paris Cité, Paris, France <sup>b</sup> CNRS UMR- Université Paris 13. Laboratoire de Chimie, Structure et Propriétés de Biomatériaux et d'agents Thérapeutiques (CSPBAT).UFR SMBH, Bobigny, France, Institut Galilée, Villetaneuse, France

<sup>c</sup> Faculty of Dentistry, University of British Columbia, Vancouver, Canada

• Communication concernant ce chapitre :

Société Francophone des Biomatériaux Dentaires à Toulouse le 16 juin 2011 *« Nouveaux composites dentaires thermo-polymérisés sous haute pression pour la CFAO»* Communication orale

# 3.1 Introduction

Les progrès dans le domaine des sciences des matériaux, dans l'imagerie numérique et la CFAO ont donc conduit à un changement marquant dans la fabrication des restaurations dentaires (6;11;18), notamment grâce au développement de nouveaux matériaux pour la CFAO. Alors que les blocs céramiques restent le matériau de choix avec leurs propriétés mécaniques et optiques supérieures, les blocs composites sont de plus en plus plébiscités en raison de leur meilleur usinabilité et de la facilité de réintervention (6;11) et cela malgré leurs faibles propriétés mécaniques. Le Paradigm MZ100 (3M ESPE, St Paul, Minnesota, EU), basé sur le composite de restauration direct Z100, a été le premier bloc composite pour CFAO mis sur le marché. Augmenter les propriétés mécaniques des blocs composites permettrait d'espérer une amélioration des performances cliniques et d'élargir leurs indications.

La polymérisation sous haute pression est une approche pour améliorer les propriétés des polymères et des composites. Durant des années 1930, Conant et Tonberg (60) ont décrit une application de polymérisation sous haute pression de l'isoprène à 0,9-1,2 GPa. Fawcett et Gibson (61) ont montré à cette époque des réactions de polymérisation de composés organiques faite via un appareil sous haute pression. Plus récemment, du polyéthylène et polyméthyle méthacrylate (PMMA) de haute densité ont été synthétisés sous haute pression (62;63).

L'objectif de notre première étude a été de thermopolymériser sous haute pression quatre composites disponibles dans le commerce pour obtenir des blocs de résines composites destinés à la CFAO et d'étudier leurs propriétés physiques et mécaniques. L'hypothèse nulle testée est que les propriétés physiques et mécaniques des blocs composites obtenus par thermopolymérisation sous haute pression ne sont pas différentes de celles obtenues par photopolymérisation.

# 3.2 Matériel et méthodes

Nous avons sélectionné pour notre 1<sup>ère</sup> étude quatre résines composites dentaires disponibles dans le commerce, le Gradia (GC, Japon), le Vita VM LC (Vita Zahnfabrik, Allemagne), le Grandio (VOCO, Allemagne) et l'EsthetX (Dentsply, Allemagne). Les produits ont été fournis gracieusement par les fabricants. Le Tableau 3 résume les matériaux et protocoles utilisés pour la fabrication des échantillons. Le Gradia et le VITA VM LC sont des composites indirects photopolymérisables et sont indiqués pour les inlays, onlays, facettes et couronnes, tandis que Grandio et EsthetX sont des composites directs photopolymérisables.

Afin de reproduire les protocoles de polymérisation provenant des fabricants des composites indirects, la photopolymérisation initiale de tous les composites était suivie par une post-polymérisation de 30 min dans une chambre (PLC 4000, Schütz Dental, Allemagne). Cette procédure, notée « photopolymérisation » (PP) a pour but d'augmenter le degré de conversion et donc de maximiser les propriétés mécaniques et physiques de tous les matériaux.

# 3.2.1 Protocole de la polymérisation sous haute température haute pression

Une analyse calorimétrique différentielle (DSC 823, Mettler Toledo, Greifensee, Suisse) a permis de déterminer la température de thermo-polymérisation de la résine UDMA sans initiateur à pression atmosphérique (0,1 MPa) à 160-180°C. La température de polymérisation a été donc portée à 180°C. Environ 100 g de chaque matériau a été placé dans un tube en silicone flexible (25 mm de diamètre interne) et introduit dans un autoclave (fabriqué au laboratoire pour l'étude) (Figure 32) avec contrôle de pression et de température (LabVIEW version 8.2, National Instruments, USA). Un thermocouple a été placé à proximité de l'échantillon pour une surveillance précise et le contrôle de la température par feed-back. Dans un premier temps, la pression dans l'autoclave a été augmentée à 250 MPa à la vitesse de 1 MPa/sec à température ambiante. Dans un deuxième temps, la température a été augmentée à 180°C, de 70°C à 180°C à la vitesse de 2°C/min. L'échantillon a été maintenu à 250 MPa et 180° C pendant 60 min avant refroidissement lent et décharge de la pression.





Figure 32 : Autoclave artisanal du laboratoire URB2I-EA4462

Figure 33 : Bloc composite

Composite et fabricant	Matrice	Charges	Fraction des charges	Groupe	Paramètres de polymérisation	
Gradia (GC)	UDMA,	Charges en silice avec des	Poids:75%	GCL	Photopolymérisation	
	EDMA	polymères prépolymerisés		GCP	250 MPa + 180 °C pendant 1 h	
Grandio (VOCO)	BisGMA, TEGDMA, Urethane- BisGMA	Barium-alumino- borosilicate; silice	Poids :87%	VOL	Photopolymérisation	
			Volume:71.4%	VOP	250 MPa + 180 °C pendant 1 h	
EsthetX (Dentsply)	BisGMA, TEGDMA, bis-EMA	Barium-fluoro- aluminoboro- silicate; silice	Poids:73,3-77,5%	DEL	Photopolymérisation	
			Volume:60%	DEP	250 MPa + 180 °C pendant 1 h	
VitaVM LC	Non disponible	Non disponible		VIL	Photopolymérisation	
(VITAZahnfrabrik)			Poids :45-48%	VIP	250 MPa + 180 °C pendant 1 h	
Paradigm (3M ESPE)	BisGMA, TEGDMA	Céramique silanée	Volume:64,2 %	Р	Reçu sous forme de bloc CFAO	

Tableau 3: Matériaux et protocoles utilisés pour la 1<sup>ère</sup> étude

Tableau 4: Matériaux et protocoles utilisés pour la 1<sup>ère</sup> étude

# 3.2.2 Propriétés mécaniques et physiques

# 3.2.2.1 Module de rupture en flexion

Une partie des blocs en composite (Figure 33) obtenue par polymérisation sous haute température (180°C) et haute pression (250 MPa) (HT/HP) a été découpée avec une scie tronçonneuse Isomet (Buehler) sous irrigation en 25-30 barreaux rectangulaires [(2x2x20 mm)]. Les blocs de Paradigm ont été découpés de la même manière en 25 échantillons.

Les échantillons contrôles (n=30) ont été obtenus par photopolymérisation à partir d'un moule en acier inoxydable (2x2x20 mm). Les échantillons ont été irradiés trois fois (une fois sur le milieu et les extrémités de l'échantillon) pendant 40 s avec une lampe à photopolymériser LED (Radii, SDI, Victoria, Australie) délivrant une densité d'énergie de 897 mW/cm<sup>2</sup> (mesurée avec un radiomètre, Dentsply Caulk, Milford, USA). Après démoulage, les échantillons ont été post-polymérisés pendant 30 min dans une chambre (PLC 4000, Schütz Dental, Allemagne).

Chaque échantillon a été poli à la granulométrie de 4000 au papier de carbure de silicone sous irrigation avec une polisseuse circulaire et ses dimensions ont été mesurées avec un pied à coulisse digital (Mitutoyo Co., Kawasaki, Japan) avant le test.



Figure 34 : Test de flexion 3 points

Le module de rupture en flexion ( $\sigma_f$ ) a été déterminé par un test de flexion 3 points avec un écartement de 16 mm entre les appuis, à la vitesse de 1mm/min avec une machine de test universelle Lloyd LRX (Lloyd, UK) contrôlé par ordinateur via un logiciel (NexyGen<sup>®</sup>, Lloyd, UK) (Figure 34)

Le module de rupture en flexion a été calculé selon la formule :

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2hc^2}$$

Où F est la charge à la fracture, L la longueur de l'écartement, h la largeur de l'échantillon, c l'épaisseur de l'échantillon.

#### 3.2.2.2 Ténacité

Une partie des blocs de composites polymérisée sous HP/HT a été découpée avec une tronçonneuse Isomet (Buehler) sous irrigation d'eau en 8 barres rectangulaires [(8x8x15) mm], lesquelles ont ensuite été meulées sous irrigation d'eau au papier carbure de silicium à la granulométrie de 800 pour obtenir des prismes équilatéraux de dimension 6x6x6x12 mm (Figure 35). Les huit prismes de Paradigm ont été obtenus de la même manière et les huit prismes contrôles par photopolymérisation (PP) des résines composites à partir d'un moule de téflon pendant 40 s avec la lampe LED (Radii, SDI, Victoria, Australie) suivi d'une postpolymérisation pendant 30 min dans une chambre à polymériser après démoulage.

La ténacité ( $K_{IC}$ ) a été déterminée avec la méthode du notchless triangular prism (NTP). Les prismes ont été fixés dans une moitié du porte-échantillon et un bistouri a été utilisé pour créer une petite entaille (<0,1 mm de profondeur) le long du bord de chargement avant de fixer la seconde moitié du porte-échantillon. Les échantillons ont été chargés en traction avec une machine de test mécanique universelle (Instron model 4301, Instron Canada Inc.) contrôlée par ordinateur (Bluehill, Instron), à la vitesse de 0,01mm/min jusqu'à ce que l'arrêt de la propagation de la fissure ou fracture de l'échantillon (Figure 36). La charge maximale, enregistrée avant l'arrêt de la fissure, a été utilisée pour calculer  $K_{IC}$  en MPa·m<sup>1/2</sup> en utilisant l'équation suivante proposée par Barker (64) et adoptée par le standard E1304 de l'ASTM :

$$K_{IC} = \frac{Y_{\min}^* P_{\max}}{DW^{1/2}}$$

où  $Y_{\min}^*$  est la dimension minimale du coefficient d'intensité de contrainte, estimée à 28 pour les échantillons de NTP. *D* le diamètre du porte-échantillon (12mm) et *W* la longueur du porte-échantillon (10,4mm) (65).



Figure 35 : Prisme



Figure 36 : Test NTP

# 3.2.2.3 Microdureté

Les échantillons de composites ont été métallisés avec une fine couche d'or (~ 10 nm), dans un métaliseur (SC500, Bio Rad, UK) dans le but d'améliorer la lecture. La microdureté a été mesurée par un microduremètre (MH3, Metkon, Bursa Turquie), avec une charge de 10 N pendant 20 sec. Trente mesures sur cinq échantillons ont été effectuées pour chaque matériau.

# 3.2.2.4 Masse volumique

Des échantillons de  $K_{IC}$  fracturés ont été utilisés pour déterminer la masse volumique selon le principe de la poussée d'Archimède en utilisant une balance XS205 (Mettler Toledo, Greifensee, Suisse). Ils ont été pesés à l'air et dans de l'eau dé-ionisée, la masse volumique a été calculée selon la formule suivante :

$$\rho = \frac{A(\rho_w - \rho_a)}{A - B} + \rho_a$$

où  $\rho$  est la masse volumique de l'échantillon, *A* la masse de l'échantillon à l'air, *B* la masse de l'échantillon dans l'eau dé-ionisée,  $\rho_w$  la masse volumique de l'eau dé-ionisée déterminée à partir de la mesure de la température de l'eau, et  $\rho_a$  la masse volumique de l'air (0,0012 g/cm<sup>3</sup>).

#### 3.2.2.5 Fractographie

Des échantillons fracturés provenant des tests NTP des composites polymérisés sous HT/HP, de Paradigm, et des composites contrôles PP ont été métallisés avec une fine couche d'or (SC500, Bio-Rad, UK). La morphologie de la surface a été analysée au microscope électronique à balayage (MEB) (JSM-6400, JEOL Ltd., Tokyo, Japon) à bas (x250) et haut agrandissement (x 1500) (Figure 42).

#### **3.2.3** Analyse statistique

Comme le but principal de cette première étude a été d'évaluer l'effet de la polymérisation sous HT/HP sur les propriétés physiques et mécaniques et non de comparer des matériaux entre eux, les résultats des tests mécaniques et physiques pour chaque matériau ont été analysés par des tests t, effectués à un niveau de signification de 0,05. Les résultats obtenus pour le Paradigm ont été seulement utilisés comme référence et n'ont pas été inclus dans l'analyse statistique. Les modules de Weibull ont été calculés à partir de la distribution des valeurs sur la résistance à la flexion et ont été obtenus en utilisant l'option de statistique Weibull dans Excel ® (Microsoft, USA). La description de la distribution de Weibull est donnée par

$$P_f = 1 - e^{-(\sigma/\sigma 0)^n}$$

où P<sub>f</sub> est la probabilité de fracture définie par la relation

$$P_f = \frac{\kappa}{N+1}$$

où K est le rang de la valeur du module de rupture en flexion 3 points, du plus petit au plus grand, N désigne le nombre total de spécimens dans l'échantillon, m est le paramètre de forme (Weibull module), et 0 est le paramètre d'échelle ou de résistance caractéristique 63,21% (66;67).

