



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et
de la Recherche Scientifique



Université Echahid Hamma Lakhdar d'El Oued
Faculté des Sciences exactes - Département de Chimie

Mémoire de fin d'étude
En vue de l'obtention du diplôme de
MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie organique

Titre

**L'effet du renforcement de l'hydroxyapatite d'origine
biologique sur les propriétés physico-chimique d'un
composite dentaire.**

Présenté par :

 BACI Inas
 DOUDI Maroua

Promoteur :

Pr. BAYOU Samir

Devant le jury composé de : 06-06-2024

Président

Dr. T. LANEZ

Université d'El Oued.

Examinateur

Pr. M. DEHAMCHIA

Université d'El Oued.

Promoteur

Pr. S. BAYOU

Université d'El Oued.

Année universitaire : 2023/2024

Remerciements

Tout d'abord, nous ne pouvons pas oublier de remercier le bon Dieu, le tout puissant, le plus genoux, de nous avoir donné la foi et la sagesse, qui a éclairé notre chemin et nous donné la volonté, la puissance, la confiance la patience, et le courage pour compléter notre travail de recherche.

*Nos remerciements s'adressent à notre encadreur de mémoire **Pr. SAMIR BAYOU** pour son aide, son suivi, sont support, ses encouragements et ses précieux conseils durant notre travail malgré ses obligations et ses préoccupations.*

*Nous voulons remercier aussi les membres du jury **Dr.LANEZ** et **Pr.DEHAMCHIA** pour avoir accepté d'examiner et juger ce travail.*

Un grand remerciement que nous adressons aux personnels du laboratoire de faculté de science exacte de l'université Hama Lakhdar.

Enfin, on tient à remercier, tous ceux et celles qui ont apporté aide ou soutien, de près ou de loin, à la réalisation de ce modeste travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail qui est le fruit de plusieurs années d'étude à :

Mes chers et respectueux Mama et Papa en récompense de leurs sacrifices et leur clairvoyance qui m'a servirait tout au long de ma vie

A Mes chers frères et sœurs

A Tous mes amis Sarah, Souhila, Radja, Maroua, Rania, Sabrin, Manel, Amira, Nessrine, Abir, mes meilleurs vœux de réussite dans tout ce qu'elles entreprennent

A la personne la plus précieuse de ma vie, et le destin a voulu que nous séparions

A mon cher oncle, que Dieu ait pitié de lui

A toutes les personnes que j'aime et qui m'aiment

A moi-même.

BACI Inas

Dédicace

*Je dédie ce travail à mes parents bien-aimés votre soutien inbranlable
est une source d'inspiration infinie ,votre encouragement et votre amour m'ont permis de pour
etre qui je suis augourd'hui.*

*Mes frères, sœurs et tous mes proches et amis , merci pour votre soutien continu et votre
amour sans fin.*

Mon cher mari, merci d'avoir été mon soutien pendant cette période difficile.

*Mon distingué professeur **BAYOU Samir** merci pour tous vos efforts ,votre dévouement
sincérité pour et votre accomplir ce travail,*

*Enfin, je tiens à me remercier pour tous les efforts déployés depuis un
Certain temps 17 ans*

Vous avez mérité ce succès

DOUDI maroua

ملخص:

منذ أكثر من 60 عاماً، استمر طب الأسنان في التقدم من خلال تطوير أو استبدال الطرق والمواد التقليدية لترميم الأسنان بأخرى وظيفية وجمالية وأكثر أماناً على صحة الإنسان، ولا سيما من خلال استبدال الأملغم بالراتنج، لأن الأملغم يحتوي على مواد سامة. يحتوي الراتنج المحضر في المختبر على مرحلة عضوية مكونة من Bis-GMA كمونومر، و TEGMA كمخفف، و CQ كمحفز ضوئي، و DMAEMA كبادئ، و ZrO₂ و HA كمرحلة غير عضوية (HA مأخوذ من عظام الأبقار كمصدر طبيعي له. (ان نسبة المونمرات، ونوع وحجم الحشو هي عناصر يمكن ان تؤثر على خصائص المركب، لمعرفة ذلك تم تحضير عينات مختلفة النوع ومتفاوتة النسب. تم استخدام التحليل الطيفي FTIR لهذه العينات قبل وبعد البلمرة لتحديد نوع الحشو والنسب الأمثل لكل من الطور العضوي وغير العضوي لتشكيل المركب السني.

كلمات مفتاحية: مركب الاسنان، هيدروكسي-اباتيت، بلمرة ضوئية، مطيافية الاشعة تحت الحمراء، عظام البقر.

Abstract:

Dentistry has been advancing significantly over the past 60 years by developing or replacing traditional methods and materials to repair teeth with functional, aesthetic, and safer ones for human health. This has been particularly achieved by replacing amalgam with resin, as amalgam contains toxic materials. The resin prepared in the laboratory consists of a monomer Bis-GMA, a diluent TEGDMA, a photoinitiator CQ, DMAEMA as initiator, ZrO₂ additive, and HA as inorganic phase (HA derived from cow bones as a natural source). The ratio, type, and size of the filler are factors that can affect the compound's properties. To determine this, different types of samples with varying ratios were prepared. The FTIR analysis was used for these samples before and after polymerization to identify the type of filler and the optimal ratio for both organic and non-organic phases to form the dental compound.

Keywords: Dental composite, Hydroxyapatite, Photo-polymerization, Infrared spectroscopy, Bovine bones.

Resumé

La résine préparée en laboratoire contient une phase organique composée de Bis-GMA comme monomère, de TEGMA comme diluant, de CQ comme photocatalyseur, de DMAEMA comme initiateur, de ZrO₂ et HA comme phase inorganique (HA d'os de bovins comme source naturelle). Le pourcentage de monomères, le type et la taille de la charge sont des éléments qui peuvent affecter les propriétés du composé, des échantillons de différents types et proportions ont été préparés. L'analyse spectroscopique FTIR de ces échantillons a été utilisée avant et après la polymérisation pour déterminer le type de charge et les proportions optimaux des phases organiques et inorganique pour former le composite dentaire.

Mots clés : Composite dentaire. Hydroxyapatite. Photo-polymérisation. Spectroscopie infrarouge. Os de vache.

Liste des abréviations

Symbol	Désignation
Bis-GMA	2,2-bis [4(2-hydroxy- 3- methacryloxy-propyloxy)- phényle] propane
Bis-EMA	2,2-bis [4-(2- methacryloxy-oxythoxy)- phényle] propane
UDMA	Uréthane diméthacrylate
MMA	Méthacrylate de méthyle
EGDMA	Éthylène glycol diméthacrylate
DEGDMA	Diéthylène glycol diméthacrylate
TEGDMA	Triéthylène glycol diméthacrylate
H ₃ PO ₄	Acide ortophosphorique
Al ₂ O ₃	Oxyde d'aluminium
Na ₃ AlF ₆	Fluoroalumine de sodium
SiO ₂	Silice
NaPO ₄	Phosphate de sodium
Ca ₃ (PO ₄) ₂	Phosphate de calcium
CaF ₂	Fluorure de calcium
FNa	Fluorure de sodium
R [•]	Radicaux libres
M	Une première unité monomère
A	Une molécule amorceur
DMAEMA	Di-méthyl-amino-éthyle-méthacrylate
DMPT	N, N-diméthyle-para-toluidine
CQ	Camphorquinone
PPD	Phényle-propane-dione
YbF ₃	Trifluorure d'ytterbium
HAp	L'hydroxyapatite
3-MPS	3-méthacryloxy-propyl-triméthoxy-silane
LED	Light-Emitting Diode
DC	Dégré de conversion
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
ATR	Automatic Target recognition

Liste des figures

Figure [I.1] : Coupe longitudinale de la dent	6
Figure [I.2] : Différentes stades d'une carie dentaire	7
Figure [I.3] : Exemple pour restauration en amalgam	8
Figure [I.4] : Exemple pour restauration en ciment silicate.....	9
Figure [I.5] : Exemple pour restauration en composite dentaire	9
Figure [I.6] : Restauration par stratification esthétique (avant, pendant et après réparation).....	9
Figure [I.7] : Les différentes composantes du composite dentaire et de l'interface avec les tissus dentaires	10
Figure [I.8] : la réaction d'estérification de l'acide méthacrylate et de l'alcool glycidique.....	11
Figure [I.9] : l'additionne du méthacrylate de glycidyle sur les hydroxyles de Bisphénol-A pour donner le Bis-GMA	11
Figure [I.10] : Réaction chimique pour la synthèse de l'UDMA.....	12
Figure [I.11] : Shéma du Bis-EMA.....	12
Figure [I.2] : Exemple de monomère branché.	13
Figure [I.3] : Exemple de monomère hyperbranché.	13
Figure [I.14] : Exemple de monomère époxy.	14
Figure [I.15] : Exemple de monomères polymérisant par ouverture de cycle.....	14
Figure [I.16] : Schéma de formation d'une résine réticulée	15
Figure [I.17] : Structure des agents de chémozpolymérisation d'un composite dentaire.....	16
Figure [I.18] : Décomposition du peroxyde de benzoyle en présence de DMPT	16
Figure [I.19] : Structures schématiques du système photo-initiateur	17
Figure [I.20] : Mécanisme de décomposition de la CQ en présence d'une amine tertiaire	17
Figure [I.21] : Cliché MEB d'un échantillon Chémozpolymérisable	18
Figure [I.22] : Cliché MEB d'un échantillon Photopolymérisable.....	18
Figure [I.23] : les inhibiteurs utilisés dans la matrice de composite dentaire.....	19
Figure [I.24] : Sources naturelles de fabrication d'HA	20
Figure [I.25] : Structure de l'agent de couplage 3-méthacryloxypropyl triméthoxy silane	21
Figure [I.26] : Hydrolyse et condensation de molécules 3-MPS Sur une surface inorganique.....	22
Figure [1. 27] : Réaction d'un vinyle silane à la surface d'une charge minérale d'après Bradem. M et coll..	22

Figure [I.28] : Exemples de silanes méthacrylates photopolymérisables	23
Figure [I.29] : Schéma de la structure d'un composite macrochargé	24
Figure [I.30] : Schéma de la structure d'un composite microchargé Homogène et hétérogène	24
Figure [I.31] : Schéma de la structure d'un composite hybride à midi et mini-particules	25
Figure [I.32] : Schéma de la structure d'un composite nano-hybride	25
Figure [I.33] : Principe de la photopolymérisation	28
Figure [I.34] : Formation d'un polymère réticulé par polymérisation d'une formulation Bis-GMA/TEGDMA	28
Figure [I.35] : Quelques exemples de lampes	29
Figure [I.36] : Représentation schématique d'une contraction volumique	30
Figure [I.37] : Schéma du suivi cinétique de la réaction de photopolymérisation par FTIR-ATR	31
Figure (II.1) : Etape de déprotéination de l'hydroxyapatite dans la solution NaOH.....	40
Figure (II.2) : fonctionnalisation de zircone par l'agent de couplage.....	41
Figure (II.3) : Spectre IR de 3-MPS.....	42
Figure (II.4) : Spectres FTIR de ZrO_2 avant et après fonctionnalisation.....	42
Figure (II.5) : Spectres FTIR de hydroxyapatite avant et après fonctionnalisation.....	43
Figure [II.6] : Hydrolyse de 3-MPS.....	41
Figure [II.7] : Greffage de 3-MPS sur la charge.....	41
Figure (II.8) : Spectre infrarouge de l'hydroxyapatite synthétisé	44
Figure (III.1) : (a) Echantillon positionné au contact du cristal de l'appareil ATR. (b) Réaction de photopolymérisation de composite élaboré sur la surface du cristal	51
Figure (III.2) : Réaction de polymérisation de la formulation Bis-GMA/TEGDMA.....	52
Figure(III.3) : Spectres IR de composé dentaire avant et après photo-polymérisation.	53
Figure(III.4) : Evolution du diluent réactif sur le degré de conversion.	53
Figure(III.5) : Degré de conversion en fonction de la teneur en masse en HAp	54
Figure (III.6) : Degré de conversion en fonction de la teneur en masse en ZrO_2	55
Figure (III.7) : Variation de la conversion de la formulation 75%Bis-GMA/25%TEGDMA à différentes teneurs en masse en ZrO_2 et en HAp.	55

Liste des tableaux :

Tableau [I.1] : Les différents types de monomères contrôleurs de viscosité [14].	14
Tableau [I.2] : Taille des particules de charge [10].	20
Tableau [I.3] : Résines composites récentes d'après Raskin et coll. [33].	26
Tableau [I.4] : Les propriétés physico-chimiques et mécaniques des composites dentaires [34]	27
Tableau [I.5] : Avantages et Inconvénients des différentes lampes à photopolymériser [18].	29
Tableau [I.6] : Contraction volumique de monomères dentaires [38].	30
Tableau (II.1) : Caractéristiques physicochimiques des charges utilisées.	39
Tableau (III.1) : Formules chimiques et les principales caractéristiques des monomères utilisés en phase organique	49
Tableau (III.2) : Formules chimiques et principales caractéristiques du système d'amorçeur	50

Tables des matières

Remerciments.....	i
Dédicace.....	ii
Resumé	vi
Liste des abréviations	vii
Liste des figures	viii
Liste de tableau :	x
Tables des matières	xi
Introduction générale.....	1

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

Introduction :	6
I- La dent :	6
I.1- Tissus dentaires :	6
I.1.1- Email :	6
I.1.2- Dentine :	7
I.1.3- Cément :	7
I.2- La carie dentaire :	7
I.3- La dentisterie restauratrice :	7
I.4- Matériaux de restauration dentaire :	8
I.4.1- L'amalgame dentaire :	8
I.4.2- Les silicates :	8
I.5- Composite dentaire :	10
I.6- Composition et structure d'un composite dentaire :	10
I.6.1- La phase organique (matrice) :	10
I.6.1.1- La résine matricielle :	10
I.6.1.2- Les contrôleurs de viscosité :	14
I.6.1.3- Les agents de la polymérisation :	15
I.6.1.4- Les inhibiteurs de prise :	18
I.6.2- Phase inorganique :	19
I.6.2.1- La nature des charges :	19
I.6.2.2- taille des charges :	20

I.6.2.3- Les propriétés des charges :	21
I.6.3- Les agents de couplage :	21
I.7- Classification des résines composites :	23
1.7.1 Composites macrochargés (traditionnels ou conventionnels)	23
1.7.2 Composites Microchargés	24
1.7.3 Composites hybrides	24
1.7.4 Nanocomposite :	25
I.8- Les propriétés physico-chimiques et mécaniques des composites :	26
I.9- Photopolymérisation des résines composites dentaires :	28
I.9.3- Lampes utilisées en odontologie :	29
I.10- La contraction de polymérisation :	30
I.11- Suivi cinétique de la réaction de photopolymérisation par FTIR-ATR :	31

Chapitre 2 : Fonctionnalisation des charges

II. Introduction :	38
II.1. Protocole expérimental :	39
II.1.1. Produits utilisés :	39
II.1.2. Matériels utilisés :	40
II.1.3. Préparation de la poudre d'HAp :	40
II.1.4. Procédure de fonctionnalisation :	40
II.1.4.1 Fonctionnalisation des ZrO_2 par 3-MPS :	41
II.1.4.2 Fonctionnalisation des HAp par 3-MPS :	41
II.2.1. Résultats et caractérisation des produits finis :	41
II.2.2. Discussion	43
Conclusion :	46
Références bibliographiques	47

Chapitre3 : Etude expérimentale des formulations dentaires chargées

III .Introduction:	49
III.1. Protocole expérimental :	49
III.1.1. Produits utilisés :	49
III.1.2. Matériels utilisés :	50

III.1.3. Préparation des composites expérimentales :	50
III.1.4 Méthode de suivi de la réaction de photopolymérisation	51
III.1.4.1 Appareillage d'analyse :	51
III.1.4.2 Préparation de l'échantillon à analyser par IR :	51
III.1.4.3 Détermination du degré de conversion (DC) :	52
III.2. Etude du degré de conversion des composites élaborés :	53
III.2.1. Effet du diluent réactif sur le DC :	53
III.2.2. Effet du Taux de charges sur le DC :	54
III.4.3. Effet de la nature des charges sur le DC :	55
Conclusion.....	57
Conclusion générale	58

Introduction générale

Introduction générale

L'odontologie a connu un essor considérable avec l'évolution des résines composites à base de méthacrylate dans le domaine des restaurations dentaires [1,2]. Actuellement les recherches se sont orientées vers l'amélioration des propriétés et l'augmentation de la longévité de ces biomatériaux. En effet, comparés aux amalgames mercuriques utilisés jusqu'alors, ces composites offrent des propriétés esthétiques nettement supérieures, une bonne biocompatibilité, de bonnes propriétés physico-chimiques et une mise en œuvre relativement aisée [3-5].

Les matériaux de restauration dentaire sont constitués de deux phases [6] : une matrice organique, généralement constituée d'une résine thermodurcissable contenant des groupes fonctionnels méthacryliques téléphériques qui permettent d'obtenir des matériaux hautement réticulés après photopolymérisation des doubles liaisons. La deuxième phase inorganique est constituée de charges renforçantes de différentes natures (minérales ou organiques), assurant la tenue mécanique du matériau [7]. L'interface entre les deux phases (résine/charge) est constituée par l'agent de couplage, assurant la cohésion du matériau.

Les composites ont subi au cours du temps des changements et améliorations constants, avec le développement de nouvelles résines et de nouveaux types de charges [8].

La principale évolution récemment constatée réside en l'apport de la nanotechnologie, c'est-à-dire, la production de particules de l'ordre nanométrique par le procédé sol-gel [9]. Celle-ci a permis l'apparition d'une nouvelle famille de matériau : les composites microhybrides nanochargés [8,10]. Parmi les charges fabriquées par cette méthode on a le verre silicaté, borosilicaté ou Fluorosilicaté et les particules colloïdales telles que le SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , YbF_3 ...[11].

Les techniques d'élaboration de ces charges par le procédé sol-gel ou par la synthèse colloïdale sont coûteuses. En plus, la composition du composite est loin de celles des tissus dentaires, l'émail et/ou la dentine dont l'hydroxyapatite (HAp) est la principale composante minérale de l'émail dentaire. L'utilisation de l'HAp comme charge naturel dans la fabrication de composite dentaire est une voie intéressante. D'autre part, Peu de recherches

ont été menées sur la présence de nanocharges sur la réaction de photopolymérisation des composites dentaires.

Pour cela l'objectif général de ce travail sera donc focalisé sur :

- 1) Elaboration du composite dentaire renforcé par des HAp d'origine biologique provenant des os de vaches (matériau naturel et moins coûteux).
- 2) Elaboration du composite dentaire renforcé par des charges ZrO_2 sont des nanoparticules.
- Influence de l'incorporation de ces charges sur le degré de conversion de la réaction de photopolymérisation.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres :

Le premier chapitre sera consacré à un rappel bibliographique sur l'anatomie des dents, les différentes étapes des caries dentaires et l'évolution des matériaux dentaires de restaurations pendant les dernières années. Ensuite, des notions sur le principe et le mécanisme de la photopolymérisation radicalaire seront réalisés. Ainsi que les techniques d'analyses qui permettent de déterminer le degré de conversion.

Le second chapitre décrira la synthèse de greffage d'agent de couplage sur la surface des charges HAp et ZrO_2 ainsi que leurs caractérisations spectrales.

Le troisième chapitre est consacré à élaboration des formulations dentaires expérimentale chargées par HAp et ZrO_2 et étudier les différents paramètres qui influent sur la photopolymérisation, tel que l'effet de diluant réactif, le taux de charges,... sur le degré de polymérisation de ces formulations chargées.

- 1) F.Chaput, A.CH.Faure. Composites dentaires. Techniques de l'Ingénieur, pp.MED7500 v1. 10.51257/a-v2-med7500. hal-02362465. 2019.
- 2) RANDOLPH (L.D.) et al. -Developing à more appropriate classification system for modern resin-based composite technologies, chapitre dans Dental Composite Materials for Direct Restorations, Springer 2018.
- 3) D.A.Terry, Direct applications of a nanocomposite resin system : Part 1-The evolution of contemporary composite materials. Pract. Proced. Aesthet. Dent., 16, 417-422, 2004
- 4) Y.K.Lee, B.S.Lim, S.H.Rhee, H.C.Yang, J.M.Powers. Color and translucency of A2 shade resin. composites after curing, polishing and thermocycling. Oper. Dent., 30, 436-442, 2005.
- 5) N.Moszner, S.Klapdohr, Nanotechnology for dental composites. Int. J. Nanotechnol., 1, 130-156, 2004.
- 6) J.Vreven, A.Raskin, J.Sabbagh, G.Vermeersch, G.Leloup: Résine composites. Encycl. Méd Chir (Elsevier SAS, Paris), Odontologie, 23-065-E-10 :1-21, 2005.
- 7) J.Ferracane . Resin composite-state of the art. Dent Mater, 27:29-38. 2011.
- 8) G.N. Berthault, A.L. Durand, J.J. Lasfargues, F. Decup. Novel composites: evaluation and clinical interests of direct technique restorations. Rev Odont Stomat. 37:177-197, 2008.
- 9) C.Belon, Synthèse de revêtements hybrides organique-inorganique par photopolymérisation Sol-Gel. Thèse de Doctorat, U.H.A. de Mulhouse, 2010
- 10) A.Raskin, J.P.Salomon, J.Sabbagh, Les résines composites : classification-évolution. Réal. Clin.16, 297-312, 2005.
- 11) MILETIC (V.) -Dental Composite Materials for Direct Restorations, Springer 2018.

Chapitre 1 :
Synthèse bibliographique

Introduction :

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés, à l'étude odontologique plus précisément à l'anatomie de la dent et les tissus dentaires qui entrent en contact avec les résines composites dentaires. Nous discuterons ensuite sur la composition des matériaux de restauration dentaire utilisés en dentisterie ces dernières années. Après quelques données générales sur les principes photochimiques, nous rappellerons les mécanismes réactionnels et les techniques d'analyse permettant d'étudier la photopolymérisation de ces systèmes.

I- La dent :

La dent est un organe vivant destiné à couper et à broyer les aliments, implanté dans la cavité buccale, plus particulièrement dans l'os du maxillaire par une ou plusieurs racines [1]. La dent comporte trois tissus durs : l'email, la dentine et le ciment.

I.1- Tissus dentaires :

Le processus de restauration dentaire considère l'interaction (composite / dent) comme un facteur très précis qui dépend principalement du tissu dentaire. Sur la coupe longitudinale de la dent, trois tissus dentaires différents peuvent entrer en contact avec les résines composites (figure [I. 1]).

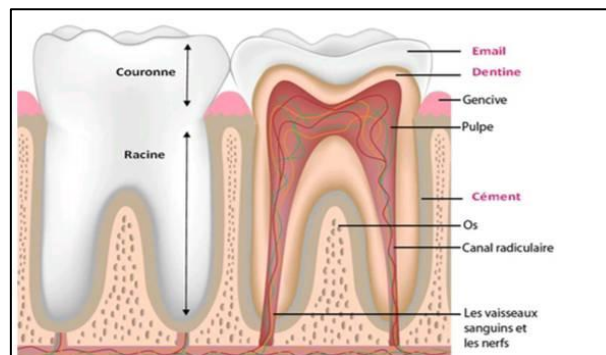


Figure [I.1] : Coupe longitudinale de la dent [1].

I.1.1- Email :

L'émail est la couche externe qui recouvre la couronne des dents. Ce tissu est connu pour être le plus dur et le plus minéralisé de l'organisme. En effet, il est composé, d'une substance minérale sous forme de cristaux d'hydroxyapatites de calcium ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). Cette substance minéralisée représente 96 % à 98 % en masse de l'émail et de 2% à 4% en masse représente la substance organiques et l'eau [2].

I.1.2-Dentine :

La dentine, appelée aussi l'ivoire, est le tissu minéralisé qui occupe le volume le plus important dans l'organe dentaire. Elle est composée d'une phase minérale (70% d'hydroxyapatites), 20% d'une phase organique (le collagène) et à 10% d'eau. La dentine recouverte par l'émail au niveau de la couronne et par le ciment au niveau de la racine de la dent [2].

I.1.3-Cément :

C'est un tissu minéralisé recouvrant la racine. Tissu conjonctif spécialisé, le moins dur des trois tissus dentaires [3]. Il est composé d'environ 65% d'une phase minérale (forme de cristaux d'hydroxyapatite), 23% d'une phase organique et 12% de phase aqueuse [4].

I.2-La carie dentaire :

La carie est une maladie infectieuse de la partie minéralisée de la dent. Elle est d'origine externe et entraîne un ramollissement progressif de ces tissus durs, aboutissant à la formation d'une cavité (figure [I.2]). Généralement la carie se développe toujours de l'extérieur vers l'intérieur, c'est-à-dire de l'émail jusqu'à la pulpe de la dent. Si elle n'est pas soignée peut provoquer des douleurs et un abcès dentaire [5].