# 3.3 Résultats

Les résultats des propriétés physiques et mécaniques et l'analyse statistique sont résumés dans le Tableau 5 et les Figure 37, Figure 38, Figure 39et Figure 40. La Figure 41 présente les nuages de Weibull des résultats du module de rupture en flexion 3 points ( $\sigma_f$ ).Les résultats ont montré que la polymérisation sous HT/HP aboutit à une augmentation significative (p <0,05) du  $\sigma_f$ , la dureté et la masse volumique pour tous les composites étudiés (Tableau 3) en comparaison avec leurs homologues PP. Même si la ténacité de tous les matériaux polymérisés sous HT/HP a été augmentée, celle-ci a été significative (p <0,05) seulement pour le Gradia et l'EsthetX. Le module de Weibull des composites polymérisés sous HT/HP était également plus élevé que celui de leurs homologues PP. Les résultats pour  $\sigma_f$ , avec leurs modules de Weibull associés, et K<sub>IC</sub> des composites polymérisés sous HT/HP ont été supérieurs que ceux du Paradigm, un bloc composite destiné à la CFAO disponible dans le commerce.

Au microscope électronique à balayage (MEB) (Figure 42), nous pouvons constater que la polymérisation sous HT/HP permet une réduction de taille et du nombre de défauts, ainsi qu'une diminution des ruptures interfaciales, dénotant une meilleure liaison entre les charges et la résine.

Groupe Propriétés	GCL	GCP	Augmentation (%)	VOL	VOP	Augmentation (%)	DEL	DEP	Augmentation (%)	VIL	VIP	Augmentation (%)
σ <sub>f</sub> (en MPa)	84,97 ± 12,61	160,73 ± 15,99	46,87*	121,20 ± 12,29	192,36 ± 9,46	36,46*	111,92 ±17,3	171,84 ± 21,47	34,88*	84,9 ± 14,72	140,85 ± 11,92	65,88*
$\begin{matrix} K_{\rm IC} \\ (en \\ MPa \cdot m^{1/2}) \end{matrix}$	$\begin{array}{c} 0,85 \pm \\ 0,08 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1,58 \pm \\ 0,18 \end{array}$	47,84*	1,03 ± 0,11	1,17 ± 0,21	12,13	1,26 ± 0,21	$\begin{array}{c} 1,52 \pm \\ 0,10 \end{array}$	17,09	$0,97 \pm 0,15$	$0,99 \pm 0,17$	2,06
Dureté (en HVN)	33,01 ± 5,11	53,78 ± 2,26	38,66*	85,66± 5,65	110,02 ± 4,31	22,09*	$\begin{array}{r} 38,95 \pm \\ 3,48 \end{array}$	79,64 ± 2,52	51*	20,01 ± 1,98	40,73 ± 3,16	105*
$ \begin{array}{c} \rho \\ (en g/cm^3) \end{array} $	1,6250 ± 0,0023	1,6337 ± 0,0018	0,53*	2,1795 ± 0,0017	2,1868 ± 0,0012	0,34*	2,0754 ± 0,0038	2,1008 ± 0,0068	1,21*	1,5044 ± 0,0012	1,5087 ± 0,0010	0,28*
Module de Weibull	7,04	10,34		11,42	22,39		5,62	8,87		4,66	13,88	

Tableau 5 : Propriétés mécaniques des composites photopolymérisés et polymérisés sous HT/HP (moyenne ± écart type)



Figure 37 : Module de rupture en flexion 3 points pour la 1<sup>ère</sup> étude



Figure 38 : Dureté (HVN) de la 1<sup>ère</sup> étude



Figure 39 : Masse volumique de la 1<sup>ère</sup> étude



Figure 40 : Ténacité de la 1<sup>ère</sup> étude



Figure 41: Représentation graphique de la distribution de Weibull de la 1<sup>ère</sup> étude



A EsthetX photo (x250)



A' EsthetX photo (x1500)



A' EsthetX pression (x250)



A' EsthetX pression (x1500)



B Grandio photo (x250)



B Grandio photo (x1500)



B' Grandio pression (x250)



B' Grandio pression (x1500)



C Gradia photo (x250)



C Gradia photo (x1500)



C' Gradia pression (x250)



C' Gradia pression (x1500)



D Vita VM photo (x250)



D' Vita VM photo (x1500)





E' Paradigm MZ100 (x1500)



# 3.4 Discussion

La haute pression induit de nombreux effets sur la polymérisation, ainsi Kwiatkowski (68) a montré que la polymérisation sous haute pression permet l'obtention de polymères avec un poids moléculaire plus élevé notamment par une majoration du taux de propagation et une diminution du taux de terminaison lors de la réaction de polymérisation.

En effet, la haute pression permet une diminution des distances intermoléculaires et une réduction du volume libre du mélange de monomères (69), rendant ainsi les molécules plus réactives. Toutefois, avec l'augmentation de la pression, la mobilité des monomères tend à se réduire et à se limiter à de faibles translations (69), ce qui suggère que la cinétique de polymérisation est plus lente lorsque la pression augmente. D'ailleurs Kaminski (70) a montré qu'une polymérisation sous pression de 1 GPa de tétraéthylene glycol diméthacrylate (TEGDMA) sans catalyseur avait un taux de réticulation de 12% après 96h. Ainsi avec une pression de l'ordre du GPa, les monomères perdaient leur mobilité nécessaire à la réaction de polymérisation, ce qui induisait une solidification et donc la formation de cristaux de monomères (71). Le matériau obtenu aurait donc eu de faibles propriétés mécaniques. C'est pourquoi nous avons décidé de combiner une température élevée (180°) et une relativement haute pression (250 MPa), conditions qui pourraient être utilisées dans des applications industrielles à grande échelle.

Les résultats obtenus dans cette étude (Tableau 5) ont montré une augmentation significative de la masse volumique de tous les matériaux étudiés. En considérant que le pourcentage en volume de la matrice soit compris entre 30 et 40%, une augmentation globale de la masse volumique de 0,29 à 1,22% est assez importante.

L'augmentation de la masse volumique de la matrice est liée à une réduction du nombre et de la taille des défauts en raison du compactage isostatique du mélange, comme indiqué dans la caractérisation des échantillons fracturés au MEB (Figure 42). La réduction du nombre et la taille des défauts conduit à une amélioration des propriétés mécaniques (72;73), un fait clairement identifié dans les résultats de cette étude. Le  $\sigma_f$  des composites HP/HT a significativement (p <0,05) augmenté [par (53-89)%] par rapport à ceux de leurs homologues PP, il en était de même pour la dureté [par (28-104)%] et la ténacité [par (2-85)%] (Tableau 5).

Des études précédentes ont indiqué que la hausse du poids moléculaire des polymères a été obtenue grâce à une polymérisation sous haute pression avec notamment l'amélioration de la vitesse de propagation et la réduction du taux de terminaison (68). Par conséquent, le degré de réticulation majoré obtenu dans le cadre du protocole de polymérisation sélectionné a pu contribuer à augmenter les propriétés mécaniques.

On pourrait aussi émettre l'hypothèse que la polymérisation HT/HP induirait une diminution de la contraction de polymérisation en permettant un rapprochement spatial des monomères. En outre, la polymérisation sous haute pression pourrait également entraîner une polymérisation plus homogène, car s'effectuant dans la masse, contrairement à la photopolymérisation, où la réaction est initiée de façon différentielle à travers la masse du composite en fonction de la distance de la source de lumière. Ceci pourrait, par conséquent, entraîner une diminution des stress internes qui sont associés aux réactions de polymérisation (53). Enfin, la comparaison de modules de Weibull révèle que les matériaux polymérisés sous HP/HT sont plus homogènes que leurs homologues PP

# 3.5 Conclusion de la première étude

Les résultats de cette première étude suggèrent que la thermo-polymérisation sous haute pression pourrait introduire une nouvelle classe de résines composites dentaires, avec des propriétés mécaniques supérieures, propice à la CFAO et pourrait aussi ouvrir tout un champ nouveau de recherche.

# 4 Deuxième étude : Blocs de résines composites expérimentaux à base d'uréthane diméthacrylate polymérisés sous haute température et haute pression

• Publication internationale concernant ce chapitre

Nguyen JF<sup>a</sup>, Migonney V<sup>b</sup>, Ruse ND<sup>c</sup>, Sadoun M<sup>a</sup>. Properties of experimental urethane dimethacrylate-based dental resin composite blocks obtained via thermo-polymerization under high pressure. Dent Mater, 2013;29(5):535-41.

 <sup>a</sup> Unité de Recherches Biomatériaux Innovants et Interfaces (URB2I-EA4462), Faculté de chirurgie dentaire, Université Paris Descartes, Sorbonne Paris Cité, Paris, France
 <sup>b</sup> CNRS UMR- Université Paris 13. Laboratoire de Chimie, Structure et Propriétés de Biomatériaux et d'agents Thérapeutiques (CSPBAT).UFR SMBH, Bobigny, France, Institut Galilée, Villetaneuse, France
 <sup>c</sup> Faculty of Dentistry, University of British Columbia, Vancouver, Canada

• Communications concernant ce chapitre :

- CNEPO 2012 à Toulouse le 6 septembre 2012 « *Nouveaux blocs composites dentaires destinés à la CFAO* » Poster

- CED-IADR 2012 à Helsinki le 12 septembre 2012 « Mechanical properties of composites polymerized at high temperature, high pressure» Communication orale Abstract S0033

• Distinction concernant ce chapitre :

Lauréat 1<sup>er</sup> prix «recherche» poster CNEPO Toulouse 2012 « *Nouveaux blocs composites dentaires destinés à la CFAO* »

# 4.1 Introduction

La première étude a démontré qu'une polymérisation sous HT/HP majorait significativement les propriétés mécaniques des composites dentaires. Toujours dans l'optique de l'amélioration des propriétés mécaniques du composite, il serait intéressant d'analyser l'influence des charges et de la nature chimique de la matrice.

Les charges permettent au composite une augmentation des propriétés mécaniques, une diminution du retrait à la polymérisation, une compensation du coefficient de dilatation thermique. Ainsi la fraction volumique des charges minérales influe sur les propriétés mécaniques du composite (21;74-76) et aussi sur les stress induits par la polymérisation (77).

Par ailleurs, la plupart des composites dentaires commerciaux ont pour monomères le Bis-GMA, l'UDMA et le TEGDMA, ce dernier ayant pour rôle fluidifier le composite et de rendre la manipulation plus aisée.

L'UDMA présente un poids moléculaire plus élevé et une concentration moindre de doubles liaisons C=C si bien qu'il induit moins de rétraction de polymérisation que le TEGDMA. Ainsi remplacer le TEGDMA par l'UDMA permettrait de diminuer les stress induits par la polymérisation (77).

De plus, une matrice organique avec une proportion en UDMA plus élevée permettrait une amélioration des propriétés mécaniques (78) et de la biocompatibilité (10;79;80).

Il existe actuellement une préoccupation (même si elle n'est pas justifiée (81;82) concernant les matériaux provenant du bisphénol A (4,4'-isopropylidinediphenol) encourageant à limiter le Bis-GMA dans la formulation des composites dentaires (81). Ainsi, l'UDMA, un monomère avec une viscosité inférieure à celle du Bis-GMA et une masse moléculaire relativement élevée (MM=470 g.mol<sup>-1</sup>) et le TEGDMA sont utilisés dans des résines composites (81;83;84).

L'objectif de cette deuxième étude a été d'utiliser la polymérisation sous HT/HP pour produire des blocs composites à base d'UDMA/TEGDMA destinés à la CFAO et de comparer leurs propriétés physiques/mécaniques à ceux d'un bloc composite pour CFAO disponible dans le commerce. Les hypothèses nulles testées ont été : 1/ il n'y a pas de différence entre les propriétés physiques/mécaniques des blocs composites expérimentaux à base d'UDMA/TEGDMA obtenus par polymérisation sous HT/HP et celles d'un bloc composite pour CFAO disponible dans la commerce ; 2/ la fraction volumique de charges (V<sub>f</sub>)
n'influence pas les propriétés physiques/mécaniques des blocs composites expérimentaux à base d'UDMA/TEGDMA obtenus par polymérisation sous HT/HP.

### 4.2 Matériel et méthodes

#### 4.2.1 Synthèse des matériaux

Quatre blocs composites expérimentaux à base d'UDMA ont été fabriqués au laboratoire et polymérisés sous HT/HP. Par ailleurs, un bloc composite expérimental fabriqué à partir du composite Z100 (3M, ESPE, St Paul, Minnesota, EU) disponible dans le commerce, polymérisé sous les mêmes conditions de HT/HP et un bloc composite pour CFAO disponible dans le commerce, le Paradigm MZ100 (3M, ESPE, St Paul, Minnesota, EU) ont été sélectionnés comme contrôle pour notre 2<sup>e</sup> étude. Le Tableau 6 résume les matériaux, leur composition et le protocole utilisé pour la fabrication des échantillons.

Les composites expérimentaux ont été synthétisés à partir du mélange de charges en verre silanés de Barium alumino borosilicate (Dental Flass 101-S EEG1, Esschem Europe, Seaham, Allemagne), avec 25% en poids de particules de granulométrie moyenne de 0,7  $\mu$ m et de 75% en poids de particules de granulométrie moyenne de 3 $\mu$ m et l'ensemble ayant une V<sub>f</sub> allant de 55% à 65%. La matrice organique a été soit de l'UDMA (Esschem Europe, Seaham, Allemagne) seul soit un mélange de 2/3 UDMA 1/3 TEGDMA en poids (Sigma Aldrich, St Louis, EU). L'incorporation des charges dans le monomères a été réalisé dans un planetary mixer (Thinky ARE-250, Thinky corporation, Tokyo, Japan).