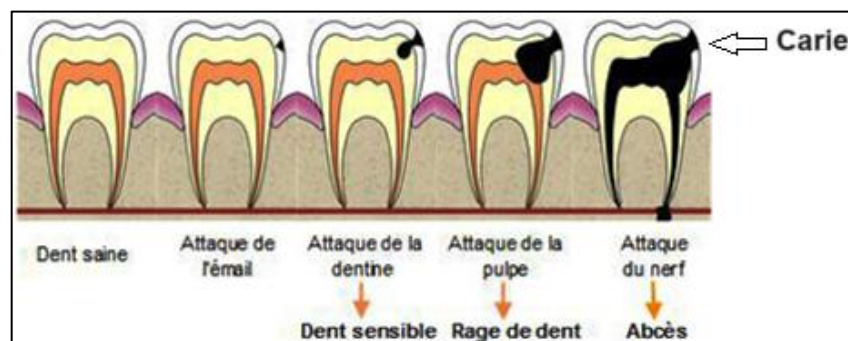


Figure [I.2] : Différentes stades d'une carie dentaire [6].

I.3- La dentisterie restauratrice :

Ce terme désigne la gestion intégrée des problèmes bucco-dentaires et la remise à l'état fonctionnel et esthétique de la bouche par remplacement des tissus dentaires solides perdus par des matériaux de restaurations dentaires appropriés.

A titre d'exemple pour les affections d'origine carieuse ; le traitement vise à arrêter l'évolution de la carie et à éliminer les zones tissulaires abimées, favoriser la cicatrisation des tissus sains sous-jacent, éviter la récurrence, restaurer la forme anatomique et fonctionnelle de la dent [7].

I.4- Matériaux de restauration dentaire :

I.4.1- L'amalgame dentaire :

L'amalgame dentaire est un mélange de métaux en poudre et de mercure liquide. La poudre d'alliage contient des proportions variables, d'argent, de cuivre et de faible quantité de zinc. Cette poudre est durcit en présence de mercure pure pour obtenir un matériau solide. Le mercure représente environ 50% de matériau finale.

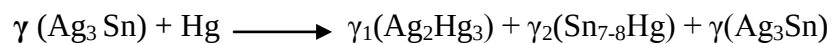
Les amalgames sont des matériaux présentant des bonnes propriétés mécaniques. Mais lors de la mastication de petites quantités de mercure peuvent être libérées dans la bouche, ce qui est connu pour être hautement toxique pour la santé (figure [I.3]) [8].



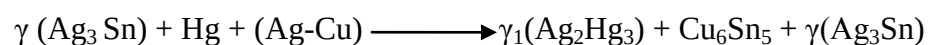
Figure [I.3] : Exemple pour restauration en amalgame [8].

Selon les différents types de poudre, Marshall et coll, décrivent les réactions suivantes :

Amalgame conventionnel :



Amalgame à phase dispersée :



Amalgame HCSC :



I.4.2- Les silicates :

Ces matériaux ont été obtenus par la réaction d'une solution d'acide sur une poudre basique. La solution est constituée de phosphorique H_3PO_4 tamponné et d' H_2O . Par contre la poudre est composée en majorité d'alumines Al_2O_3 , de fluoroalumine de sodium ou cryolithe Na_3AlF_6 , avec adjonctions de silice SiO_2 , de phosphate de sodium NaPO_4 , de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, de fluorure de calcium CaF_2 et de sodium FNa. Le problème de ces matériaux

résidait dans l'acidité du produit. Cette acidité peut conduire à des inflammations pulpaires [9].

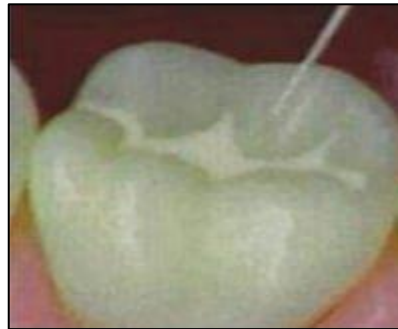


Figure [I.4] : Exemple pour restauration en ciment silicates [8].

Tous ces défauts ont conduit de nombreux chercheurs à négliger ces matériaux d'obturations dentaires et de les remplacer par de nouveaux biomatériaux esthétiques, moins toxiques et résistants à la nature du milieu buccal, ce sont les composites dentaires (figure [I.5 et I.6]).



Figure [I.5] : Exemple pour restauration en composite dentaire [8].

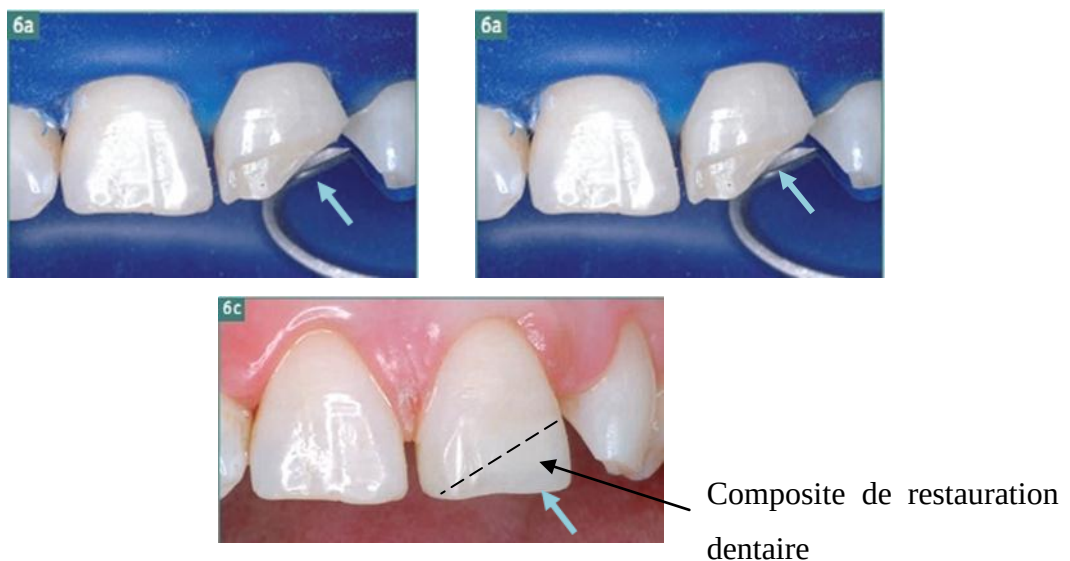


Figure [I.6] : Restauration par stratification esthétique (Avant, pendant et après réparation) [1].

I.5- Composite dentaire :

Un composite dentaire est un biomatériau d'obturation hétérogène constitué d'une matrice résineuse appelée phase organique dans laquelle sont dispersées des charges principalement minérales. Ces charges représentent la phase inorganique. La liaison des deux phases est assurée par un agent de couplage. Les composites sont fixés aux tissus dentaires via un adhésif (figure [I.7]) [10].

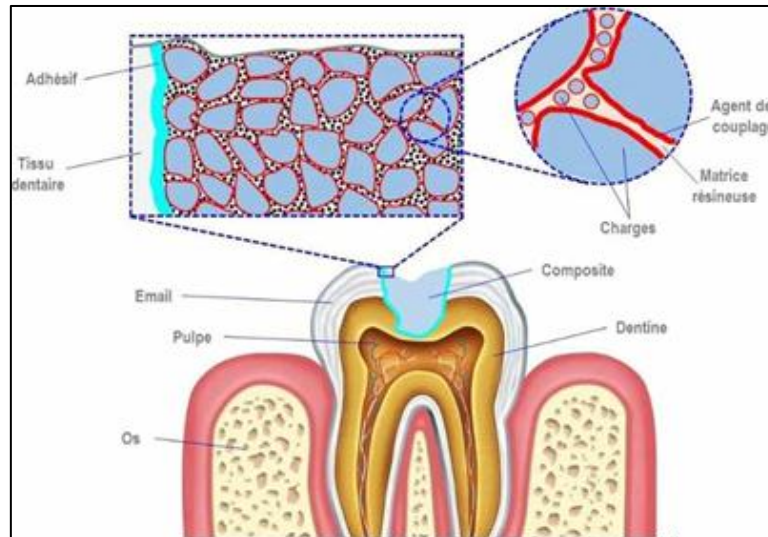


Figure [I.7] : Les différentes composantes du composite dentaire et de l'interface avec les tissus dentaires [10].

I.6- Composition et structure d'un composite dentaire :

I.6.1- La phase organique (matrice) :

La phase organique représente 25 à 50% de volume du composite, Elle se compose :

- D'une résine matricielle.
- Des contrôleurs de viscosité.
- Des agents de polymérisation.
- Des inhibiteurs de prise.

I.6.1.1- La résine matricielle :

La résine matricielle est le composant chimiquement actif du composite. Elle est généralement constituée d'oligomères ou de monomères bi-fonctionnels porteurs de fonctions méthacrylate, polymérisables par voie chimique ou photochimique. Tel que le bisphénol A-Glycidyl Méthacrylate (Bis-GMA), l'Uréthane diméthacrylate (UDMA), etc... Ces derniers permettent la création de réticulations au sein du polymère [2].

- Bis-GMA

Le Bis-GMA et ses dérivés constituent la base de la plupart des résines matricielles. Sa synthèse s'effectue en deux temps [11] :

1/ Réaction d'estérification : Le méthacrylate de glycidyle est formé à partir de la réaction d'estérification de l'acide méthacrylate et de l'alcool glycidique.

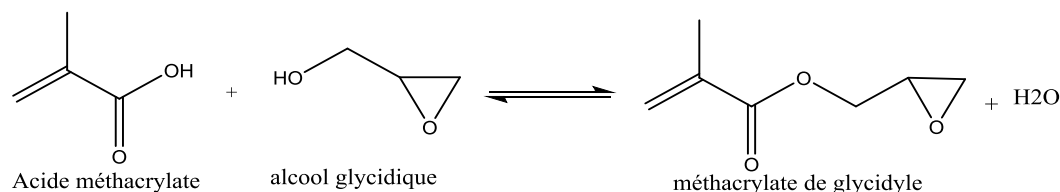


Figure [I.8] : la réaction d'estérification de l'acide méthacrylate et de l'alcool glycidique [11].

2/ Réaction par addition : le méthacrylate de glycidyle formé s'additionne sur les hydroxyles de Bisphénol-A pour donner naissance au Bis-GMA.

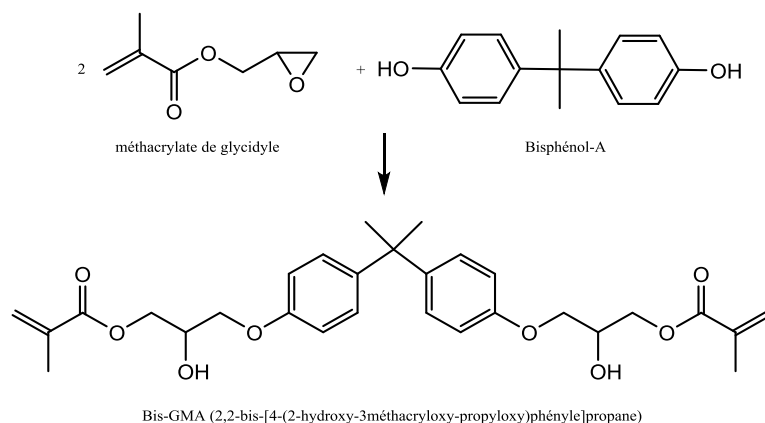


Figure [I.9] : l'addition du méthacrylate de glycidyle sur les hydroxyles de Bisphénol-A pour donner le Bis-GMA [11].

Le monomère Bis-GMA a été synthétisé pour la première fois par le chercheur chimiste R.L. Bowen en 1965.

Caractéristiques de Bis-GMA :

- Un monomère de grande masse molaire
- La présence d'un cycle phénol permet de diminuer la rétraction de prise et assure la rigidité du matériau.
- Les groupements hydroxyles entraînent une viscosité importante au Bis-GMA [11].

- **L'UDMA :**

Un autre type de monomère di-méthacrylique, utilisé dans les résines composites dentaires, est l'uréthane diméthacrylate (UDMA) également appelé di-uréthane. Il a été mis au point en 1974. L'UDMA est un monomère plus flexible, qui a le même rôle que le Bis-GMA dans la matrice. Ce composé contient des groupements uréthane caractérisés par la présence de groupements NH pouvant former des liaisons hydrogène. Certains produits commerciaux contiennent l'UDMA comme seul monomère dans la phase organique tandis que d'autres le combinent au Bis-GMA. [7]. Sa synthèse est représentée comme suit [12] :

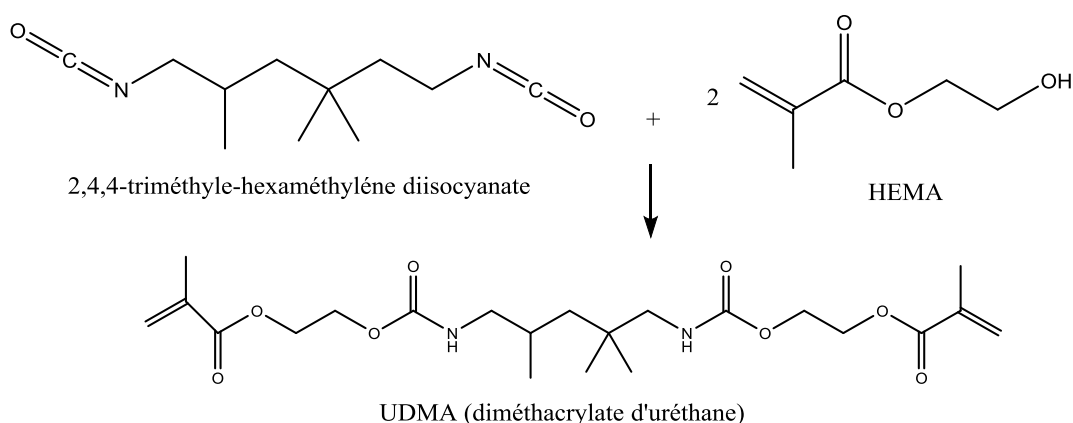


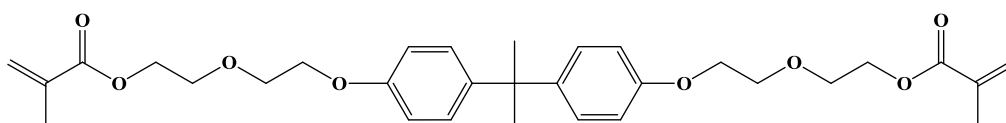
Figure [I.10] : Réaction chimique pour la synthèse de l'UDMA [12].

Caractéristiques de l'UDMA :

- Un monomère de grande masse molaire, peu toxique pour la pulpe.
- Plus faible viscosité que la Bis-GMA, mais forte rétraction de prise.
- le monomère UDMA est plus réactif que le Bis-GMA grâce à la flexibilité de sa structure moléculaire [11].

- **Bis-EMA**

Le Bis-EMA est un monomère hydrophobe de grande masse molaire. La faible mouillabilité vis-à-vis de l'eau ou de la salive permettrait de minimiser la percolation marginale et de préserver les propriétés mécaniques du composite placé de manière prolongée dans la salive [13].



Ethoxylatedbisphenol A dimethacrylate (Bis-EMA)

Figure [I.11] : Shéma du Bis-EMA [13].

Autres oligomères :

L'orientation la plus prometteuse a pour objectif, la mise au point de monomère sans ou à très faible rétraction de polymérisation. Des études ont été menées afin de développer d'autres types d'oligomères. Parmi ceux-ci, on trouve de nombreux dérivés des méthacrylates : des monomères branchés ayant de nouvelles géométries ⁽¹⁻³⁾ et des monomères hyperbranchés ⁽⁴⁻⁵⁾ ou dendrimères ⁽⁶⁻⁷⁾ (Figure [I.12] et [I.13]), mais aussi de nouvelles familles, telles que les résines cyclique (Figure [I.14] et [I.15]), Malgré les énormes efforts de recherche, aucun de ces matériaux n'est encore commercialisé.

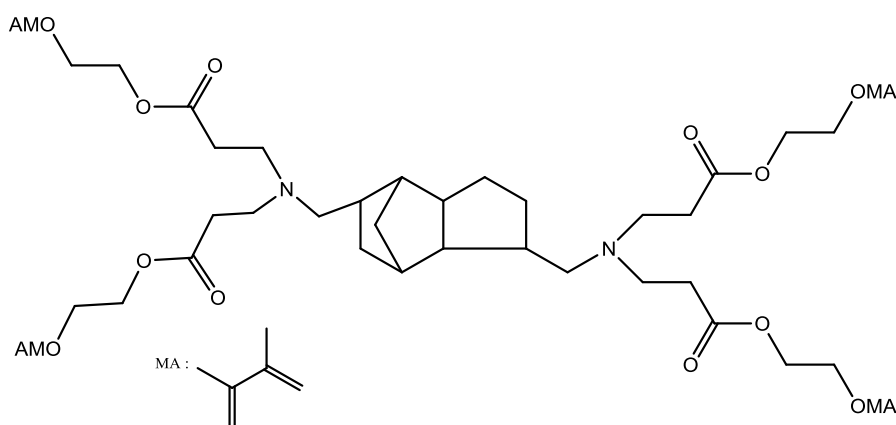


Figure [I.12] : Exemple de monomère branché.

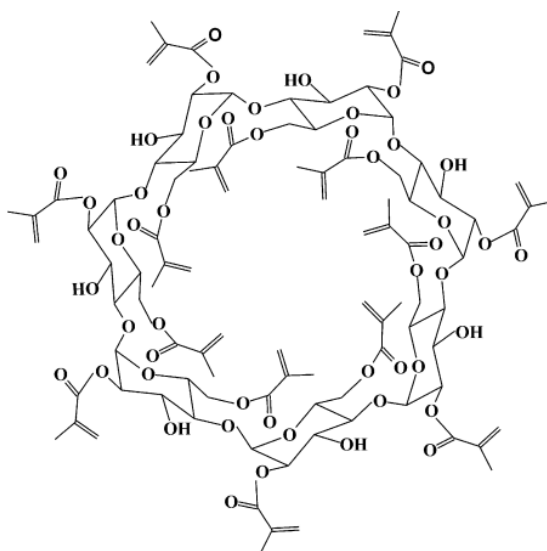


Figure [I.13] : Exemple de monomère hyperbranché.

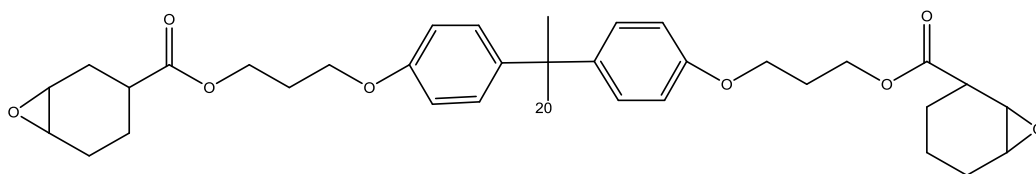


Figure [I.14] : Exemple de monomère époxy.

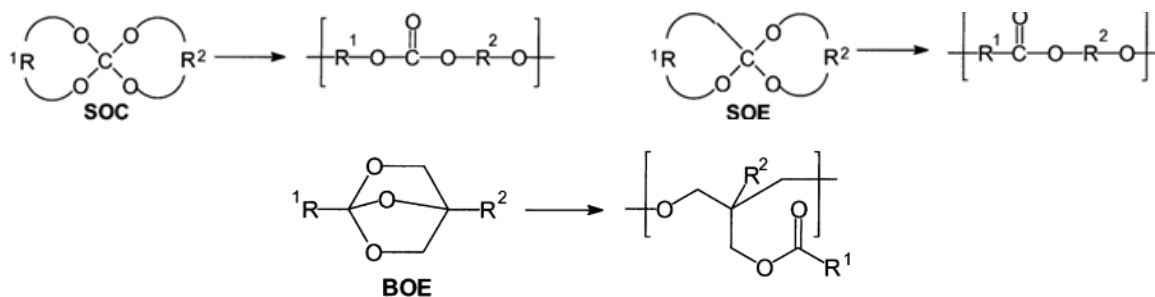


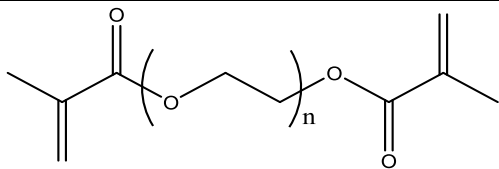
Figure [I.15] : Exemple de monomères polymérisant par ouverture de cycle.

I.6.1.2- Les contrôleurs de viscosité :

Les monomères de bis-GMA et d'UDMA sont des liquides très visqueux du fait de leur poids moléculaire élevé. Cette très haute viscosité les rend inutilisables en clinique. Pour contrebalancer ce problème dû à la haute viscosité du bis-GMA et d'UDMA, les fabricants incorporent dans la résine matricielle des monomères de faible viscosité, connus sous le nom de contrôleurs de viscosité ou diluants. Le tableau [I.1] représente les différents types de monomères contrôleurs de viscosité [7].

Tableau [I.1] : Les différents types de monomères contrôleurs de viscosité [14].

Nom de monomères contrôleurs de viscosité	Formule
MMA : Méthacrylate de Méthyle	
EGDMA : Ethylène Glycol Diméthacrylate	

DEGDMA (n=2) : DiEthylène Glycol Diméthacrylate	
TEGDMA (n=3) : TriEthylène Glycol Diméthacrylate	

Bien que présentant des inconvénients sur le plan de la biocompatibilité, les diluants les plus utilisés dans les formulations dentaires sont les diméthacrylates d'éthylène glycol, et en particulier le TEGDMA. Ils rendent le matériau plus flexible et moins cassant mais réduit sa résistance à l'abrasion.

I.6.1.3- Les agents de la polymérisation :

Une réaction de polymérisation est une réaction en chaîne amorcée par des agents de polymérisation. Une fois la réaction amorcée la matrice résineuse se transforme à un polymère réticulé (figure I.16) [7].

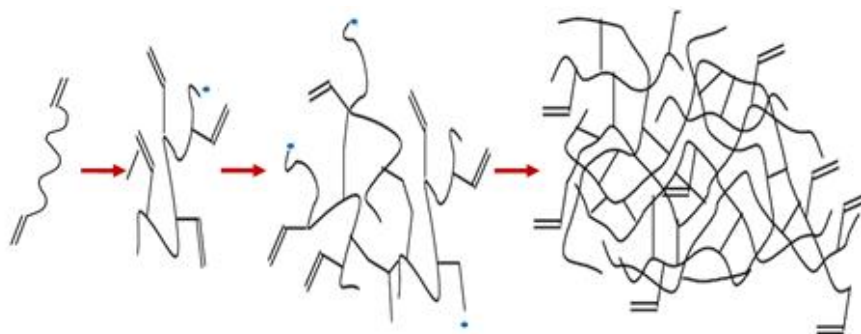
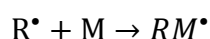


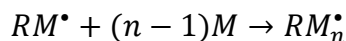
Figure [I.16] : Schéma de formation d'une résine réticulée [1].

Le mécanisme de la polymérisation repose sur la décomposition d'une molécule initiatrice ou amorceur (A) en radicaux libres ($R^\bullet$) par un activateur. Ces radicaux libres provoquent l'ouverture de la double liaison $C=C$ du monomère (M) lors de l'étape d'initiation et l'élongation du macro-radical par addition des monomères (M) se produit dans l'étape de propagation. Après cette étape, les macro-radicaux se combinent ou dismutent pour donner naissance à un polymère réticulé (P). Les trois étapes de la polymérisation radicalaire : sont schématisées comme suit [11] :

- Amorçage :

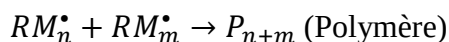


- Propagation :

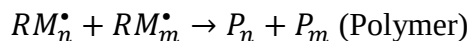


- Terminaison :

- Par combinaison :



- Par dismutation :



En dentisterie, les réactions de polymérisation sont réalisées soit chimiquement (chémopolymérisation), soit photo-chimiquement (photopolymérisation), en raison des agents de polymérisation utilisés dans la réaction.

A/- Les agents de chémopolymérisation [11] : les principaux amorceurs utilisés dans les composites pour la génération des radicaux primaires sont des dérivés de peroxyde, et en particulier le Peroxyde de benzoyle (Figure [I.17]) associé avec des amines tertiaires, tel que le N, N-diméthyle-para-toluidine (DMPT) qui joue le rôle d'activateur (Figure [I.18]).

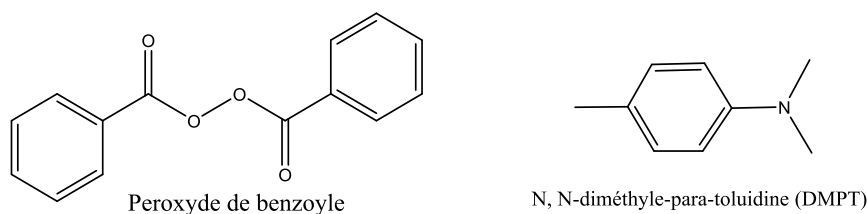


Figure [I.17] : Structure des agents de chémopolymérisation d'un composite dentaire [10].

La figure [I.18] montre le schéma de la réaction d'amorçage par le peroxyde de benzoyle et la N, N-diméthyle-para-toluidine (DMPT).