Le bloc composite expérimental basé sur de l'UDMA seul a une  $V_f$  de 60% et ceux basés sur de l'UDMA/TEGDMA une  $V_f$  de 55%, 60% et 65%. Aucun stabilisant ni initiateur chimique n'a été ajouté.

Composite and fabricant	Matrice <sup>b</sup>	Charges	V <sub>f</sub> Groupe		Paramètres de polymérisation
expérimental	2/3 UDMA. 1/3 TEGDMA	BaO SiO <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.7µm and 3µm	55%	E55	HP/HT
expérimental 2/3 UDMA. 1/3 TEGDMA		BaO SiO <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.7μm and 3μm	60%	E60	HP/HT
expérimental	2/3 UDMA. 1/3 TEGDMA	BaO SiO <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.7μm and 3μm	65%	E65	HP/HT
expérimental 100% UDMA		BaO SiO <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $0.7\mu m$ and $3\mu m$	60%	E60U HP/HT	
Z100 (3M ESPE)	Bis-GMA TEGDMA	ZrO2 SiO2 0.6 μm	64,2%	Z100	HP/HT
Paradigm MZ100 (3M ESPE)	Bis-GMA TEGDMA	ZrO2 SiO2 0.6 μm	64,2%	Р	Reçu sous forme de bloc CFAO

Tableau 6 : Matériaux et protocoles utilisés pour la 2<sup>e</sup> étude <sup>a</sup>

<sup>a</sup> La composition de la matrice organique et la teneur en charges de P et Z a été obtenue à partir des données du fabricant.

<sup>b</sup> BisGMA est le bisphénol A glycol-diméthacrylate; TEGDMA est le triéthylèneglycol diméthacrylate; UDMA est l'uréthane diméthacrylate (CAS: 72869-86-4)

### 4.2.2 Thermopolymerisation sous haute pression

La polymérisation sous HT/HP a été réalisée selon le même protocole que la première étude et est décrite dans la partie 2.2.1 à la différence que la pression et la température ont été portées à 300 MPa et 200°C.

#### 4.2.3 Propriétés mécaniques et physiques

Les propriétés mécaniques étudiées ont été le module de rupture en flexion trois points, la microdureté vickers et la ténacité, ainsi que la fractographie au MEB selon les mêmes méthodologies que pour la première étude et sont décrites dans la partie 3.2

#### 4.2.4 Analyse statistique

Les résultats ont été comparés avec un test statistique ANOVA à un facteur suivi d'un test à postériori de Scheffe effectués tous au seuil de 0,05.

#### 4.3 Résultats

Les résultats des propriétés physiques et mécaniques et l'analyse statistique sont résumés dans le Tableau 7, Figure 43, Figure 44 et Figure 45. Les statistiques de Weibull sont présentées sur le graphique de la Figure 46.

Les résultats montrent que les  $\sigma_f$ ,  $K_{IC}$ ,  $\sigma_{63,21\%}$  et le module de Weibull des composites expérimentaux à base d'UDMA et polymérisés sous HT/HP (groupes E55, E60, E65, E60U) sont supérieurs à ceux du Paradigm MZ100 (groupe P). Pour la microdureté Vickers, seul le bloc composite expérimental avec une V<sub>f</sub> de 65% possède une dureté proche de celle des matériaux disponibles dans le commerce (Z100 et P). Les propriétés physiques/mécaniques des blocs composites expérimentaux sont supérieures ou similaires à celles des blocs polymérisés sous HT/HP de Z100 basé, sur du Bis-GMA. Ces résultats permettent de rejeter la 1<sup>ère</sup> hypothèse nulle.

Concernant les blocs composites ayant pour matrice l'UDMA-TEGDMA (E55, E60 et E65), l'accroissement de la V<sub>f</sub> de 55% à 65% conduit à une augmentation de la microdureté mais une diminution de  $\sigma_f$  et de  $\sigma_{63,21\%}$  (la 2<sup>e</sup> hypothèse est donc rejetée). A l'exception de la microdureté, les propriétés des blocs composites expérimentaux avec l'UDMA seul (E60) sont similaires ou supérieures à celles des blocs composites expérimentaux avec l'UDMA-TEGDMA. En outre, les résultats montrent que les propriétés des blocs composites polymérisés sous HT/HP basés sur le Z100 sont supérieures, à l'exception de K<sub>IC</sub> qui est plus

élevé sans être statistiquement significatif, à celles des blocs de Paradigm MZ100 qui pourtant ont la même composition chimique que le Z100.

La Figure 47 montre les fractographies au MEB à l'agrandissement x1500 des échantillons issus des tests de NTP. La zone de rupture se situe au niveau de la matrice résineuse pour les blocs composites expérimentaux, avec des ruptures interfaciales charges/matrice et plus de porosités dans le cas de E65. Les fractographies des groupes Z100 et P ont une apparence proche avec de nombreuses porosités et fractures interfaciales charges/matrice.

Groupe <sup>b</sup> Propriétés	E55	E60	E65	E60U	Z100	Р
$\sigma_{\rm f}$ (en MPa)	231,9±26,9 <sup>ab</sup>	230,5±18,5 <sup>ab</sup>	213,7±28,5 <sup>bc</sup>	235,3±17,8 <sup>a</sup>	201,1±29 <sup>c</sup>	$138,2 \pm 24,3^{d}$
Microdureté (en HVN)	80,2±4,2 <sup>d</sup>	83,4±4,4 <sup>d</sup>	111,2±7,7 <sup>b</sup>	92,1±3,7 °	144±4,8 <sup>a</sup>	$114,8 \pm 4,3^{b}$
$\begin{matrix} K_{\rm IC} \\ (en \\ MPa \cdot m^{1/2}) \end{matrix}$	1,5±0,33 <sup>ab</sup>	2,06±0,45 <sup>a</sup>	1,88±0,41 <sup>a</sup>	1,71±0,26 <sup>a</sup>	0,99±0,21 <sup>b</sup>	$0,78 \pm 0,21$ <sup>b</sup>
Module de Weibull	7,8	13,6	8,2	14,5	8,1	5,3
σ <sub>63,21%</sub> <sup>c</sup> (en MPa)	246,6	249	226,3	243,5	213,4	149,3

Tableau 7 : Résultats (Moyenne ± écart type) des propriétés mécaniques et analyse statistique<sup>a</sup> Les groupes avec la même lettre ne sont pas statistiquement différents les uns des autres au seuil a=0,05<sup>b</sup> E 55- Composite experimental HP/HT 2/3 UDMA 1/3 TEGDMA 55% V<sub>f</sub>; E60 - Composite experimentalHP/HT 2/3 UDMA 1/3 TEGDMA 60% V<sub>f</sub>; E65 Composite experimental HP/HT 2/3 UDMA 1/3 TEGDMA 60% V<sub>f</sub>; E60U - Composite experimental HP/HT 100% UDMA 60% V<sub>f</sub>; Z100- Z100 HP/HT; P- ParadigmMZ100

<sup>c</sup> Weibull résistance caractéristique.



Figure 43 : Module de rupture en flexion 3 points de la 2<sup>e</sup> étude



Figure 44 : Dureté HVN de la 2<sup>e</sup> étude



Figure 45 : Ténacité de la 2<sup>e</sup> étude



Figure 46 : Représentation graphique de la distribution de Weibull de la 2<sup>e</sup> étude



A (x250) groupe E55



A (x 1500) groupe E55



B (x250) groupe E60



B (x 1500) groupe E60



C (x250) groupe E65



C (x 1500) groupe E65



Figure 47 : Fractographie au MEB des échantillons de la 2<sup>e</sup> étude : A E55, B E60, C E65, D E60U

#### 4.4 Discussion

Depuis les travaux de Bowen (29;85), la chimie des monomères des composites dentaires a connu de nombreuses évolutions (4;32;37;81;83). Ces évolutions ont surtout concerné les composites directs. Cependant l'essor et l'expansion rapide des technologies de CFAO ont permis le développement des matériaux de restauration sous forme de blocs. La première étude a décrit une nouvelle méthode de production de blocs composites en polymérisant sous HT/HP des composites directs et indirects disponibles dans le commerce. Ces blocs ont bénéficié d'une amélioration significative des propriétés mécaniques par rapport à leurs homologues photopolymérisés (55). Cette deuxième étude a pour objectif de produire et caractériser des blocs composites polymérisés sous HT/HP destinés à la CFAO à partir d'un composite synthétisé au laboratoire et non à partir de composites du commerce. Cette approche permet de choisir et déterminer la nature chimique, la distribution granulométrique, la V<sub>f</sub> des charges et la nature chimique des monomères. Ainsi les charges du composite expérimental sont typiques des composites hybrides et les monomères choisis sont à base d'UDMA pour éviter la controverse liée au Bis-GMA et pour améliorer les propriétés physiques/mécaniques (30;57;78;84;86).

Parmi les composites expérimentaux, trois ont leur système monomère « dilué » avec du TEGDMA avec une proportion de 2/3 UDMA et 1/3 TEGDMA en poids. Les charges de ces composites sont incorporées avec une  $V_f$  de 55%, 60% et 65% afin de préciser l'influence de

 $V_f$  sur les propriétés physiques/mécaniques dans les conditions de la polymérisation sous HP/HT. Les résultats obtenus montrent que les propriétés physiques/mécaniques des trois groupes (E55, E60, E65) ne sont pas différentes, à l'exception de la microdureté où la plus grande valeur était obtenue avec le composite avec la  $V_f$  la plus élevée (E65). Par ailleurs, la diminution du module de Weibull et la présence de porosités en plus grand nombre et volume (Figure 47) au-delà d'une  $V_f$  60% témoignent de la difficulté d'incorporation des charges au-delà d'une certaine limite de  $V_f$  dans les conditions expérimentales de cette étude.

Avec le quatrième groupe (E60U), on a étudié la possibilité de produire un composite hautement chargé avec pour monomère seulement de l'UDMA. Les résultats montrent que les propriétés d'E60U sont similaires ou supérieures à celles des blocs composites expérimentaux avec pour monomère un mélange d'UDMA-TEGDMA. L'utilisation de TEGDMA et le relargage de ses monomères libres résiduels peuvent être évités dans ces blocs composites polymérisés sous HT/HP. La perspective de produire des blocs composites basés sur des homopolymères, sans additifs serait très attrayante du point de vue de la biocompatibilité et de la stabilité à long terme.

Le choix des matériaux de contrôle était guidé par la volonté de comparer les propriétés de blocs composites expérimentaux à base d'UDMA à celles de blocs composites obtenus à partir d'un matériau disponible dans le commerce à base de Bis-GMA (Z100) et de la version commerciale du Z100 sous forme de bloc (Paradigm MZ100). D'après les résultats, les blocs composites expérimentaux à base d'UDMA polymérisés sous HT/HP ont des propriétés similaires, voire supérieures à celles des blocs à base de Bis-GMA polymérisés sous HT/HP. De plus, les propriétés de tous les blocs polymérisés sous HT/HP (y compris ceux avec le Z100) sont supérieures au Paradigm MZ100. Il est à noter que les résultats obtenus pour le Paradigm MZ100 sont analogues à ceux reportés dans d'autres études (55;87).

Les travaux sur la polymérisation sous haute pression remontent aux années 1930 (60;61), les mécanismes des réactions, les structures et propriétés des polymères obtenus sous haute pression ne sont pas encore entièrement maîtrisés. Des études plus récentes ont décrit le mécanisme de polymérisation impliquant des diméthacrylates comme un processus chimique contrôlé aboutissant à un réseau de polymères hétérogènes (43-45). Ces mécanismes se traduisent par des réactions de cyclisation conduisant à la formation de structures compactes, les microgels. D'autres réactions se produisent durant la période de pré et post gélification au niveau des liaisons insaturées à la surface des microgels (43-47;88-90). La microscopie à force atomique (AFM) permet la visualisation de la microstructure des réseaux. L'examen des fractographies à l'AFM des réseaux de diméthacrylates confirme la présence des microgels

hautement réticulés dans une matrice moins réticulée (43;44), avec des images proches de celles des fractographies au MEB de cette deuxième étude (Figure 47). Avec les conditions de HT/HP de cette étude, le mécanisme de polymérisation pourrait se dérouler d'une manière différente. L'activation et le contrôle des réactions de polymérisation des acrylates et diméthacrylates à une pression supérieure à 1GPa ont été détaillés récemment (69;70;91) : une telle pression (l GPa) a eu pour conséquence une réduction des mouvements browniens, autrement dit de la mobilité des monomères, et donc une diminution du degré de conversion à 12% (70;91). Par contre, une augmentation de la température ambiante à 120°C a conduit une amélioration du degré de conversion à 65%. Les auteurs ont souligné l'attractivité de la polymérisation induite par la haute pression qui ne nécessite pas d'additifs et qui autoriserait des polymères « purs ». Dans les conditions de la 2<sup>e</sup> étude (300 MPa et 200°C) la structure finale de la matrice pourrait être complètement différente. D'autres études sur la matrice de polymère devraient être menées pour mieux comprendre les effets de la HT/HP, suivie par des études sur le relargage des monomères.

### 4.5 Conclusion de la deuxième étude

Les résultats de cette étude montrent que :

- la polymérisation sous HT/HP d'une résine composite fortement chargée, à base d'UDMA pure, sans additif permet d'obtenir des blocs composites pour CFAO avec des propriétés mécaniques supérieures
- malgré la polymérisation HT/HP, l'incorporation des charges n'a pas pu être améliorée. Dans les conditions de malaxage de cette étude, il existe une limite de la V<sub>f</sub> à 60% au-delà de laquelle les propriétés mécaniques tendent à diminuer.

# 5 Troisième étude : Blocs composites via un réseau vitrocéramique infiltré polymérisé sous haute température haute pression

• Publication internationale concernant ce chapitre Nguyen JF<sup>a</sup>, Ruse ND<sup>b</sup>, Phan AC<sup>a</sup>, Sadoun M<sup>a</sup>. High-temperature-pressure Polymerized Resin-infiltrated Ceramic Networks. J Dent Res, 2014; 93(1):62-7

 <sup>a</sup> Unité de Recherches Biomatériaux Innovants et Interfaces (URB2I-EA4462), Faculté de chirurgie dentaire, Université Paris Descartes, Sorbonne Paris Cité, Paris, France
<sup>b</sup> Faculty of Dentistry, University of British Columbia, Vancouver, Canada

• Communications concernant ce chapitre :

- IADR 91<sup>st</sup> General Session 2013 à Seattle le 22 mars 2013 « *High temperature high pressure polymerized resin infiltred glass-ceramic networks* » Communication orale Abstract 1563

- CNEPO 2013 à Strasbourg le 7 septembre 2013 « Bloc composite pour CFAO via un réseau vitrocéramique infiltré polymérisé sous haute température haute pression » Poster

• Distinctions concernant ce chapitre :

Lauréat du Heraeus Travel Award IADR 91<sup>st</sup> General Session Seattle 2013 «High-temperature high-pressure polymerized resin-infiltrated glass-ceramic networks»

- Lauréat 1<sup>er</sup> prix «recherche» poster CNEPO Strasbourg 2013 « Bloc composite pour CFAO via un réseau vitrocéramique infiltré polymérisé sous haute température haute pression »

### 5.1 Introduction

La polymérisation sous HT/HP (300 MPa, 180°C) (55;92-94) et la technologie des réseaux interpénétrés (94-96) permettent une augmentation significative des propriétés mécaniques des composites et pourraient probablement diminuer le relargage des monomères. De plus, cette technologie donnera la possibilité d'augmenter la fraction volumique des charges, ce qui permettrait une amélioration du  $\sigma_f$ , du module d'élasticité et de la dureté et une réduction de la rétraction de polymérisation, du coefficient d'expansion thermique, du coefficient d'absorption et de la solubilité hydrique (25;74-76;85).

Shajii (97) montre une influence du ratio charges/résine sur le relargage : un composite plus chargé relargue moins de monomères qu'un composite moins chargé, notamment en raison de la plus faible fraction volumique de polymère pour le composite plus chargé mais aussi du rôle de barrière des charges. Par ailleurs, les monomères relargués dans la cavité orale induisent des irritations aux niveaux des tissus mous ainsi que des réactions allergiques et stimulent la croissance bactérienne (9;10;57;58). Ils sont aussi à l'origine de lésions sur les mitochondries et de stress oxydatif sur les fibroblastes gingivaux (8;39) et activent le processus d'apoptose sur les cellules pulpaires humaines (40).

On peut penser qu'augmenter la  $V_f$  de charges aurait un impact positif sur la biocompatibilité. Toutefois, cette augmentation rend l'incorporation des charges dans la matrice lors du malaxage plus difficile et induit la formation de défauts, avec pour conséquence, un module de rupture en flexion et la ténacité tendant à diminuer au-delà d'un certain taux de charges dans le composite (21;98).

Pour contourner ce problème, il faudrait envisager une autre méthode d'incorporation des charges. Les composites actuels sont obtenus à partir d'un malaxage des charges et des monomères. Au début des années 1980, on cherchait à augmenter les propriétés mécaniques des céramiques pour réaliser les chapes des couronnes céramo-céramiques en augmentant le rapport phase cristalline/phase vitreuse. Avec la mise au point des céramiques frittées puis infiltrées In-Ceram<sup>®</sup> (Vita Zahnfabrik, Germany), par Sadoun (99), la V<sub>f</sub> de la phase cristalline a pu passer à 75% contre 40-50% pour une céramique enrichie en leucite, avec une augmentation des propriétés mécaniques.

Ainsi, en s'inspirant du procédé In-Ceram<sup>®</sup>, on pourrait augmenter la  $V_f$  au-delà des limites liées à la technique de malaxage.

Des réseaux frittés d'alumine infiltrés avec de la résine sous vide et polymérisés à 0,1 MPa ont déjà été réalisés (100-102). Toutefois, l'indice de réfraction de l'alumine à 1,78, comparée celle des monomères méthacrylates à 1,48-1,53 rend la microstructure opaque. L'alumine n'est d'ailleurs utilisée que pour les infrastructures des prothèses à armature céramique, c'est pourquoi utiliser une vitrocéramique serait un meilleur compromis entre propriétés mécaniques et optiques. Les blocks Enamic<sup>®</sup> (VITA Zahnfabrick, Allemagne) basés sur ce principe sont disponibles sur le marché depuis début 2013. De plus, la polymérisation de la résine est toujours associée à un retrait volumique à l'origine de stress internes (53;54) et dans le cas d'un réseau fritté rigide à des décohésions interfaciales entre le réseau céramique et les polymères. Ainsi, la polymérisation sous haute pression (300MPa) pourrait donc résoudre ce problème (94;103) en limitant la contraction de polymérisation par la diminution du volume libre et en contrôlant le développement de stress interne.

L'objectif de cette étude a été de synthétiser un composite expérimental formé à partir d'un réseau en vitrocéramique fritté avec une fraction volumique de charges supérieure à 70% sous forme de bloc, secondairement infiltré par des monomères puis polymérisé HT/HP.

Ce composite aura pour caractéristique fondamental d'être constitué de deux réseaux continus imbriqués l'un dans l'autre :

- un réseau inorganique en vitrocéramique fritté ouvert

- un réseau organique constitué par la réticulation d'un monomère méthacrylique à l'intérieur du réseau inorganique

Nous avons voulu tester les propriétés mécaniques de ce nouveau composite par rapport au Paradigm MZ100 et à un composite expérimental classique malaxé, et tester l'influence du réseau (fritté ou non) et l'absence ou la présence d'initiateur.

Les hypothèses nulles testées ont été que :

1/ les propriétés mécaniques des composites à réseau infiltrés n'étaient pas différentes par rapport au Paradigm MZ100 et à un composite expérimental « classique » à charges dispersées dans la matrice résineuse;

2/ le frittage du réseau n'influait pas sur les propriétés mécaniques ;

3/ les propriétés mécaniques n'étaient pas différentes avec ou sans initiateur.

### 5.2 Matériel et méthodes

#### 5.2.1 Synthèse de matériaux

Quatre composites expérimentaux à réseau infiltré ont été synthétisés au laboratoire dans les conditions de polymérisation sous HT/HP. En contrôle, nous avons utilisé un composite expérimental classique avec les charges et les monomères malaxés polymérisés suivent les mêmes conditions de HT/HP et le Paradigm MZ100 (3M ESPE, St Paul,MN EU), un composite disponible dans le commerce sous forme de bloc pour CFAO.

Le Tableau 9 résume les détails concernant les matériaux utilisés.

#### 5.2.1.1 Synthèse du réseau inorganique

Le réseau inorganique a été fabriqué à partir de charges en vitrocéramique en poudre de type VITA Mark II (VITA Zahnfabrik , Allemagne) (céramique feldspathique renforcée avec de la néphéline albite AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O) avec un D50 de 5.13µ et une distribution granulométrique, résumée dans le Tableau 8, déterminée avec un granulomètre laser (Cilas 1064,Orléans, France).

Pour la fabrication du réseau, la poudre de vitrocéramique a été mélangée à de l'eau avec une proportion de 56% en volume de poudre dans un planetary mixer (Thinky ARE-250, Thinky corporation, Tokyo, Japan) pour former une barbotine. Celle-ci a été versée dans un moule en plâtre pour obtenir une agglomération des grains puis séchée à température ambiante pendant une nuit. Les réseaux non frittés ont été déshydratés dans une étuve à  $160^{\circ}$  pendant 2h. Nous avons ajouté une étape de frittage à  $800^{\circ}$  pendant 2h pour obtenir le réseau partiellement fritté avec les porosités ouvertes (0,25 µm). Les dimensions et le volume des porosités ont été mesurés avec une porosimètre à mercure (Autopore, Micromeritic, EU).

Diamètre des													
charges (µm)	0,07	0,1	0,5	1	2	4	6	7	10	15	25	32	48
Valeurs cumulées													
(%)	0,06	0,12	1,59	4,82	16,6	38,9	57,9	66,3	83,8	94,4	99,3	99,9	100

Tableau 8 : Distribution granulométrique des particules de vitrocéramique Mark II

#### 5.2.1.2 Infiltration du réseau par le monomère

L'agent de couplage utilisé a été le methacryl oxy propyl tri oxy silane, mis en solution au laboratoire avec un mélange de 93,8% de 1-methoxy-2-propanol (Sigma Aldrich, Saint-Louis, EU), 1% de oxy propyl tri metoxy silane (Sigma Aldrich, Saint-Louis, EU), 5% d'eau déminéralisée et 0,2% d'acide acétique. L'eau déminéralisée et l'acide acétique permettent l'hydrolysation du silane. Les blocs de céramique obtenus ont ensuite été imprégnés avec l'agent de couplage par capillarité, puis chauffés à 140°C pendant 6 heures.

Les blocs silanés et séchés ont ensuite été infiltrés par capillarité à 0,1 MPa par de l'UDMA (Esstech, USA) pure (sans initiateur) avec soit un mélange de 99% UDMA et 1 % d'initiateur en poids (Di-tert amyl peroxyde à 97% de pureté, Sigma Aldrich, Saint-Louis, USA), à 70°C pendant 8 heures.

#### 5.2.1.3 Synthèse du composite expérimental « classique »

Les mêmes charges vitrocéramiques VITA Mark II, avec la même distribution granulométrique que pour les blocs frittés ou non frittés sont utilisées pour le composite expérimental « classique » de contrôle. Le monomère utilisé a été de l'UDMA (Esstech, EU). L'incorporation des charges dans le mélange de monomères (99% UDMA en poids) et d'initiateur (1% en poids de di-tert amyl peroxyde à 97% de pureté, Sigma Aldrich, Saint-Louis, EU) a été réalisée dans un planetary mixer (Thinky ARE-250, Thinky corporation, Tokyo, Japon) pour obtenir le composite expérimental « classique » contrôle à V<sub>f</sub> 65%.

#### 5.2.1.4 Polymérisation sous HT/HP

La polymérisation sous HT/HP a été réalisée selon le même protocole que la première étude et est décrite dans la partie 2.2.1 à la différence que la pression et la température ont été portées à 300 MPa et 180°C.

#### 5.2.2 Propriétés mécaniques et physiques

Les propriétés mécaniques étudiées ont été le module de rupture en flexion trois points, la microdureté Vickers et la ténacité. La fractographie au MEB a été faite selon les mêmes méthodologies que pour la première étude et ont été décrites dans la partie 3.2

#### 5.2.3 Analyse statistique

Les résultats ont été comparés avec un test statistique ANOVA à un facteur et un test ANOVA à deux facteurs (pour déterminer l'influence du frittage et de l'initiateur dans les cas des blocs composites infiltrés) suivi d'un test à postériori de Scheffe effectués tous au seuil de 0,05.

Composite et fabricant <sup>a</sup>	Matrice <sup>b</sup>	Charges	V <sub>f</sub>	Configura tion des charges	Initiateur	Groupe	Parametères de polymérisat ion
PARADIGM MZ100 (3M ESPE)	Bis GMA TEGDMA	Zircone Silice 0.6μm	64,2%	Malaxées avec la matrice		Р	Reçu sous forme de bloc CFAO
Experimental	100% UDMA	VITA Mark II	73,8 %	Réseau fritté 800°C	Di-tert amyl peroxyde	ESI	
Experimental	100% UDMA	VITA Mark II	73,8 %	Réseau fritté 800°C °	Sans	ES	
Experimental	100% UDMA	VITA Mark II	72,6%	Réseau non fritté	Di-tert amyl peroxyde	EI	HP/HT
Experimental	100% UDMA	VITA Mark II	72,6%	Réseau fritté 800°C	Sans	Е	
Experimental	100% UDMA	VITA Mark II	65 %	Malaxées avec la matrice	Di-tert amyl peroxyde	EM	

Tableau 9 : Matériaux et protocoles utilisés pour la 3<sup>e</sup> étude

<sup>a</sup> La composition de la matrice organique et des charges de P sont issues des données du fabricant

<sup>b</sup> BisGMA = bisphénol A glycol-diméthacrylate; TEGDMA = triethyleneglycol diméthacrylate; UDMA = urethanediméthacrylate (CAS: 72869-86-4) ; VITA Mark II = céramique feldspathique renforcée avec l'albite néphéline

### 5.3 Résultats

Les résultats des propriétés mécaniques sont résumés dans les graphiques (Figure 48, Figure 49, Figure 50) et dans le Tableau 10, avec les résultats de l'analyse statistique. La Figure 51 présente les résultats de la statistique de Weibull du module de rupture en flexion. Les résultats ont montré que les composites avec un réseau infiltré (groupes ESI, ES, EI, E) ont un  $\sigma_f$  avec leur module de weibull associé, leur dureté, et leur K<sub>IC</sub> significativement (p < 0.05) supérieurs au composite expérimental « classique » (EM) et au Paradigm MZ100 (1<sup>ère</sup> hypothèse nulle rejetée).