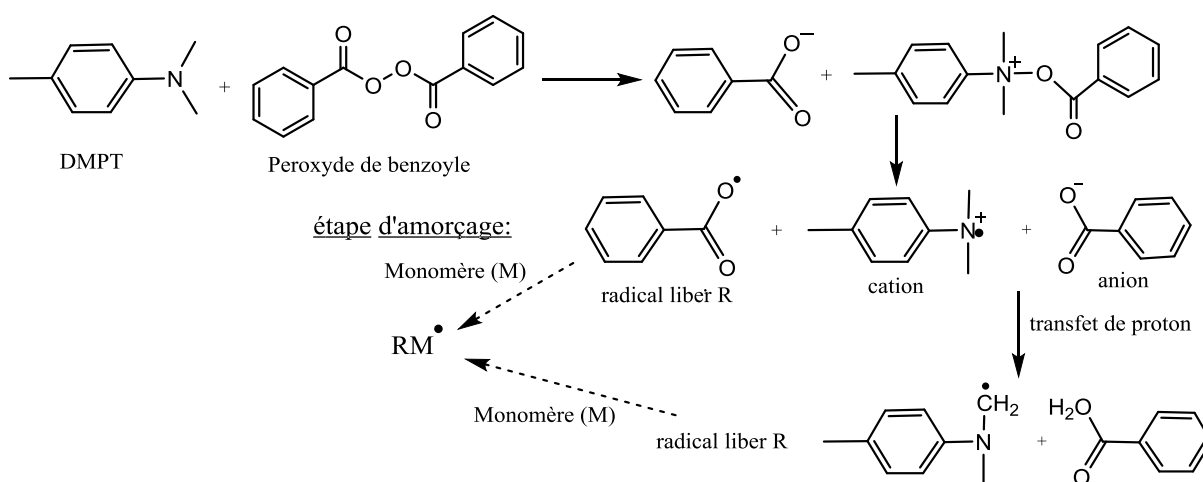


Figure [I.18] : Décomposition du peroxyde de benzoyle en présence de DMPT [10].

B/- Les agents de photopolymérisation [11] : Dans ce cas, l'activateurs sont des photons de la lumière bleue. L'amorceurs est une amine tertiaire, le Di-Méthyl-Amino-Éthyle-Méthacrylate (DMAEMA) à laquelle on ajoute un photo-sensibilisateur pour augmenter la rapidité de la réaction. Le photo-sensibilisateur le plus utilise est la camphoroquinone (CQ), mais deux autres molécules sont également utilisées : la lucirin (TPO) et le phényle propanedione (PPD).

La figure [I.19] représente les différents photo-sensibilisateurs incorporés dans la formulation d'un composite dentaire.

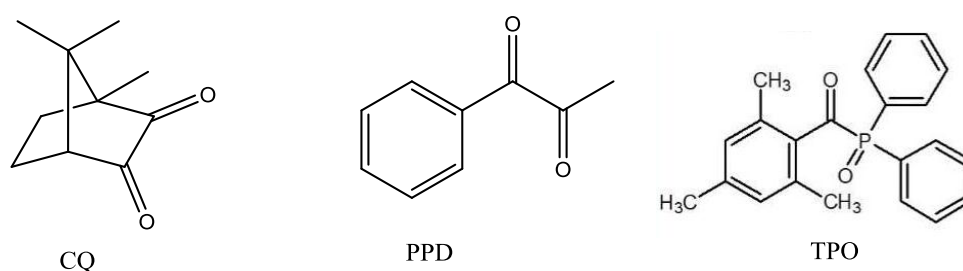


Figure [I.19] : Structures schématiques du système photo-initiateur [15].

La figure [I.20] montre le schéma de la réaction d'amorçage de la CQ avec l'amine tertiaire.

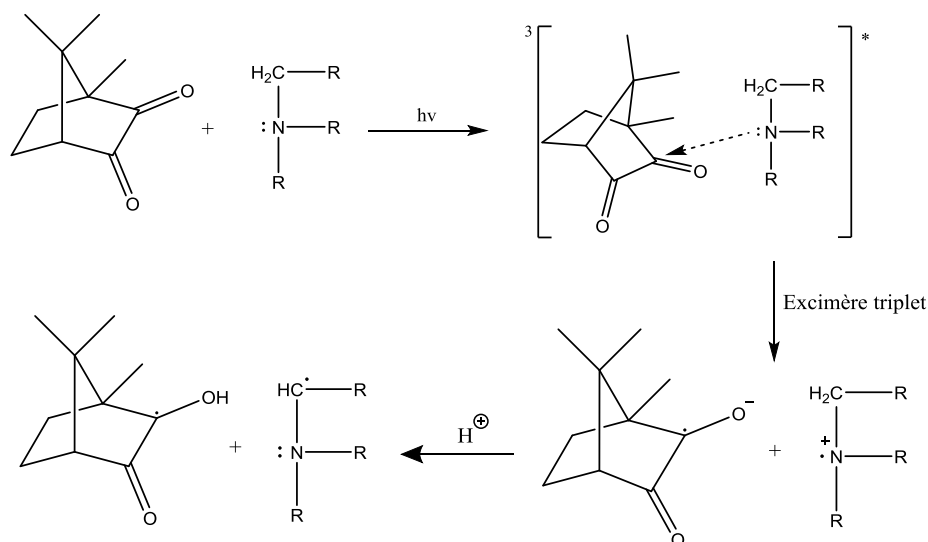


Figure [I.20] : Mécanisme de décomposition de la CQ en présence d'une amine tertiaire [15].

Une fois que la CQ absorbe une unité d'énergie lumineuse, elle entre dans un état élevé et se combine avec l'amine pour créer un excimère triplet. Finalement, cet excimère se décompose

lorsque l'hydrogène est transféré à l'amine, entraînant la formation d'une amine radicalaire qui déclenche le processus de polymérisation.

Il faut noter que dans les premiers composites dentaires dits chémo-polymérisables, le praticien disposait d'un système bi-composant contenant deux pâtes. Une contient l'amorceur, en général le peroxyde de benzoyle, et l'autre un activateur telle qu'une amine tertiaire. Le mélange de ces deux pâtes incorpore toutefois des bulles d'air qui provoquent une porosité élevée. Le matériau présente alors une surface rugueuse. Après mélange le temps d'utilisation du composite est limité (Figure [I. 18]). De nos jours, la polymérisation est amorcée par voie photochimique, l'intérêt principal de ce procédé réside dans l'utilisation d'un système monocomposant et dans sa vitesse d'exécution [16] (Figure [I.20]).

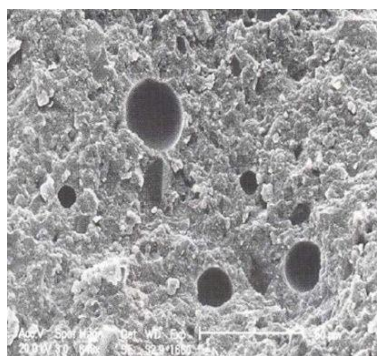


Figure [I.21] : Cliché MEB d'une résine dont polymérisation, qui se fait à température ambiante est provoquée par agent chimique [17].

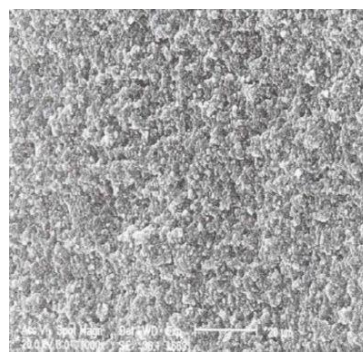


Figure [I.22] : Cliché MEB d'un échantillon Photopolymérisable [17].

I.6.1.4- Les inhibiteurs de prise :

Les matériaux composites doivent pouvoir être conservés sans qu'il y ait de polymérisation spontanée. Les inhibiteurs de prise se caractérisent par une forte réactivité avec les radicaux libres. Si des radicaux libres sont formés comme, lors de l'exposition du composite à la lumière ambiante pendant la manipulation, l'inhibiteur réagit prioritairement avec les radicaux libres, empêchant un début de polymérisation. Ce n'est qu'après consommation de tout l'inhibiteur que les radicaux libres induisent la polymérisation [18]. Les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont le butylhydroxytoluène (BHT) et l'hydroquinone monométhylque d'éther (MEHQ) agent antioxydant anti free radicals (figure [23]).

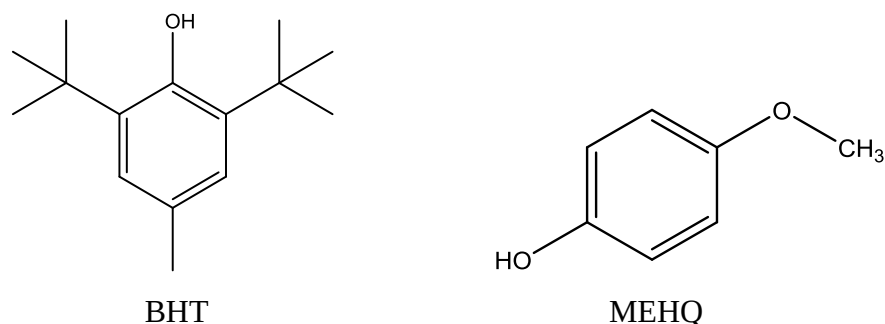


Figure [I.23] : les inhibiteurs utilisés dans la matrice de composite dentaire

I.6.2- Phase inorganique :

La phase inorganique est constituée par des charges qui permettent d'augmenter les propriétés mécaniques, de réduire le coefficient de dilatation thermique et le retrait de polymérisation et donnent une bonne radio opacité au matériau.

Le renforcement de la résine composite est rendu possible par l'inclusion de charges, qui constituent le composant inerte. Ces charges peuvent être de nature minérale, organo-minérale et/ou organique, et leurs caractéristiques telles que la forme, la taille et le pourcentage diffèrent selon les différents types de composites [7].

I.6.2.1- La nature des charges :

A/- Les charges minérales : sont des dioxydes de silicium (SiO_2) et de verre métallique. Le SiO_2 est représenté sous différentes formes :

- Formes cristallines (cristobalite, tridymite, quartz) : Ces formes sont dures et résistantes.
- Forme non cristalline (verre borosilicaté) : propriétés mécaniques et esthétique intéressante.

Le verre métallique lourd est utilisé dans le composite, afin de conféré au matériau une radio opacité. Parmi les verres utilisés on a :

- Verre silicate de baryum ou de strontium.
 - Verre de dioxyde de zirconium.
- Trifluorure d'ytterbium(YbF_3) ou yttrium.

B/- Les charges organo-minérales : sont constituées d'un noyau minéral, tel que de la silice vitreuse ou de l'aérosol, enveloppé par une matrice résineuse polymérisée [19].

C/- Les charges organiques : sont des charges constituées de résine matricielle polymérisée sont ajoutées au composite pour diminuer la rétraction de polymérisation de la résine et le coefficient d'expansion thermique, améliorer les propriétés optiques et augmenter la dureté du matériau.

Il existe des charges naturelles, peut être envisagé dans la formulation d'un composite dentaire, nous mentionnons le Hydroxyapatite (HAp) ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) dérivé de sources biologiques. Les organes vivants ont une plus grande affinité pour cette dernière car elle est très similaire à l'apatite présente dans les os humains. Ces sources biologiques peuvent être classées en groupes. La manière la plus courante de produire du HAp consiste à l'extraire de déchets biologiques, notamment d'os de vache, d'arêtes de poisson et d'écailles. Pour assurer l'élimination de toute matière organique résultant de la calcification, il est nécessaire d'effectuer un traitement thermique lors du processus d'extraction [20].

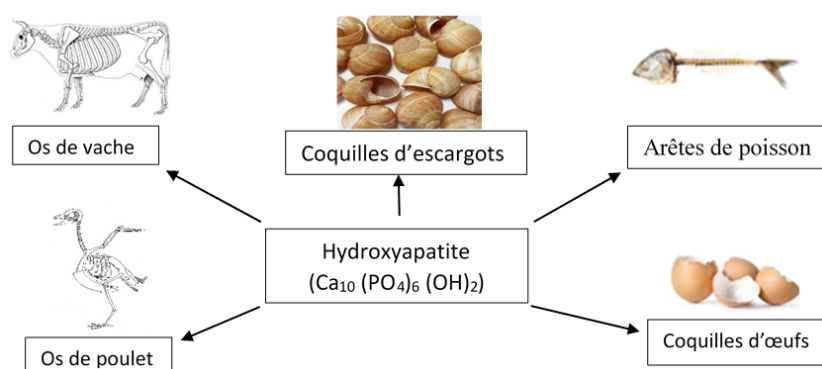


Figure [I.24] : Sources naturelles de fabrication d'HA [21].

I.6.2.2- taille des charges :

Dans les composites de restauration dentaire, on distingue classiquement des *macrocharges*, des *microcharges* et des *nanocharges*. Les microcharges sont subdivisés en plusieurs familles, parmi les plus importantes les *midi-charges* et les *mini-charges* (Tableau [I.2]). La taille des particules de charge varie de 1 nm à 100 μm .

Tableau [I.2] : Taille des particules de charge [10].