Le Tableau 11 montre les résultats de l'analyse par ANOVA à deux facteurs du  $\sigma_f$ , de la dureté et de K<sub>IC</sub> des réseaux frittés/non frittés et avec/sans initiateur.

#### Influence du frittage

Le frittage induit un accroissement significatif de  $\sigma_f$  et de la dureté (p<0.05). La 2<sup>e</sup> hypothèse nulle rejetée est rejetée.

#### Influence de l'initiateur

Une différence significative (p<0.05) a été notée pour l'influence de l'initiateur sur la dureté qui diminue avec la présence d'initiateur. La  $3^e$  hypothèse nulle est donc rejetée.

#### Influence du frittage et de l'initiateur combinés

Le frittage et l'initiateur combinés ont une influence significative par l'augmentation de  $\sigma_f$ , et de la dureté mais pas sur  $K_{IC}$ . Le  $\sigma_f$  le plus élevé a été obtenu avec les paramètres fritté/avec initiateur, et la dureté la plus élevée, avec fritté/sans initiateur.

Enfin les réseaux non frittés permettent un meilleur module de Weibull que cela soit avec ou sans initiateur. Au MEB (Figure 52), les composites à réseau infiltrés présentent moins de défauts en volume et en nombre, et une surface plus rugueuse.

Groupe <sup>b</sup>	ESI	ES	EI	E	EM	Р	
Propriétés	LOI			Ľ	Livi		
$\sigma_{\rm f}$ (en MPa)	305,2±53,7 <sup>a</sup>	288,3±39,6 <sup>ab</sup>	256,1±40,3 <sup>c</sup>	270,9±26,1 <sup>bc</sup>	121,8±23,17 <sup>d</sup>	138.2±24.3 <sup>d</sup>	
Dureté (en HVN)	137,8±5,1 <sup>b</sup>	144,6±3,2 <sup>a</sup>	122,7±7,6°	136,5±5,5 <sup>b</sup>	101,9±3,5°	114.8±4.3 <sup>d</sup>	
$K_{IC}$ (en MPa·m <sup>1/2</sup> )	2.7±0.5 <sup>a</sup>	2.8±0.7 <sup>a</sup>	3.1±1 <sup>a</sup>	2.9±1 <sup>a</sup>	1,8±0,6 <sup>b</sup>	0.8±0.2 °	
Module de Weibull	6.4	8.11	11.7	11.5	5,8	5.3	
<sup>с</sup> б63,21% (en MPa)	327.2	305.6	273	282.7	131.2	149.3	

Tableau 10 : Résultats des propriétés mécaniques (Moyenne ± écart type)	et analyse statistique <sup>a</sup>	' de la 3 <sup>e</sup>
étude		

<sup>a</sup> Les groupes avec la même lettre ne sont pas statistiquement différents les uns des autres au seuil a=0,05 <sup>b</sup> **ESI**= composite expérimental fritté avec initiateur HP/ HT ; **ES** = composite expérimental HP/ HT fritté sans initiateur; **EI** - composite expérimental HP/HT non fritté avec initiateur ; **E** - composite expérimental HP/HT non fritté sans initiateur;;**EM** – composite contrôle expérimental malaxé HP/HT ; P- Paradigm MZ100 <sup>c</sup> Valeur de  $\sigma_f$  à partir de laquelle 63,21% des échantillons ont été fracturés



Figure 48 : Module de rupture en flexion 3 points pour la 3<sup>e</sup> étude



Figure 49 : Dureté de la 3<sup>e</sup> étude



Figure 50 : Ténacité de la 3<sup>e</sup> étude

		Modu	le de rupture e	n fle	exion 3 points	(MPa)		
	Facteur		Moyenne ± écart type	df	Type III somme des carrés	Moyenne du carré	F	significatif
F:Fritté	Fritté non Fritté		296.6±47.5 263.6±34.4	1	37484.921	37484.921	21.992	*
I:Initiateur	Ini sans I	tiateur Initiateur	281.7±53.4 280±34.7	1	37.493	37.493	.022	-
	Fritté	Initiateur sans	305.2±53.7	-				
F x I		Initiateur Initiateur	288.3±39.6	1	8433.128	8433.128	4.948	*
	non Fritté	sans Initiateur	270.9±26.1					
			Dure	té (H	HVN)			
Facteur		Moyenne ± écart type	df	Type III somme des carrés	Moyenne du carré	F	significatif	
F:Fritté	Fritté non Fritté		141.2±5.4 129.4±9.6	1	4124.753	4124.753	131.379	*
I:Initiateur	Initiateur		130.1±9.9 140.6±6	1	3271.967	3271.967	104.217	*
E v I	Fritté	Initiateur sans Initiateur	137.8±5.1 144.6±3.2	- 1	372.347	372.347	11.86	*
1 X 1	non Fritté	Initiateur sans Initiateur	122.7±7.6 136.4±5.5				11.00	
			Té	énac	ité			
	Facteur		Moyenne ± écart type	df	Type III somme des carrés	Moyenne du carré	F	significatif
F:Fritté	H nor	Fritté n Fritté	2.8±0.6 3±1	1	0.061	0.061	0.1	-
I:Initiateur	Ini sans	tiateur Initiateur	2.9±0.7 2.8±0.8	1	0.648	0.648	1.056	-
FxI	Fritté	Initiateur sans Initiateur	2.7±0.5 2.8±0.7	1	0.116	0.116	0.189	_
	non Fritté	Initiateur sans Initiateur	3.1±1 2.9±1		0.116	0.116	0.189	

Tableau 11 : Test ANOVA à deux facteurs de la 3<sup>e</sup> étude

\*: Différence significative (p < 0.05)Les mêmes notations sont utilisées pour les tableaux suivants



Figure 51 : Représentation graphique de la distribution de Weibull de la 3<sup>e</sup> étude









### 5.4 Discussion

La V<sub>f</sub> plus élevée des composites à réseau infiltré comparée à EM et P (+8 à 9 %) peut expliquer l'augmentation significative des  $\sigma_f$ ,  $\sigma_{63,21\%}$ ,  $K_{IC}$  et de la dureté que le réseau soit fritté ou non, avec ou sans initiateur.

La petite augmentation de la V<sub>f</sub> passant de 72,6% à 73,8% notée pour les composites expérimentaux à réseau fritté a été permise par le frittage, avec la présence des cous de frittage qui en résulte, a pu expliquer la majoration de la dureté par rapport aux composites expérimentaux à réseau non fritté. Cela concorde avec une précédente étude concluant à une augmentation du module d'élasticité et de la dureté de blocs composites à réseau infiltré avec l'augmentation du degré de frittage (95).

En optimisant la distribution granulométrique et en augmentant la température et le temps de frittage, on pourrait même atteindre des  $V_f$  de l'ordre de 80%. Cependant, la nécessité d'avoir des réseaux à porosités ouvertes pour l'infiltration des monomères limite l'accroissement de la  $V_f$ . De surcroît, plus un réseau est fritté, plus il y a de cous de frittage entre les particules rendant le réseau plus dense, plus rigide, plus dur et moins usinable. Les cous de frittage peuvent aussi être à l'origine de la dureté supérieure des composites à réseau fritté par rapport à ceux à réseau non fritté.

Il est aussi possible de moduler les propriétés du réseau en modifiant la distribution granulométrique des particules, les paramètres de frittage (durée, température) : un réseau encore plus dense, plus rigide avec une module d'élasticité majoré pourrait ainsi être obtenu en augmentant la température et la durée de frittage.

Infiltrer du monomère dans un réseau céramique à porosité ouverte a permis de s'affranchir des limites d'incorporation des charges par malaxage. Ainsi, en malaxant à une  $V_f$  de 65%, on obtenait une pâte visqueuse et hétérogène qui, même polymérisée sous HT/HP, présentait de nombreux défauts et porosités (Figure 52) avec pour effet une diminution du  $\sigma_f$ . (93).

Il n'y a pas de différence significative pour le  $K_{IC}$  entre les composites expérimentaux à réseau fritté et non fritté. Dans le cas des composites à réseau non fritté, l'absence des cous de frittage a induit un réseau non rigide, plus apte à la déformation, avec une meilleure capacité d'absorption d'énergie au niveau de la pointe de la fissure, ce qui expliquerait leurs bonnes valeurs de  $K_{IC}$ . De ce fait, un réseau non fritté permettrait une meilleure distribution des contraintes à la matrice tandis qu'un réseau fritté, plus rigide, majorerait la concentration des contraintes.

Les modules de Weibull des composites à réseau sont supérieurs à ceux de P et EM. Avec l'analyse des fractographies au MEB, on peut conclure que ce procédé de fabrication par infiltration de réseau permet d'obtenir des blocs plus homogènes et de réduire le nombre et le volume des défauts. En outre, les modules de Weibull plus élevés des composites à réseau non fritté peuvent se comprendre par l'absence des cous de frittage qui peut autoriser des mouvements entre les particules avant la polymérisation sous haute pression permettant le contrôle des stress internes.

La présence d'initiateurs n'a pas augmenté significativement  $\sigma_f$  et le K<sub>IC</sub> tandis que la dureté a diminué significativement. En ce sens, l'utilisation d'initiateurs ne semble pas nécessaire dans les conditions de HT/HP, d'autant que son absence améliorait la biocompatibilité puisqu'il ne serait pas présent au relargage.

Les fractographies au MEB (Figure 52) révèlent des fractures interfaciales et des porosités pour le Paradigm et moins de porosités en volume et en nombre pour les composites à réseau infiltré. La haute pression est un paramètre capital pour la fabrication des composites à réseau infiltré car elle permet de compenser la rétraction de la résine infiltré, de contrôler le stress interfacial et d'améliorer la liaison charges/polymères. De plus, les surfaces des composites à réseau infiltrés sont au MEB plus rugueuses, ce qui indique une quantité d'énergie de fracture plus élevée et donc expliquerait les  $K_{IC}$  élevées.

### 5.5 Conclusion de la troisième étude

Les résultats de cette étude montrent que :

1/ les composites à réseau infiltré obtenus par polymérisation sous HT/HP ont des propriétés mécaniques très nettement supérieures à celles du Paradigm et à celles du composite expérimental « classique » obtenu via la HT/HP avec les mêmes charges.

2/ le frittage du réseau et une  $V_f$  plus élevée ont permis une majoration significative de  $\sigma_f$  et la dureté.

3/l'utilisation d'un initiateur induit une diminution significative de la dureté.

En résumé, les composites obtenus par l'infiltration d'un réseau à haute teneur de charges par un monomère infiltré secondairement et polymérisés sous HT/HP permettent d'introduire une nouvelle génération de composites dentaires avec des propriétés mécaniques supérieures destinée à la CFAO et facilement usinable. Par ailleurs, d'autres études seront nécessaires pour étudier la résistance à l'abrasion, le relargage de monomères et la biocompatibilité avant de mener des études cliniques.

### Quatrième étude : analyse à l'HPLC du relargage de 6 monomère d'uréthane diméthacrylate polymérisé conventionnellement et polymérisé à haute température et haute pression

Article soumis le 31 janvier 2013 à la revue Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies

Tang Mie-Leng<sup>a</sup>, Nguyen JF<sup>a</sup>, Ruse ND<sup>b</sup>, Sadoun M<sup>a</sup> <sup>a</sup> Unité de Recherches Biomatériaux Innovants et Interfaces (URB2I-EA4462), Faculté de chirurgie dentaire, Université

Paris Descartes, Sorbonne Paris Cité, Paris, France

<sup>b</sup> Faculty of Dentistry, University of British Columbia, Vancouver, Canada

#### 6.1 Introduction

Le développement des résines composites (29;74;85;104) destinées aux restaurations dentaires a permis de répondre à la demande esthétique mais aussi aux principes d'économie tissulaire grâce à leur aptitude au collage sur l'émail (2) et la dentine (3). Ces matériaux possèdent de bonnes propriétés mécaniques et permettent en outre une réintervention simple.

Cependant, il reste encore des inquiétudes concernant leur biocompatibilité. En effet le relargage de monomères provenant de la matrice incomplètement polymérisée ou de la dégradation de cette dernière suite à l'exposition à l'environnement buccal a souvent été décrit (28;56;105;106).

Le relargage dépend de la taille moléculaire des monomères car la vitesse d'élution des molécules de faible taille est supérieure à celle de plus grande taille (107).

Par ailleurs, ces monomères relargués dans la cavité orale induisent des effets néfastes :

- des irritations aux niveaux des tissus mous
- des lésions sur les mitochondries et des stress oxydatifs sur les fibroblastes gingivaux (8)
- des réactions allergiques et une stimulation de la croissance bactérienne (56-58)
- des activations d'apoptose sur les cellules pulpaires humaines (39;40).

Avec les préoccupations actuelles (justifiées ou non) (82;108) liées à des substances pouvant libérer du bisphénol-A, l'utilisation d'UDMA en tant qu'alternative au Bis-GMA semble intéressante. Dans la 1<sup>ère</sup> étude, le procédé de polymérisation sous HT/HP a été proposé avec succès pour améliorer les propriétés mécaniques et physiques des blocs composites. La 2<sup>e</sup> et la 3<sup>e</sup> étude ont montré la possibilité de produire des blocs composites polymérisés sous HT/HP basés entièrement sur de l'UDMA avec des propriétés physiques/mécaniques très élevées. La polymérisation sous haute pression confère une meilleure réactivité des molécules en réduisant l'espace intermoléculaire et le volume libre (69). On pourrait donc prévoir un meilleur taux de conversion et donc une diminution du relargage via la thermo-polymerisation sous haute pression.

Dans cette 4<sup>e</sup> étude, nous avons décidé de tester l'hypothèse nulle selon laquelle il n'y a pas de différence entre les polymères issus de la polymérisation de monomères d'UDMA de manière conventionnelle et sous HP/HT. Pour tester l'hypothèse, nous avons comparé la libération de monomères à partir de polymères d'UDMA polymérisés conventionnellement et

de polymères d'UDMA polymérisés sous HP/HT par chromatographie liquide à haute pression (HPLC).

#### 6.2 Matériel et méthodes

Nous avons polymérisé trois polymères d'UDMA (MM=470.56; CAS 41137-60-4; Evonik, Essen, Allemagne) (Tableau 12) :

- un polymère contrôle obtenu par thermopolymérisation classique d'UDMA avec 0,5% en poids d'initiateur, le peroxyde de benzoyle (BPO; MW 242; CAS 94-36-0; Sigma Aldrich, Steinheim, Allemagne) (groupe UB)
- un polymère obtenu par polymérisation sous HT/HP (250 MPa, 180°C) d'UDMA avec 0,5% en poids d'initiateur BPO (groupe UBHTHP)
- un polymère obtenu par polymérisation sous HT/HP (250 MPa, 180°C) d'UDMA sans initiateur (groupe UHTHP)

Pour la synthèse du polymère contrôle (UB), nous avons versé 100g d'UDMA avec 0,5% en poids de BPO dans un tube en silicone flexible (25mm de diamètre) puis placé le tout dans une étuve (Memmert, Schwabach, Allemagne) à 90°C, à pression atmosphérique (0,1 MPa) pendant 4 heures.

La polymérisation des groupes UBHTHP et UHTHP a été réalisée selon le même protocole que pour la 1<sup>ère</sup> étude, protocole décrit dans le chapitre 2.2.1.

Les cylindres de polymères (UB, UBHTHP, UHTHP) ont été découpés avec une scie tronçonneuse Isomet (Buehler) sous irrigation en barreaux rectangulaires [(2x2x20 mm)]. Ces barreaux, aussi mis à profit dans une autre étude, ont été utilisés dans le cadre de cette 4<sup>e</sup> étude pour étudier le relargage des monomères. Dix-huit barreaux de chaque polymère ont été sélectionnés, leur surface et leur masse ont été mesurées, puis ont été placés dans trois flacons (soit six barreaux par flacon). Chaque flacon a été rempli avec 10 mL de 75% d'éthanol (de qualité HPLC) et 25% d'eau (Fisher Scientific, Bishop Meadow Road, RU). Les flacons ont été fermés et stockés dans une étuve (Memmert, Schwabach, Allemagne) à 37°C. Ensuite, 20 µL ont été prélevés de chaque flacon avec une micro-seringue à 1 jour, 7 jours, 14 jours et 28 jours pour une analyse à l'HPLC.

L'analyse à l'HPLC a été réalisée avec une Agilent 1260 Infinity Quaternary LC (Agilent Technologies, Waldbronn, Allemagne), équipée d'une pompe quaternaire (model G1311B) et d'une diode détectant les longueur d'onde ultra violet (modèle G4212B). La colonne utilisée a

été une Poroshell 120 EC-C18 (Agilent Poroshell, EU) de diamètre interne 4,6 mm, de longueur 50 mm, et avec des particules ayant une taille de 2,7  $\mu$ m . Le solvant a été une solution de 65% d'acétonitrile de qualité HPLC et d'eau (Fisher Scientific, Bishop Meadow Road, RU), utilisé en condition isocratique, en d'autres termes sans modification de la phase mobile, à un débit de 1  $\mu$ L/min. L'élution a été conduite à température ambiante et contrôlée sur toute la plage de longueur d'onde des UV. Un spectre à 210 nm a été sélectionné pour quantifier l'UDMA, en effet l'UDMA montre une absorption maximum à cette longueur d'onde. L'identification a été basée sur son temps de rétention avec pour référence un pic enregistré à 1,315 min avec une solution standard.

Pour la calibration, dans un premier temps, une solution de 10 ml à  $1 \times 10^{-3}$  mol/L d'UDMA a été préparée en dissolvant la quantité appropriée de UDMA dans l'éthanol à 75%. A partir de cette solution, sept solutions à une concentration de  $10^{-3}$ ;  $10^{-4}$ ;  $10^{-5}$ ;  $5 \times 10^{-6}$ ;  $10^{-6}$ ;  $5 \times 10^{-7}$  et  $10^{-7}$  mol/L ont été obtenues par dissolution et stockées à température ambiante. La linéarité de la courbe d'étalonnage a été évaluée par analyse de régression linéaire avec une détermination quantitative de l'UDMA dans ces sept solutions.

Les paramètres obtenus pour les pics linéaires de concentration/surface d'UDMA ont été les suivants :

A = 2,03494 x  $10^7$  x c, avec un coefficient de corrélation R<sup>2</sup> = 0,99168 et  $\sigma$  = 16,17527 avec A = pic de l'aire.

La limite de détection (LOD) et la limite de quantification (LOQ) ont été calculées à partir de la courbe de calibration obtenue dans les zone de faible concentration  $(1x10^{-7}, 5x10^{-6}, 1x10^{-6}, 5x10^{-5})$  à  $1x10^{-5}$  mol/L) selon la formule:

$$LOD = 3.3 \sigma/S$$
 et  $LOQ = 10 \sigma/S$ 

avec  $\sigma$  = écart type résiduel and S = pente.

La précision de la procédure a été vérifiée en utilisant la méthode d'addition standard .Ainsi, on a rajouté à un échantillon des volumes appropriés d'une solution standard d'UDMA. Les rapports entre les concentrations théoriques et celles mesurées, allant de 102,48% à 105,72% (Tableau 13), ont confirmé que la méthode était précise et appropriée pour l'analyse quantitative

Monomère	Initiateur	Paramètre de polymérisation	Groupe
UDMA	0,5% BPO	Thermopolymérisation 90°C	UB
UDMA	0,5% BPO	HTHP (250 MPa ,180°C)	UBHTHP
UDMA	non	HTHP (250 MPa ,180°C)	UHTHP

Tableau 12 : Matériaux et protocoles utilisés pour la 4<sup>e</sup> étude

## 6.3 Résultats

Les valeurs calculées pour LOD et LOQ étaient respectivement 2,623x10<sup>-6</sup> M et 7,948 x 10<sup>-6</sup> M. Les résultats de l'analyse quantitative sont résumés dans le Tableau 14 et la Figure 53. Les chromatogrammes représentatifs de l'UDMA obtenus pour les 28 échantillons stockés sont présentés dans la Figure 54.

Après 1 jour de stockage, l'UDMA a été détecté dans tous les groupes, et le relargage d'UDMA a augmenté avec l'augmentation de la durée de stockage. L'UDMA a été détecté dans des quantités comprises entre LOD et LOQ après 1 jour de stockage et dans des quantités supérieures à LOQ après 14 jours et 28 jours de stockage. Les quantités de monomères libérés ont été significativement différentes entre les trois groupes et au sein de chaque groupe à chaque temps de stockage, à l'exception de J14 et J28 pour le groupe UBHTHP où aucune différence n'a été détectée. La plus forte concentration d'UDMA libéré à tous les temps de stockage a été détectée dans le groupe témoin (UB), tandis que la concentration la plus faible a été détectée dans l'UDMA polymérisé sous HT/HP avec du BPO (UBHTHP).

Addition standard	Concentration calculée CT (mol/L)	Concentration trouvée expérimentalement CT"(mol/L)	Différence entre CT et CT" (%)
1	3,400E-04	3,484E-04	102,479
2	3,404E-04	3,555E-04	104,412
3	3,397E-04	3,592E-04	105,725

Tableau 13 : Vérification de la procédure

Temps de stockage	J1	J7	J14	J28
Groupe				
				$32,8800 \pm$
UB	$5,2460 \pm 0,8507$	$14,8500 \pm 5,7980$	$21,5200 \pm 7,3060$	10,0900
UBHTHP	$0,1190 \pm 0,0490$	$0,\!4585 \pm 0,\!3819$	$0,8055 \pm 0,5186$	$0,9647 \pm 0,5819$
UHPHT	$2,1880 \pm 0,3601$	$7,2190 \pm 1,1820$	$11,3100 \pm 1,7160$	$19,4100 \pm 2,5680$

Tableau 14 : Résultats du relargage (Moyenne ±écart type)



Figure 53 : Résultats du relargage



Figure 54 : Pic de rétention

### 6.4 Discussion

Ferracane a montré l'importance de certains facteurs pour la libération des monomères libres (107). La cinétique et le mécanisme de l'élution dépendent du degré de conversion du polymère qui détermine la quantité de composants relargués, mais aussi de la composition et de la solubilité des solvants utilisés dans l'élution. La diffusion des monomères libres à travers le réseau de polymère est déterminée par leur masse moléculaire et leurs propriétés chimiques.

La présence d'initiateurs est nécessaire pour produire des radicaux libres qui vont initier la polymérisation radicalaire en chaîne dans le cas de la thermopolymérisation classique à 90°C et à pression ambiante (0,1 MPa). Par contre, les initiateurs ne sont plus indispensables dans les conditions de la polymérisation sous HT/HP. Ainsi, l'absence d'initiateurs permet la synthèse d'un polymère « pur » (70). Toutefois, la haute pression réduit la mobilité des monomères, en d'autres termes une diminution des mouvements browniens, essentiels dans toute réaction chimique avec un taux de conversion de 12% à 1 GPa dans le cas d'une polymérisation de TEGDMA, remontant à 65% en augmentant la température lors de la réaction. C'est pourquoi il a été décidé de polymériser à une pression relativement élevée (250 MPa) et à haute température (180°C). Les polymères obtenus dans ces conditions ont montré une diminution incontestable du relargage de monomères libres en comparaison au polymère contrôle thermopolymérisé à 90°C et 0,1 MPa. Les résultats ont aussi montré que la présence d'initiateur, dans les conditions de HT/HP, a diminué le relargage de monomères, suggérant un taux de conversion et de réticulation majorés. Comme il a été exposé dans la 1<sup>ère</sup> étude (55), la polymérisation sous HT/HP ne touche pas seulement le degré de conversion et de réticulation, mais réduit aussi la taille et le nombre des défauts, ce qui affecte la cinétique du relargage des monomères et contribue donc à diminuer le relargage de ces derniers.

#### 6.5 Conclusion de la quatrième étude

Les résultats de cette 4<sup>e</sup> étude montrent que la polymérisation d'UDMA sous HT/HP permet une diminution significative du relargage de monomères, suggérant que les polymères obtenus dans ces conditions pourraient être plus biocompatibles.

# 7 Conclusion et perspectives

Les études menées dans cette thèse ont montré qu'il est possible d'améliorer significativement les propriétés mécaniques des composites en agissant au niveau extrinsèque en modifiant la polymérisation et au niveau intrinsèque en changeant la formulation des composites.

Les 1<sup>ère</sup> et 4<sup>e</sup> études ont montré que les déficiences de la photopolymérisation classique pouvaient être remédiées via la polymérisation sous HT/HP qui permet d'améliorer très significativement les propriétés mécaniques et de diminuer le relargage des monomères des composites.

Dans la 2<sup>e</sup> étude, nous avons pu produire des blocs composites avec pour monomère de l'UDMA, sans adjonction de monomères mineurs - sources de relargage et d'effets biologiques néfastes.

Dans la  $3^{e}$  étude, les limites d'incorporation des charges ont été repoussées en modifiant le procédé de fabrication, ce qui a permis d'augmenter la V<sub>f</sub> de charges et d'obtenir des propriétés mécaniques significativement majorées.

En résumé, la polymérisation sous très haute pression (300 MPa) et haute température (180°C) et la microstructure des charges en réseau ouvert infiltré de monomères introduisent une nouvelle classe de blocs composites destinés à la CFAO, et dont la très nette augmentation des propriétés mécaniques laisse entrevoir des performances cliniques supérieures et des indications élargies. Par ailleurs, ce bloc composite présente une biocompatibilité améliorée grâce à la diminution du relargage des monomères libres permise par la polymérisation sous HT/HP et à l'absence du TEGDMA et du Bis-GMA.

Cette nouvelle génération de blocs composites, associée à la CFAO directe pourrait faire évoluer la stratégie des traitements de restauration. En effet avec un module de rupture en flexion 3 points à 300 MPa, une ténacité à 2,8-3 MPa·m<sup>1/2</sup>, un usinage aisé et un polissage simple, la réalisation de restaurations fixées plurales, implanto-portées est désormais possible de manière extemporanée au fauteuil. Autrement dit, la réalisation technique de la phase prothétique sera plus simple, rapide, efficace, à coût réduit (ce qui au niveau socio-économique pourrait faciliter l'accès aux traitements restaurateurs). De plus avec une

réintervention simplifiée et non iatrogène, le concept de restauration d'usage pourra être complété par celui de restauration d'usage adaptative. Il ne s'agirait plus d'assembler une restauration et de contempler passivement les méfaits du temps mais de s'adapter à l'évolution de l'appareil manducateur et des tissus environnants en la remplaçant par une nouvelle restauration appropriée à la nouvelle situation clinique.