Type	Taille
Macrocharges	10 à 100 μm
Midicharges	1 à 10 μm
Minicharges	0.1 à 1 μm
Microcharges	0.01 à 1 μm (0.04 μm)
Nanocharges	0.002 à 0.07 μm

I.6.2.3- Les propriétés des charges :

Les charges possèdent quatre caractéristiques principales qui confèrent une amélioration aux résines composites dentaires [7] :

- Haute dureté.
- Chimiquement inerte
- L'indice de réfraction est proche de la matrice résine.
- Contrôler l'opacité en ajoutant du pigment de dioxyde de titane.

I.6.3- Les agents de couplage :

C'est des molécules organo-silaniques, bi-fonctionnelle permettant la liaison entre la phase organique (matrice) et la phase inorganique (charge), confère de bonnes propriétés physiques et mécaniques au composite. Les agents de couplage sont généralement du silane. S'il y a un manque de connexion entre la matrice et la charge, la charge devient un concentrateur de contraintes et ces dernières ne peuvent pas être transférées dans les matériaux [22]. A cet effet, un traitement de surface des charges est nécessaire afin de créer une liaison entre les composants. L'adhésion des charges sur la matrice empêche la perte des particules et la solubilité du mélange.

Plusieurs agents de couplage organo-silaniques sont utilisés pour le traitement des charges, tels que le 3-méthacryloxypropyl triméthoxy silane (3-MPS) (figure [I.21]). Ces molécules du silane correspondent à la formule générale **M-R-X**.

- Le groupe **X** représente un atome de Si lié à trois groupes OCH_3 qui réagissent avec les fonctions OH libres à la surface de la charge.
- Le groupe **M** représente le groupe méthacrylate qui réagit avec les groupes méthacrylate de la matrice résineuse lors de la polymérisation.
- **R** est la chaîne aliphatique ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$).

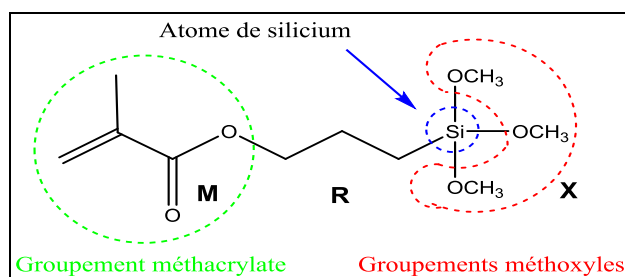


Figure [I.25] : Structure de l'agent de couplage 3-méthacryloxypropyl triméthoxysilane [23].

Le mécanisme général de greffage d'organo-silane sur la surface de la charge est représenté en la figure [I.26] [24].

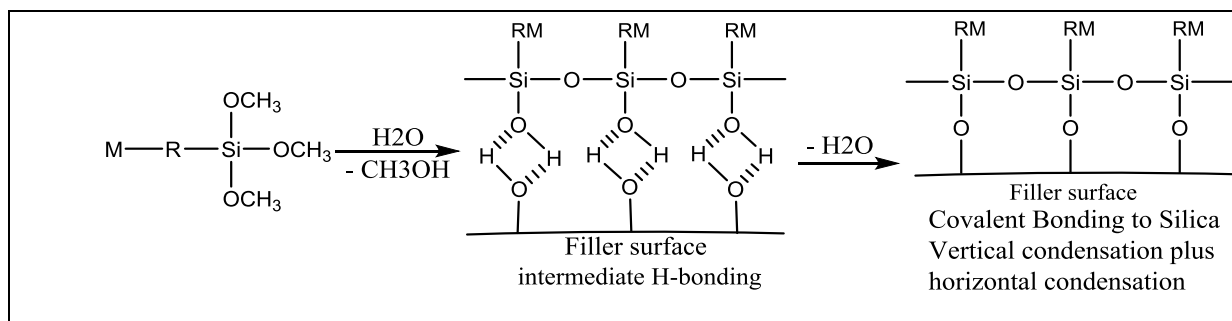


Figure [I.26] : Hydrolyse et condensation de molécules 3-MPS Sur une surface inorganique [24].

Le groupe méthacrylique **M** à l'autre extrémité de la molécule forme une liaison covalente avec la résine du composite lors de la polymérisation, assurant ainsi l'union entre les phases organique et inorganique [16,25] (figure [I.27]).

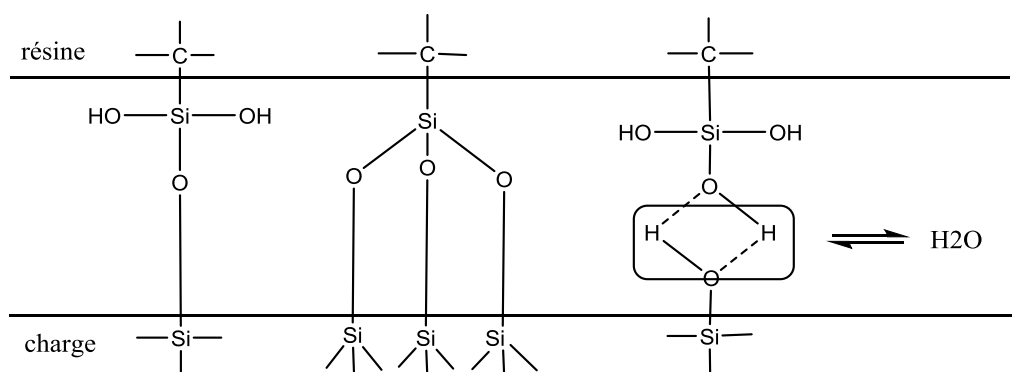


Figure [1. 27] : Réaction d'un vinyle silane à la surface d'une charge minérale d'après Bradem. M et coll. [15].

Donc le silane représente l'interface entre la résine et la charge. Quelque exemple de silanes est représenté sur la figure [I.28]

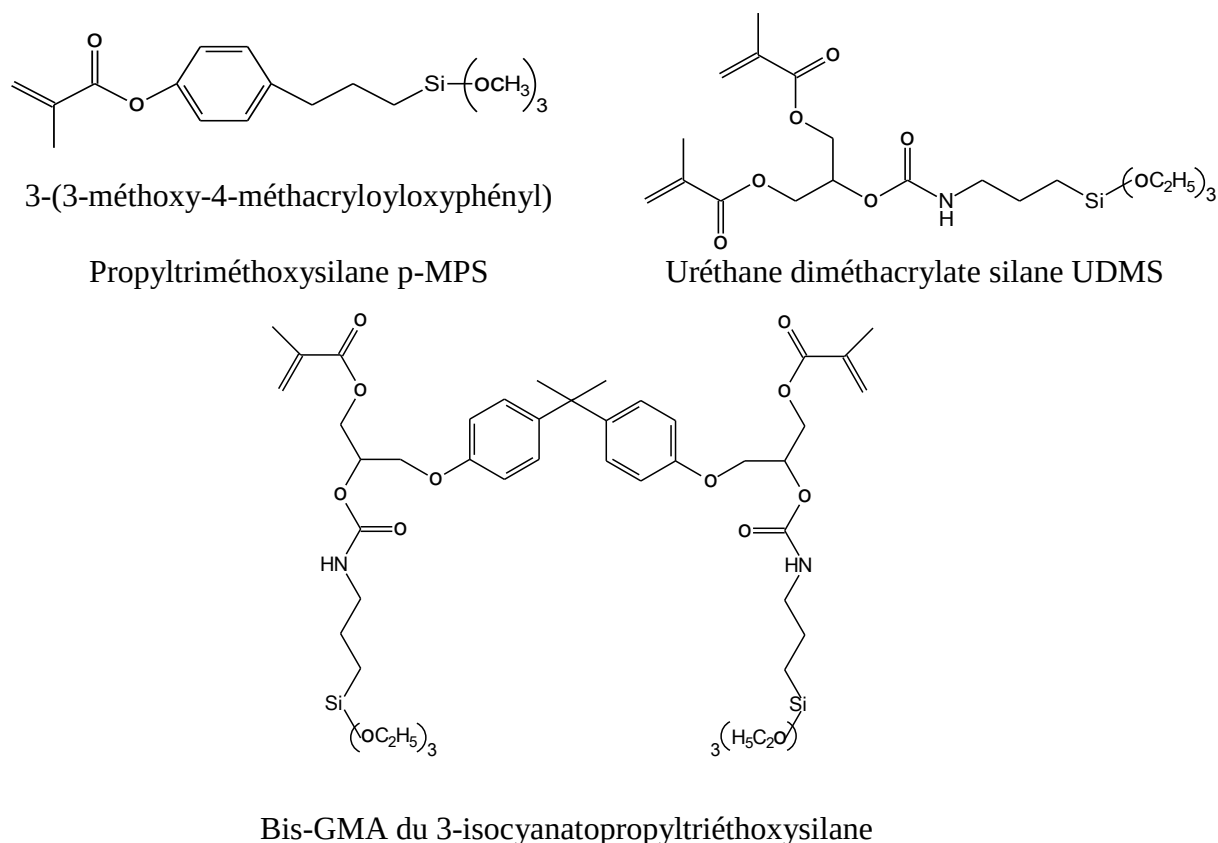


Figure [I.28] : Exemples de silanes méthacrylates photopolymérisables [26].

I.7- Classification des résines composites:

1.7.1 Composites macrochargés (traditionnels ou conventionnels)

Les composites macrochargés sont préparés à partir de certains verres, de quartz ou de céramique, par concassage, broyage et tamisage afin d'obtenir des particules en forme d'éclats. La taille moyenne des particules est de 1 à 50 μm (Figure [I.29]).

Les composites macrochargés présentent de bonnes propriétés mécaniques. Cependant, la taille élevée des particules entraîne des défauts majeurs : usure rapide, état de surface rugueux après polissage (les charges sont facilement arrachées), agressivité pour les dents antagonistes [2].

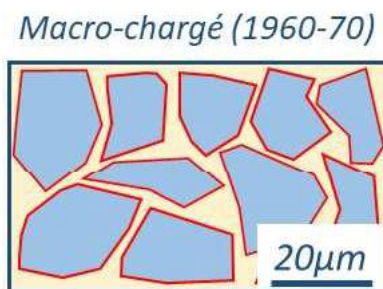


Figure [I.29] : Schéma de la structure d'un composite macrochargé [27].

1.7.2 Composites Microchargés

Par la suite, des composites microchargés homogènes ont été introduits dans le but d'améliorer l'état de surface et l'esthétique de composite. Ils sont constitués uniquement de silice amorphe (SiO_2) radio transparente [28], obtenue par hydrolyse et précipitation [29], de taille submicronique de $0,04 \mu\text{m}$ [30]. Ces microcharges peuvent être incorporées directement dans la matrice organique après silanisation [31,32] (réaction de greffage de l'agent de couplage sur la charge). On obtient alors des composites microchargés homogènes (Figure [I.30]). Dans ce cas, l'augmentation très rapide de la viscosité restreint le taux de charges de sorte qu'aucun composite microchargé homogène n'est commercialisé actuellement.

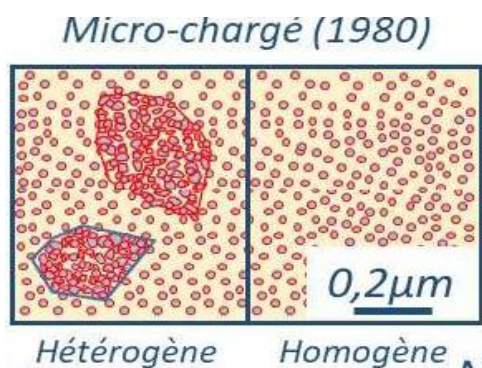


Figure [I.30] : Schéma de la structure d'un composite microchargé Homogène et hétérogène. Pour pallier ces inconvénients, des travaux ont été menés pour mettre au point des **composites microchargés hétérogènes** en introduisant, soit des complexes minéraux de silice sous forme d'agglomérats additionnés au SiO_2 silanisée, soit des complexes de prépolymères en éclats ou sphériques rajoutés au SiO_2 ensimée [23] (Figure [I.30]). Ces matériaux sont encore utilisés mais sont destinés aux restaurations des dents antérieures et de la région cervicale.

1.7.3 Composites hybrides

Actuellement les composites **hybrides** constituent une grande part du marché [31]. Il s'agit d'un mélange de microcharges SiO_2 pyrolytique ($0,04 \mu\text{m}$) et de macro, midi ou mini

particules de verre, de composition, dimension et forme variées (Figure [I.31]). Leur conception a été mise au point afin de combiner les bonnes propriétés mécaniques des macrocharges et les bonnes propriétés esthétiques des microcharges. Ces matériaux sont encore utilisés mais sont destinés aux restaurations des dents antérieures et de la région cervicale.