Nous pouvons encore augmenter les propriétés mécaniques. Pour cela d'autres études sont nécessaires pour comprendre le mécanisme de polymérisation des polymères sous haute pression, notamment la formation du réseau réticulé et des microgels. L'idée serait de pouvoir majorer la rigidité de ce réseau de polymères afin d'optimiser la transmission des contraintes entre le réseau de polymères et le réseau inorganique, en d'autres termes, améliorer la synergie des deux phases du composite.

Par ailleurs, il reste à déterminer le comportement de ces blocs composites au niveau mécanique avec la résistance à l'abrasion, à la fatigue et l'absorption hydrique.

Concernant la biocompatibilité, des études de cytoxicité, d'allergie en présence de tissus vivants devront être conduites pour confirmer les excellents résultats obtenus au niveau du relargage de la 4<sup>e</sup> étude et l'éradication du TEGDMA, permise par ces blocs composites. Enfin des études cliniques devront être menées pour étudier l'aspect in vivo.
## 8 Bibliographie

- Craig RG. Advances in biomaterials from 1957 to 1997. J Oral Rehabil 1999;26:841-6.
- (2) Buonocore MG. A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces. J Dent Res 1955;34(6):849-53.
- (3) Nakabayashi N, Nakamura M, Yasuda N. Hybrid layer as a dentin-bonding mechanism. J Esthet Dent 1991;3(4):133-8.
- (4) Ferracane JL. Resin composite-state of the art. Dent Mater 2011;27(1):29-38.
- (5) Willems G, Lambrechts P, Braem M, Vanherle G. Composite resins in the 21st century. Quintessence Int 1993;24(9):641-58.
- (6) Miyazaki T, Hotta Y, Kunii J, Kuriyama S, Tamaki Y. A review of dental CAD/CAM: current status and future perspectives from 20 years of experience. Dent Mater J 2009;28:44-56.
- (7) Van Noort R. The future of dental devices is digital. Dent Mater 2012;28(1):3-12.
- (8) Lefeuvre M, Amjaad W, Goldberg M, Stanislawski L. TEGDMA induces mitochondrial damage and oxidative stress in human gingival fibroblasts. Biomaterials 2005;26:5130-7.
- (9) Paranjpe A, Sung EC, Cacalano NA, Hume WR, Jewett A. N-acetyl cysteine protects pulp cells from resin toxins in vivo. J Dent Res 2008;87(6):537-41.
- (10) Schweikl H, Spagnuolo G, Schmalz G. Genetic and cellular toxicology of dental resin monomers. J Dent Res 2006;85(10):870-7.
- (11) Giordano R. Materials for chairside CAD/CAM-produced restorations. J Am Dent Assoc 2006;137 Suppl:14S-21S.
- (12) Duret F, Preston JD. CAD/CAM imaging in dentistry. Curr Opin Dent 1991;1(2):150-4.
- (13) Andersson M, Carlsson L, Persson M, Bergman B. Accuracy of machine milling and spark erosion with a CAD/CAM system. J Prosthet Dent 1996;76(2):187-93.
- (14) Davidowitz G, Kotick PG. The use of CAD/CAM in dentistry. Dent Clin North Am 2011;55(3):559-70, ix.
- (15) Mormann WH, Brandestini M, Lutz F, Barbakow F. Chairside computer-aided direct ceramic inlays. Quintessence Int 1989;20(5):329-39.

- (16) Rekow ED. CAD/CAM in dentistry. Alpha Omega 1991;84(4):41-4.
- (17) Rekow ED. Dental CAD-CAM systems. What is the state of the art? J Am Dent Assoc 1991;122(12):42-8.
- (18) Van Noort R. The future of dental devices is digital. Dent Mater 2012;28(1):3-12.
- (19) Ilie N, Hickel R. Resin composite restorative materials. Aust Dent J 2011;56 Suppl 1:59-66.
- (20) O'Brien WJ. Dental Materials and Their Selection. Quintessence Publishing Company; 2008.
- (21) Ilie N, Hickel R. Investigations on mechanical behaviour of dental composites. Clin Oral Investig 2009;13:427-38.
- (22) Sakagushi R.L, Powers J.M. Craig's Restorative Dental Materials- Thirteenth edition. Elsevier Mosby ed. 2012.
- (23) Raskin .A, Salomon J.P., Tassery H., Sabbagh J. Les résines composites propriétés et indications cliniques. Réalités cliniques 2006;16:313-26.
- (24) Baïlon J.P, Dorlot J.M. Des matériaux, troisième édition. troisième ed. Montréal: 2005.
- (25) Braem M, Finger W, Van Doren VE, Lambrechts P, Vanherle G. Mechanical properties and filler fraction of dental composites. Dent Mater 1989;5:346-8.
- (26) Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. Polymerization shrinkage and contraction stress of dental resin composites. Dental Materials 2005;2005/07/26:1150-7.
- (27) Raskin A. Les résines composites. Societe Francophone de Biomateriaux Dentaires [© Université Médicale Virtuelle Francophone].2011.
- (28) Soderholm KJ, Mariotti A. BIS-GMA--based resins in dentistry: are they safe? J Am Dent Assoc 1999;130(2):201-9.
- (29) Bowen RL, inventor; Dental filing material comprising vinyl silane treated fused silica and a binder consisting of the reaction product of bis phenol and glycidyl acrylate.US patent 3,066,112. 1962.
- (30) Barszczewska-Rybarek IM. Structure-property relationships in dimethacrylate networks based on Bis-GMA, UDMA and TEGDMA. Dent Mater 2009;25(9):1082-9.
- (31) Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. Biomaterials 2002;23(8):1819-29.
- (32) Moszner N, Salz U. New developments of polymeric dental composites. Prog Polym Sci 2001;36:535-76.

- (33) Schmalz G, Arenholt-Bindselv D. Biocompatibility of dental materials. Springer-Verlag ed. Berlin: 2009.
- (34) Li YC, Kuan YH, Huang FM, Chang YC. The role of DNA damage and caspase activation in cytotoxicity and genotoxicity of macrophages induced by bisphenol-A-glycidyldimethacrylate. Int Endod J 2012;45(6):499-507.
- (35) Foster J, Walker R, inventors; United States Patent Office 32825@518 3,825,518 DENTAL F'ILLING MATERUM. US patent 1974.
- (36) Polydorou O, Konig A, Hellwig E, Kummerer K. Urethane dimethacrylate: a molecule that may cause confusion in dental research. J Biomed Mater Res B Appl Biomater 2009;91(1):1-4.
- (37) Stansbury JW. Dimethacrylate network formation and polymer property evolution as determined by the selection of monomers and curing conditions. Dent Mater 2012;28:13-22.
- (38) Chang HH, Chang MC, Lin LD, Lee JJ, Wang TM, Huang CH. The mechanisms of cytotoxicity of urethane dimethacrylate to Chinese hamster ovary cells. Biomaterials 2010;31(27):6917-25.
- (39) Janke V, von NN, Schlegelberger B, Leyhausen G, Geurtsen W. TEGDMA causes apoptosis in primary human gingival fibroblasts. J Dent Res 2003;82(10):814-8.
- (40) Krifka S, Petzel C, Hiller KA, Frank EM, Bosl C, Spagnuolo G, et al. Resin monomerinduced differential activation of MAP kinases and apoptosis in mouse macrophages and human pulp cells. Biomaterials 2010;31:2964-75.
- (41) Leprince JG, Palin WM, Hadis MA, Devaux J, Leloup G. Progress in dimethacrylatebased dental composite technology and curing efficiency. Dent Mater 2013;29(2):139-56.
- (42) Powers J.M, Sakagushi R.L. Craig's restorative dental materials . twelfth edition ed. Saint-Louis ,Missouri : 2006.
- (43) Rey L, Galy J, Sautereau H. Reaction kinetics and morphological changes during isothermal cure of vinyl/dimethacrylate networks. Macromolecules 2000;33:6780-6.
- (44) Rey L, Galy J, Sautereau H, Lachenal G, Henry D, Vial J. Near-infrared spectroscopy for in situ cure monitoring of dimethacrylate-based networks. Appl Spectrosc 2000;54:39-43.
- (45) Rey L, Duchet J, Galy J, Sautereau H, Vouagner D, Carrion L. Structural heterogeneities and mechanical properties of vinyl/dimethacrylate networks synthesized by thermal free radical polymerisation. Polymer 2002;43:4375-84.
- (46) Tobita H, Hamielek AE. Modeling of network formation in free radical polymerization. Macromolecules 1989;22:3098-105.
- (47) Dusek K, Galina H, Mikes J. Features of network formation in the chain crosslinking (co)polymerization. Polym Bull 1980;3:19-25.

- (48) Ferracane JL. Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins. Dent Mater 1985;1(1):11-4.
- (49) Dewaele M, Trufier-Boutry D, Devaux J, Leloup G. Volume contraction in photocured dental resins: the shrinkage-conversion relationship revisited. Dent Mater 2006;22:359-65.
- (50) Meyers M, Chawla K. Mechanical behaviour of Materials- Second edition. Cambridge University Press ed. 2009.
- (51) Xu HC, Liu WY, Wang T. Measurement of thermal expansion coefficient of human teeth. Aust Dent J 1989;34(6):530-5.
- (52) Suleyman H, FIliz K, Hasan O, Cengiz U. The Evaluation of Water Sorption/Solubility on Various Acrylic Resins. Eur J Dent 2008;2:191-7.
- (53) Ferracane JL. Developing a more complete understanding of stresses produced in dental composites during polymerization. Dent Mater 2005;2005/02/01:36-42.
- (54) Park JW, Ferracane JL. Residual stress in composites with the thin-ring-slitting approach. J Dent Res 2006;85(10):945-9.
- (55) Nguyen JF, Migonney V, Ruse ND, Sadoun M. Resin composite blocks via highpressure high-temperature polymerization. Dent Mater 2012;28:529-34.
- (56) Khalichi P, Cvitkovitch DG, Santerre JP. Effect of composite resin biodegradation products on oral streptococcal growth. Biomaterials 2004;25(24):5467-72.
- (57) Sideridou ID, Achilias DS. Elution study of unreacted Bis-GMA, TEGDMA, UDMA, and Bis-EMA from light-cured dental resins and resin composites using HPLC. J Biomed Mater Res B Appl Biomater 2005;74:617-26.
- (58) Tanaka K, Taira M, Shintani H, Wakasa K, Yamaki M. Residual monomers (TEGDMA and Bis-GMA) of a set visible-light-cured dental composite resin when immersed in water. J Oral Rehabil 1991;18:353-62.
- (59) Lien W, Vandewalle KS. Physical properties of a new silorane-based restorative system. Dent Mater 2010;26(4):337-44.
- (60) Conant J, Tongberg C. Polymerization reactions under high pressure. I. Some experiments with isoprene and butyraldehyde . J Am Chem Soc 1930;52:1659-69.
- (61) Fawcett E, Gibson R. The influence of pressure on a number of organic reactions, in the liquid phase . J Am Chem Soc 1934;386-95.
- (62) Arita T, Kayama Y, Ohno K, Tsujii Y, Fukuda T. High-pressure atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate for well-defined ultrahigh molecular-weight polymers . Polymer 2008;49:2426-9.
- (63) Kojima Y, Matsuoka T, Takahashi H. Structure of poly (methyl methacrylate) synthesized under high pressure . J Mater Sci Lett 2002;21:473-5.

- (64) Barker LM. A simplified method for measuring plane strain fracture toughness. Eng Fract Mech 1977;9(2):361-4.
- (65) Ruse ND, Troczynski T, MacEntee MI, Feduik D. Novel fracture toughness test using a notchless triangular prism (NTP) specimen. J Biomed Mater Res 1996;31:457-63.
- (66) Bona AD, Anusavice KJ, DeHoff PH. Weibull analysis and flexural strength of hotpressed core and veneered ceramic structures. Dent Mater 2003;19:662-9.
- (67) Weibull W. A statistical distribution function of wide applicability. J Appl Mech 1951;18:293-7.
- (68) Kwiatkowski P, Jurczak J, Pietrasik J, Jakubowski W, Mueller L, Matyjaszewski K. High molecular weight polymethacrylates by AGET ATRP under high pressure . Macromolecules 2008;41:1067-9.
- (69) Schettino V, Bini R, Ceppatelli M, Citroni M. Activation and control of chemical reactions at very high pressure . Phys Scripta 2008;78:1-5.
- (70) Kaminski K, Paluch M, Wrzalik R, Zoilio J, Bogoslovov R, Roland CM. Pressureinduced polymerization of tetraethylene glycol dimethacrylate . J Polym Sci Part A Polym Chem 2008;46:3795-801.
- (71) Murli C, Song Y. Pressure-induced polymerization of acrylic acid: a Raman spectroscopic study . J Phys Chem B 2010;114:9744-50.
- (72) Brosh T, Ferstand N, Cardash H, Baharav H. Effect of polymerization under pressure on indirect tensile mechanical properties of light-polymerized composites . J Prosthet Dent 2002;88:381-7.
- (73) McCabe JF, Ogden AR. The relationship between porosity, compressive fatigue limit and wear in composite resin restorative materials . Dent Mater 1987;3:9-12.
- (74) Bowen RL. Properties of a silica-reinforced polymer for dental restorations. J Am Dent Assoc 1963;66:57-64.
- (75) Chung KH. The relationship between composition and properties of posterior resin composites. J Dent Res 1990;69:852-6.
- (76) Li Y, Swartz ML, Phillips RW, Moore BK, Roberts TA. Effect of filler content and size on properties of composites. J Dent Res 1985;64:1396-401.
- (77) Goncalves F, Azevedo CL, Ferracane JL, Braga RR. BisGMA/TEGDMA ratio and filler content effects on shrinkage stress. Dent Mater 2011;27(6):520-6.
- (78) Assmussen E, Peutzfeld A. Influence of UEDMA, BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. Dent Mater 1998;14:51-6.
- (79) Geurtsen W, Leyhausen G. Chemical-Biological Interactions of the Resin Monomer Triethyleneglycoldimethacrylate (TEGDMA). J Dent Res 2001;80(12):2046-50.