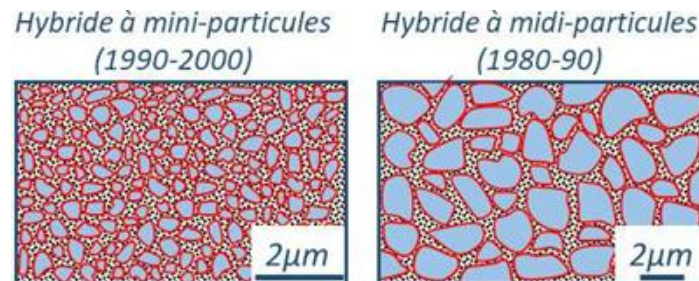


Figure [I.31] : Schéma de la structure d'un composite hybride à midi et mini-particules [27].

1.7.4 Nanocomposite :

Le développement récent de ces matériaux est lié à l'essor de la nanotechnologie. Cette technique permet de fabriquer des matériaux de taille proche du millionième de millimètre ou nanomètre (10^{-9} m). Ces matériaux hybrides constituent deux ou plusieurs phases, au minimum, l'une des phases a une dimension à l'échelle du nanomètre [24] (Figure [I.32]).

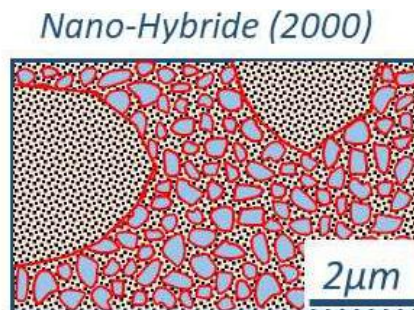


Figure [I.32] : Schéma de la structure d'un composite nano-hybride [27].

Ces nanoparticules agissent comme un liquide et ne se comportent pas comme un solide. Ils permettent ainsi l'incorporation d'une très grande quantité dans la résine (jusqu'à 95 % en poids) sans augmenter la viscosité en réduisant la contraction volumique lors de la polymérisation [24] et en améliorant la résistance à l'usure, l'état de surface et l'esthétique.

Plusieurs fabricants proposent des composites faisant appel à la nanotechnologie [33]. Par exemple, dans le cas du composite Filtek® supreme (Fabricant : 3M ESPE), le taux de charge est de 78,5 % en poids – 58-60 % en volume. La charge est constituée de nanoparticules dont une partie est regroupée dans des agglomérats appelés « nanoclusters ».

Les nanoparticules sont des particules arrondies de 20 nm de diamètre. Les nanoclusters sont des nanoparticules agglomérées de 75 nm de diamètre.

Tableau [I.3] : Résines composites récentes d'après Raskin et coll. [33].

Nom (Fabricant)	Famille	Viscosité	Matrice	Type de charges	Taille des particules de charges	Pourcentage des charges en poids (P) et en volume (V)	Retrait de polymérisation (Vol. %)
Filtek Supreme (3M ESPE)	Microhybride nanochargé	Moyenne	Bis-GMA TEGDMA UEDMA Bis-EMA	Zircone, Silice	Nanomères : 0,02 à 0,075 μm (teintes translucides) et 5 à 20 nm (autres teintes) Nanoclusters : 0,6 à 1,4 μm	P : 72,5 (translucide) à 78,5 V : 57,7 à 59,5	2,5
Grandio (Voco)	Microhybride nanochargé	Moyenne	Bis-GMA TEGDMA	Nanoparticules : Dioxyde de silicium ; Fines particules de céramique	20 à 50 nm	P : 87,0 V : 71,4	1,57
Premise (Kerr)	Microhybride nanochargé	Moyenne	Bis-GMA Bis-EMA TEGDMA	Nanoparticules de silice non agglomérées, charges pré-polymérisées, Verre d'alumino fluoro boro silicate de baryum	20 nm 30 à 50 μm 0,4 μm	P : 84,0 V : 75,0	1,6
Tetric Evoceram (Ivoclar Vivadent)	Microhybride nanochargé	Moyenne	Bis-GMA < 9 % UEDMA < 8 % TEGDMA < 5 %	Céramique de verre de baryum 50,8 %, Trifluorure d'Ytterbium (YbF3) 17,0 %	taille moyenne des charges 0,04 μm	P : 79,0 V : 60,0	3,3
EsthetX (Dentsply)	Microhybride nanochargé	Moyenne	Bis-GMA Bis-EMA TEGDMA Hexaméthylène diisocyanate	Verre d'alumino boro fluoro silicate de baryum > 70 % SiO ₂ < 3 %	Etendue de 0,02 à 2,5 μm Nanoparticules de 10 à 20 nm	P : 73,3 à 77,5 V : 60,0	2,3
Enamel Plus HFO (Micerium)	Microhybride nanochargé	Moyenne	Bis-GMA UEDMA	Boro alumino silicate de strontium, SiO ₂	SiO ₂ : 0,04 μm	P : 75,0 V : 52,0	4,3
Palfique Estelite (Tokuyama)	Microhybride nanochargé	Moyenne	Bis-GMA TEGDMA	Silice-zirconium Charges prépolymérisées de silice	0,2 μm	P : 82,0 V : 71,0	*
Virtuoso Universal (DenMat)	Microhybride nanochargé	Moyenne	*	Verre de baryum, nanocharges de silice	*	P : 74,0 V : 51,0	*
Simile (Jeneric Pentron)	Microhybride nanochargé	Moyenne	Bis-GMA UEDMA	Verre de boro-silicate de baryum, zirconium silicate, nanoparticules de silice	*	P : 75,0 V : 68,0	*
Filtek Silorane (3M ESPE)	Microhybride	Moyenne	SILORANE	Fluorure d'Yttrium Quartz	*	P : 76,0	< 1

Les lignes colorées correspondent aux résines répondant le mieux à l'appellation nanochargée.



I.8- Les propriétés physico-chimiques et mécaniques des composites :

Il est nécessaire que le matériau utilisé pour remplacer une perte tissulaire dentaire présente des propriétés similaires ou proches de celles de la substance à remplacer. Le tableau [I.4] présente quelques propriétés physiques, mécaniques et chimiques des composites dentaires.

Tableau [I.4] : Les propriétés physico-chimiques et mécaniques des composites dentaires
[34]

Propriétés	Composite hybride	Composite micro-chargé	Email
Propriétés physiques			
- Coefficient d'expansion thermique ($10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)	30-53	50-70	11
- Conductibilité thermique ($\text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$)	1.0	1.1	0.9-1.5
- Coefficient de diffusion thermique ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$)	0.68	0.69	0.31-0.68
- Radioopacité (Al%)	200-250	-	-
Propriétés mécaniques			
- Module de Young (GPa)	11-20	3-7	0.69
- Résistance à la flexion (MPa)	100-170	70-90	50-100
- Résistance à la traction (MPa)	45-70	25-40	-
- Résistance à la compression (MPa)	250-400	300-400	300-500
- Dureté (VHN-Vickers)	60-120	20-50	50-70
- Ténacité ($\text{MNm}^{-3/2}$)	1.1-1.8	0.8-1.0	-
Propriétés chimiques/biologiques			
- Volume de contraction (%)	2.5-3.7	3.0-8.1	1-5
- Coefficient de diffusion dans l'eau ($T=37^{\circ}\text{C}$)			
* Sorption ($10^{-6} \text{ mm}^2 \text{s}^{-1}$)	1.9-3.1	3.4-8.1	-
* Désorption ($10^{-6} \text{ mm}^2 \text{s}^{-1}$)	2.8-9.1	10-30	-
* Equilibre de prise hydrique (%)	0.8-2.3	3.5-5.1	1-2

I.9- Photopolymérisation des résines composites dentaires :

Comme nous l'avons vu précédemment, Les résines composites actuelles se polymérisent grâce aux photons de la lumière visible. Le principe de la photopolymérisation réticulant peut être présenté comme suit (Figure [I.33]) :

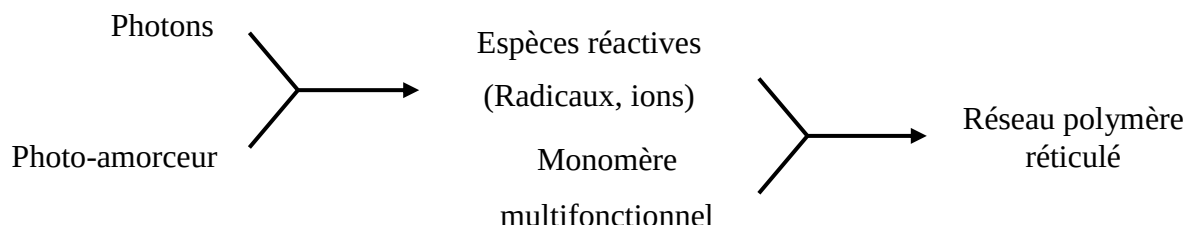


Figure [I.33] : Principe de la photopolymérisation [34].

La plupart des systèmes de photoréticulation contiennent un photoamorceur qui absorbe le rayonnement photonique en libérant des espèces radicalaires qui réagiront avec des monomères multifonctionnels pour obtenir un réseau polymère tridimensionnel.

Tous ces systèmes ne contiennent pas de solvant il passe directement de l'état fluide à l'état solide sous l'action du rayonnement.

Les réactions de photopolymérisation, particulièrement rapides et pouvant se réaliser en quelques secondes même à température ambiante, sont très avantageuses dans ce type d'application. Un exemple de photoréticulation d'une formulation dentaire Bis-GMA/TEGDMA amorcé par le système photoamorceur CQ/Amine tertiaire est représenté sur la figure [I.34]

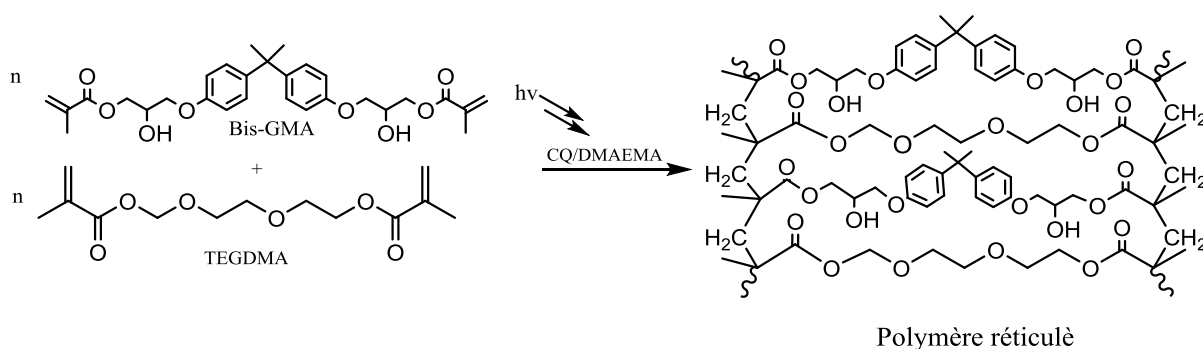


Figure [I.34] : Formation d'un polymère réticulé par polymérisation d'une formulation Bis-GMA/TEGDMA [35].

I.9.3- Lampes utilisées en odontologie :

Il existe actuellement quatre types de lampes qui peuvent être utilisés pour la photopolymérisation des résines composites : les lasers, les lampes à arc plasma (ou lampes au xénon), les lampes halogènes et les lampes à diodes électroluminescent [18].



Lampe à halogène



Lampe à polymériser laser



Lampe plasma



Lampe LED

Figure [I.35] : Quelques exemples de lampes [18].

Le tableau [1.5] regroupe une synthèse des avantages et des inconvénients de chaque lampe de photopolymérisation.

Tableau [1.5] : Avantages et Inconvénients des différentes lampes à photopolymériser [18].

Lampes	Avantages	Inconvénients
Halogène	- Large spectre - Faible coût - Différent programmes	- Encombrante - Faible durée de vie - Maintenance fréquente - Faible puissance - Temps d'exposition plus long
Plasma	- Durée de polymérisation courte	- Coûteuse - Maintenance onéreuse - Bruyante/encombrante - Faible degré de conversion
Laser	- Lumière monochromatique - Bonne profondeur de polymérisation - Temps d'irradiation court	- Encombrante/bruyante - Onéreuse - Risque de lésion tissulaire - Forte consommation, énergétique

LED	- Longue durée de vie - Large spectre - Différents programmes	- Faible puissance - Spectre étroit centré sur la CQ
------------	---	---

I.10- La contraction de polymérisation :

Lors de la polymérisation, la résine de composite dentaire subit un phénomène de « contraction de polymérisation ». Il s'agit d'une réaction qui réduit le volume de résine composite appliquée dans la cavité dentaire, ce qui entraîne l'apparition de vides marginaux ainsi que des caries secondaires, engendrant un échec clinique de la restauration dentaire [36], figure [I.36].