- (80) Reichl FX, Simon S, Esters M, Seiss M, Kehe K, Kleinsasser N, et al. Cytotoxicity of dental composite (co)monomers and the amalgam component Hg(2+) in human gingival fibroblasts. Arch Toxicol 2006;80(8):465-72.
- (81) Peutzfeld A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. Eur J Oral Sci 1997;105:97-116.
- (82) Ruse ND. Xenoestrogenicity and dental materials. Journal/Canadian Dental Association 1997;63:833-6.
- (83) Cramer NB, Stansbury JW, Bowman CN. Recent advances and developments in composite dental restorative materials. J Dent Res 2011;90:402-16.
- (84) Indrani DJ, Cook WD, Televantos F. Fracture toughness of water-aged resin composite restorative materials. Dent Mater 1995;11:201-7.
- (85) Bowen RL. Effect of Particle Shape and Size Distribution in a Reinforced Polymer. J Am Dent Assoc 1964;69:481-95.
- (86) Floyd CJE, Dickens SH. Network structure of bis-GMA- and UDMA-based resin systems. Dent Mater 2006;22:1143-9.
- (87) Quinn JB, Quinn GD. Material properties and fractography of an indirect dental resin composite. Dent Mater 2010;26(6):589-99.
- (88) Dusek K. Are cured thermoset resins inhomogeneous? Agew Makromol Chem 1996;240:1-15.
- (89) Landin DT, Macosko CW. Cyclization and reduced reactivity of pendant vinyls during the copolymerization of methyl-methacrylate and ethylene-glycol dimethacrylate. Macromolecules 1988;21(846):851.
- (90) Okay O, Naghash HJ, Capek I. Free-radical cross-linking copolymerization effect of cyclization on diffusion-controlled termination at low conversion. Polymer 1995;35:2413-9.
- (91) Kaminski K, Wrzalik R, Paluch M, Zoilio J, Roland CM. Pressure-induced polymerization of phenoxyethyl acrylate. J Phys Condens Mat 2008;20:1-6.
- (92) Franco Steier VF, Koplin C, Kailer A. Influence of pressure-assisted polymerization on the microstructure and strength of polymer-infiltrated ceramics. J Mater Sci 2013;48(8):3239-47.
- (93) Nguyen JF, Migonney V, Ruse ND, Sadoun M. Properties of experimental urethane dimethacrylate-based dental resin composite blocks obtained via thermopolymerization under high pressure. Dent Mater 2013;29(5):535-541.
- (94) Sadoun M, inventor; Composite ceramic block.US patent 2011-0229858. 2009.
- (95) Coldea A, Swain MV, Thiel N. Mechanical properties of polymer-infiltrated-ceramicnetwork materials. Dent Mater 2013;29(4):419-26.

- (96) He LH, Swain M. A novel polymer infiltrated ceramic dental material. Dent Mater 2011;27(6):527-34.
- (97) Shajii L, Santerre JP. Effect of filler content on the profile of released biodegradation products in micro-filled bis-GMA/TEGDMA dental composite resins. Biomaterials 1999;20:1897-908.
- (98) Atsuta M, Turner DT. Optimum strength of composite of ceramic particles in poly(methylmethacrylate). Polym Composite 1982;3:83-7.
- (99) Sadoun M. All ceramic bridges with the slip casting technique. 1988;All ceramic bridges with the slip casting technique 1988.
- (100) Chaiyabutr Y, Giordano R, Pober R. The effect of different powder particle size on mechanical properties of sintered alumina, resin- and glass-infused alumina. J Biomed Mater Res B Appl Biomater 2009;88:502-8.
- (101) Giordano R, inventor; Method for fabricating odontoforms and dental restorations having infused ceramic network.US patent 5843348. 1997 May 12.
- (102) Giordano R, inventor; Method for fabricating ceramic material.US patent 6159417. 1998 Nov 30.
- (103) Sadoun M, inventor; Procedé de fabrication d'une prothèse dentaire.Fr patent 10 59519. 2010.
- (104) Bowen RL. Use of epoxy resins in restorative materials. J Dent Res 1956;35(3):360-9.
- (105) Olea N, Pulgar R, Perez P, Olea-Serrano F, Rivas A, Novillo-Fertrell A, et al. Estrogenicity of resin-based composites and sealants used in dentistry. Environ Health Perspect 1996;104(3):298-305.
- (106) Pulgar R, Olea-Serrano MF, Novillo-Fertrell A, Rivas A, Pazos P, Pedraza V, et al. Determination of bisphenol A and related aromatic compounds released from bis-GMA-based composites and sealants by high performance liquid chromatography. Environ Health Perspect 2000;108(1):21-7.
- (107) Ferracane JL. Elution of leachable components from composites. J Oral Rehabil 1994;21(4):441-52.
- (108) Dekant W, Volkel W. Human exposure to bisphenol A by biomonitoring: methods, results and assessment of environmental exposures. Toxicol Appl Pharmacol 2008;228(1):114-34.

## 9 Liste des illustrations

Figure 1 : Unité d'acquisition Kavo Artica <sup>®</sup>	17
Figure 2 : Unité d'usinage Kavo Artica <sup>®</sup>	17
Figure 3 : Caméra optique CEREC <sup>®</sup>	17
Figure 4 : Unité d'acquisition et de conception CEREC <sup>®</sup>	17
Figure 5: Unité d'usinage CEREC <sup>®</sup>	17
Figure 6: Bloc de céramique pour usinage	17
Figure 7 : Les différentes CFAO	19
Figure 8 :Classification des composites dentaires (4)	23
Figure 9 : Effet de $V_f$ sur le module de Young (24)	26
Figure 10 : Méthacrylate de méthyle	27
Figure 11 : Bis-GMA	28
Figure 12 : Bis-DMA	28
Figure 13 : Bis-EMA	29
Figure 14 : Uréthane	29
Figure 15 : Structure de l'UDMA	29
Figure 16 : TEGDMA	31
Figure 17 : HEMA	32
Figure 18 : Silane	33
Figure 19: Décomposition de l'initiateur/amorceur (A) par l'activateur	33
Figure 20 : Rupture des liaisons C=C du monomère	33
Figure 21 : Propagation du polymère	34
Figure 22 : Réticulation	34
Figure 23: Cyclisation primaire	35
Figure 24 : Cyclisation secondaire	36
Figure 25 : Terminaison	37
Figure 26 : les phases de la propagation	38
Figure 27 : Microgel (46)	39
Figure 28 : Effet d'une augmentation de la $V_f$ de charges	48
Figure 29 : Effet d'une majoration de la puissance et du temps d'irradiation	48
Figure 30 : Effet de l'augmentation de la quantité de monomères majeurs	49
Figure 31 : Effet de l'augmentation de la quantité de monomères mineurs	49
Figure 32 : Autoclave artisanal du laboratoire URB2I-EA4462	54
Figure 33 : Bloc composite	54
Figure 34 : Test de flexion 3 points	56
Figure 35 : Prisme	58
Figure 36 : Test NTP	58
Figure 37 : Module de rupture en flexion 3 points pour la 1 <sup>ère</sup> étude	62
Figure 38 : Dureté (HVN) de la 1 <sup>ère</sup> étude	62
Figure 39 : Masse volumique de la 1 <sup>ère</sup> étude	63
Figure 40 : Ténacité de la $1^{ere}$ étude	63
Figure 41: Représentation graphique de la distribution de Weibull de la 1 <sup>ère</sup> étude	64
Figure 42 : Fractographie au MEB des échantillons de la 1 <sup>ère</sup> étude	67
Figure 43 : Module de rupture en flexion 3 points de la $2^{e}$ étude	76
Figure 47 : Dureté HVN de la $2^{e}$ étude	76
Figure 45 : Ténacité de la 2 <sup>e</sup> étude	77
Figure 46 : Représentation graphique de la distribution de Weibull de la 2 <sup>e</sup> étude	77
Figure 47 : Fractographie au MEB des échantillons de la 2 <sup>e</sup> étude : A E55. B E60. C E65.	D
E60U	79

Figure 48 : Module de rupture en flexion 3 points pour la 3 <sup>e</sup> étude	89
Figure 49 : Dureté de la 3 <sup>e</sup> étude	90
Figure 50 : Ténacité de la 3 <sup>e</sup> étude	90
Figure 51 : Représentation graphique de la distribution de Weibull de la 3 <sup>e</sup> étude	92
Figure 52 : Fractographie au MEB des échantillons de la 3 <sup>e</sup> étude	94
Figure 53 : Résultats du relargage	104
Figure 54 : Pic de rétention	104

## 10 Liste des tableaux

Tableau 1 : Les différentes formes d'UDMA (35)	30
Tableau 2: Variation des paramètres et effets sur les composites	47
Tableau 3: Matériaux et protocoles utilisés pour la 1 <sup>ère</sup> étude	55
Tableau 3: Matériaux et protocoles utilisés pour la 1 <sup>ère</sup> étude	55
Tableau 4 : Propriétés mécaniques des composites photopolymérisés et polymérisés so	15
HT/HP (moyenne $\pm$ écart type)	61
Tableau 5 : Matériaux et protocoles utilisés pour la 2 <sup>e</sup> étude	73
Tableau 6 : Résultats (Moyenne $\pm$ écart type) des propriétés mécaniques et analyse statistique	
	75
Tableau 7 : Distribution granulométrique des particules de vitrocéramique Mark II	85
Tableau 8 : Matériaux et protocoles utilisés pour la 3 <sup>e</sup> étude	87
Tableau 9 : Résultats des propriétés mécaniques (Moyenne ± écart type) et analyse stat	istique
de la 3 <sup>e</sup> étude	89
Tableau 10 : Test ANOVA à deux facteurs de la 3 <sup>e</sup> étude	91
Tableau 11 : Matériaux et protocoles utilisés pour la 4 <sup>e</sup> étude	102
Tableau 12 : Vérification de la procédure	103
Tableau 13 : Résultats du relargage (Moyenne ±écart type)	103

RESUME : L'évolution des restaurations des tissus dentaires ont abouti à des biomatériaux avec de meilleures propriétés optiques, tels que les céramiques et les composites, répondant ainsi à une demande accrue en esthétique des patients. De plus l'apparition de la CFAO (conception fabrication assistée par ordinateur) permet de s'affranchir de la compétence du prothésiste et donc d'obtenir une constance de la qualité, de limiter les aléas de certaines étapes au laboratoire mais aussi d'avoir accès à de nouveaux matériaux. Les blocs en céramique ont de bonnes propriétés mécaniques et une excellente biocompatibilité mais ils sont difficiles à usiner. Ils ne peuvent supporter des déformations plastiques, ce qui conduit à des risques de microfractures des bords fins lors de l'usinage et la réintervention y est délicate. Les composites actuels sont facilement usinables, permettent une réintervention simple mais présentent des propriétés mécaniques et une biocompatibilité inférieures à celles des céramiques, en raison de leur polymérisation incomplète.

Cette étude a pour objectif l'obtention du protocole de fabrication d'une nouvelle classe de composites dentaires thermopolymérisés sous haute pression destinée à la CFAO.

Titre en anglais: New dental resin composite thermopolymerized at high pressure suitable for CAD/CAM

ABSTRACT: The evolution of restorative materials has resulted in biomaterials with improved mechanical and optical properties, such as ceramics and composites, responding to increased aesthetic demand from patients. Furthermore, the emergence of CAD / CAM lead to improved consistency in quality and avoidance of laboratory associated errors and provides access to new materials. Ceramics have good mechanical properties and excellent biocompatibility but are difficult to mill. Besides, they can not withstand plastic deformation, which leads to the risk of microfractures edges during milling, reoperation is difficult. Composites are easy to machine and can be easily repaired; however, their mechanical properties and biocompatibility are inferior to those of ceramics, because of their incomplete polymerization.

The aim of this study was to obtain a process to produce a new class of dental composite blocs, suitable for CAD/CAM, by thermo-polymerisation at high pressure.

## DISCIPLINE : mécanique des matériaux

MOTS-CLES : bloc, composite, CFAO, polymérisation, haute température, haute pression, propriétés mécaniques, infiltration, réseau, vitrocéramique

INTITULE ET ADRESSE DU LABORATOIRE : Unité de Recherches Biomatériaux Innovants et Interfaces (URB2I-EA4462), Faculté de Chirurgie Dentaire, Université Paris Descartes, 1 rue Maurice Arnoux 92120 Montrouge