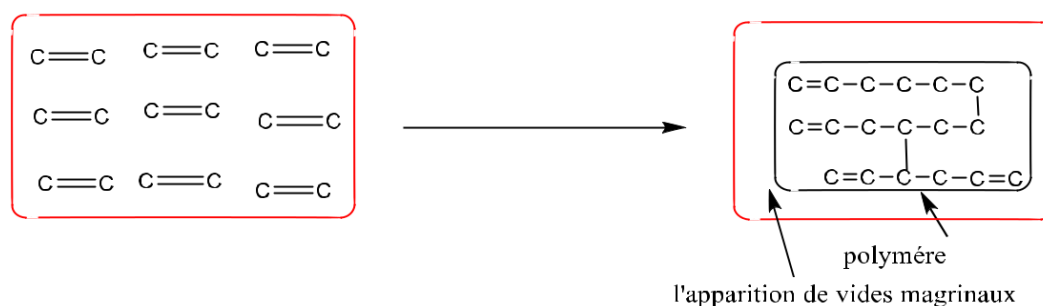


Figure [I.36] : Représentation schématique d'une contraction volumique [37].

La contraction volumique des composites dentaires, durant le processus, de photopolymérisation reste l'un des inconvénients majeurs de ces matériaux de restauration. En effet, cette contraction est une conséquence de la conversion des doubles liaisons en des liaisons covalentes simples durant la photopolymérisation, avec une variation du volume libre au sein du réseau macromoléculaire formé. De ce fait, l'amplitude de la contraction varie directement avec la fraction volumique de la résine [38].

Cependant, les charges réduisent la contraction de polymérisation. Par conséquent, le poids moléculaire de la résine composite est inversement proportionnel au pourcentage de contraction de polymérisation. Par exemple, le méthacrylate de diméthyle avec un poids moléculaire de 100 g/mol rétracte de 21 %, tandis que le BIS-GMA avec un poids moléculaire de 512 g/mol rétracte de 3 à 5% (Tableau [I.6]).

Tableau [I.6] : Contraction volumique de monomères dentaires [38].

Monomère	Masse moléculaire (g/mol)	Contraction volumique (%)
MMA	100	21.0
EGDMA	198	15.1
DEGDMA	242	13.8
TEGDMA	286	12.0
Bis-GMA	512	5.01

I.11- Suivi cinétique de la réaction de photopolymérisation par FTIR

L'étude cinétique de la réaction de photopolymérisation a fait l'objet de nombreux travaux. Sous l'effet des rayonnements photonique, les monomères acrylates multifonctionnels (MAM) conduisent à une structure tridimensionnelle. La rapidité du processus qui se déroule en une fraction de seconde limite considérablement les techniques d'études et d'analyses.

La spectroscopie **FTIR-ATR** permet de suivre en temps réel les cinétiques de polymérisation rapide de manière quantitative [39-40]. Cette technique s'avère particulièrement bien adaptée à l'étude de polymérisation, on a directement accès à l'avancement de la réaction en suivant la disparition d'une fonction caractéristique du monomère n'ayant pas réagi (par exemple la double liaison C=C pour les acrylates) figure [I.37]. Cette technique consiste à exposer l'échantillon simultanément à un rayonnement UV-Visible qui conduit à la réticulation de monomère et à un faisceau d'analyse Infrarouge IR.

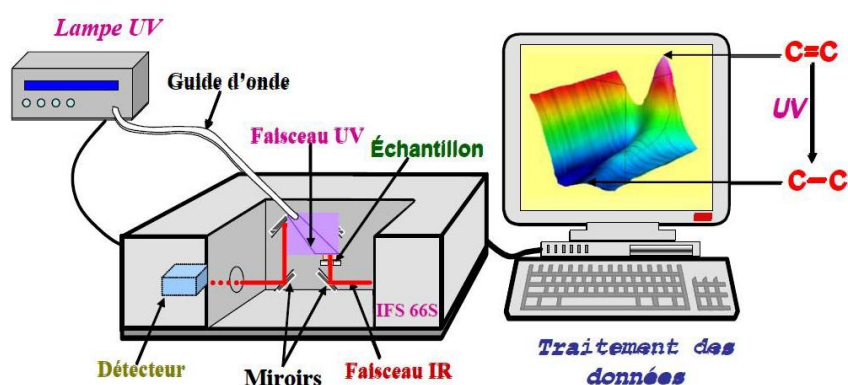


Figure [I.37] : Schéma du suivi cinétique de la réaction de photopolymérisation par FTIR-ATR [41].

La courbe absorbance = f (temps) enregistrée, traduit l'évaluation du degré de conversion au cours de l'irradiation et permet de déterminer trois paramètres :

- la durée de la période d'induction due à l'effet inhibiteur de l'oxygène de l'air.
- la vitesse de polymérisation v_p que l'on peut déterminer à tout moment à partir de la pente de la courbe enregistrée.
- La teneur en insaturations résiduelles du polymère obtenu, que l'on déduit de la valeur limite du degré de conversion.

Conclusion :

La photopolymérisation a révolutionné la dentisterie conservatrice en prolongeant le temps opératoire, en réduisant le temps de préparation et en améliorant les propriétés mécaniques et esthétiques des restaurations. Cependant, certains défis subsistent : le retrait volumique du matériau lors de la polymérisation reste très important, et l'aspect esthétique peut être amélioré. L'ajout de charges est une solution prometteuse pour résoudre ces problèmes. La compatibilité de ces charges avec la matrice organique et leur effet sur la réaction de photopolymérisation sont encore à l'étude. Un moyen prometteur de réduire le taux de retrait est la synthèse de nouveaux monomères.

Références bibliographiques :

- 1) J.E.Klee, F.Neidhart, H.J.Flammersheim, R.Muhlhaupt, Monomers for low shrinking composites. 2. Synthesis of branched methacrylates and their applications in dental composites, *Macromol. Chem. Phys.*, 200, 517-523, 1999
- 2) M.Atai, M.Ahmadi, S.Babanzadeh . Watts D. C., Synthesis, characterization, shrinkage and curing kinetics of a new-shrinkage urethane dimethacrylate monomer for dental applications. *Dental Materials* 23, 1030-1041, 2007.
- 3) M.A.Gauthier, Z.Zhang, X.X.Zhu, New dental composites containing multimethacrylate derivatives of bile acid: A comparative study with commercial monomers. *Applied Materials and interfaces*, 1, 824-832, 2009.
- 4) J.E.Klee, U.Walz, D.Holter, H.Frey, R.Muhlhaupt, Hyper branched polyesters and their applications in dental composites: monomers for low shrinking composites, *Angew. Makromol. Chem.*, 269, 71-75, 1998
- 5) L.A.Hussain, S.H.Dickens, R.L.Bowen, Effects of polymerization initiator complexation in methacrylated β -cyclodextrin formulations. *Dent. Mater.*, 20, 513-521, 2004
- 6) N.Moszner, T.Volkel, V.Rheinberger, Synthesis, characterization and polymerization of dendrimers with methacrylic end groups. *Macromol. Chem. Phys.*, 197, 621-631, 1997
- 7) E.K.Viljanena, M.Skrifvarsb, P.K0Vallittua, Dendritic copolymers and particulate filler composites for dental applications: Degree of conversion and thermal properties. *Dental Materials*, 23, 1420–1427, 2007.
- 8) N.Derrouiche, Etude des phénomènes de rayure : application dans les couches minces (biomatériaux). Thèse de magister, université FERHAT ABBAS-SÉTIF, 2010.
- 9) J.Colat-Parros, F.Jordana, PH.Choussat. Les ciments dentaires, (cours), 2010/2011.
- 10) F.Chaput, A-CH. Faure, Composites dentaires. *Techniques de l'Ingénieur*, 2019. Hal-02362465.
- 11) A.Raskin, Les résines composites, Université médicale virtuelle Francophone, (cours), 2009/2010.
- 12) P.Bhanu , K.G.Ravi, B.Bhuvnech, N.Meetu, Resin based restorative dental materials: characteristics and future perspectives. *Japanese Dental Science Review*.2019, 55, 126-138.

- 13) A.Peutzfeld, Resin composites in dentistry: the monomer systems. Eur J. Oral. Sci., 105, 97-116, 1997.
- 14) P-E.Chaumont, La photopolymérisation des résines composites : données actuelles. Sciences du Vivant [qbio], 2012. Hal-01738812.
- 15) S.Asmussen, C.Vallo, Light absorbing products during polymerization of methacrylate monomers photoinitiated with phenyl-1,2propanedione/amine. Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry, 2008.
- 16) C.Charton, Matrice expérimentale à usage Odontologique : Formulation, Elaboration, Caractérisation Et Influence sur les contraintes de contraction : ENSIC de Nancy ; 2009.
- 17) F.Z.Cherschali, Etude de la biodégradation des composites dentaires d'obturation. Thèse de doctorat en chimie, université de science et de la technologie HOUARI BOUMEDIENE, 2018.
- 18) M.Daemers. Polymérisation des résines composites en technique directe : état actuel des connaissances. Chirurgie. 2021. Dumas-03359634.
- 19) Dr.Arfa. Les résines composites.
- 20) S.Bousseria, D.Hadda, Préparation et caractérisation des hydroxyapatite. Thèse de master, université Mohamed Khider de Biskra, 2019.
- 21) P. Arokiasamy, M.M.A.Albkri, S.Z.Abdrahim, S.Luhar, V.A.Sandu, H.Noorina, and M.Nabialek. Synthesis methods of hydroxyapatite from natural sources : A review. Ceramics International, 2022.
- 22) L.L.Ngokwery, Libération des monomères par les résines composites en odontologie conservatrice : données actuelles. Sciences du Vivant, 2017.
- 23) TH.Honorez, Application des silanes dans les protocoles du collage de reconstitutions en céramique : Etude comparative d'un silane auto-mordant. Thèse de docteur en chirurgie dentaire, université de LILLE, 2019.
- 24) CH.Charton, Matrices expérimentales à usage odontologique : formulation élaboration, caractérisation et leurs influences sur les contraintes de contraction. Institut National polytechnique de lorraine, 2009.
- 25) S.Jaguer, Les résines composites fluides : Données actuelles : Faculté D'odontologie, Université Henri Poincare - Nancy I ; 2011.

-
- 26) M.Mahmoodian, A.B.Arya, B.Pourabbas Synthesis of organic–inorganic hybrid compounds based on Bis-GMA and its sol–gel behavior analysis using Taguchi method. *Dental materials*. 2008 Apr 1 ; 24(4) :514-21.
- 27) Randolph (L.D.) et al. - Developing a more appropriate classification system for modern resin-based composite technologies, chapitre dans *Dental Composite Materials for Direct Restorations*, Springer (2018).
- 28) S.Bayou, Etude physico-chimique de formulations dentaires chargées. : Usthb ; 2013.
- 29) M.Rouby, Etude de systèmes d'amorçage photochimique appliqués aux résines dentaires : Université Montpellier I 1995.
- 30) J.Valcarcel, Contribution à l'étude d'un modèle in vitro d'interface biologie-matériau : le modèle *Streptococcus Mutans* et composites dentaires hybrides (bilan et évaluation de différentes méthodologies d'analyses). U.F.R. ODONTOLOGIE : Université Montpellier I ; 1996.
- 31) I.D.Sideridou, M.M.Karabela, Effect of the amount of 3-methacryloxypropyl-trimethoxysilane coupling agent of dental resin nano-composites. *Dent. Mater.*25, 1315-1324, 2009.
- 32) K.S.Wilson, J.M.Antonucci, Interphase structure-property relationships in thermoset dimethacrylate nano-composites. *Dent. Mater.*22, 995-1001, 2006.
- 33) A.Raskin, J.P.Salomon, J.Sabbagh, Les résines composites : classification-évolution. *Réal. Clin.*16, 297-312, 2005.
- 34) P.Nguyen, Les polymères utilisés dans les composites dentaires : concept, développement et perspectives. Thèse de docteur en chirurgie dentaire, université de NANTES, 2006.
- 35) J.E.Elliott, L.G.Lovell, C.N.Bowman, Primary cyclization in the polymerization of bis-GMA and TEGDMA: a modeling approach to understanding the cure of dental resins. *Dental Materials*. 2001 May 1; 17(3):221-9.
- 36) I.Choucha, Restaurations composites occluso-proximales postérieures : technique de moulage par injection. *Chirurgie*, 2020. Dumas-02976123.
- 37) M.Atai, D.C.Watts, A new kinetic model for the photopolymérisation shrinkage-strain of dental composites and resins, *Dent. Mat.*, 1-7, 2006.
- 38) L-A.Lindén, J.Jakubiak, Contraction (shrinkage) in polymerization. Provided by Jagiellonian University Repository, 2001.

-
- 39) S. Bayou, M. Mouzali, L. Lecamp, P. Lebaudy. « Photoinitiated polymerization of a dental formulation: 1. Influence of photoinitiating system, temperature and luminous intensity ». J. Fundam Appl Sci. 2017, 9 (2), 685-695.
- 40) S. Bayou, M. Mouzali, L. Lecamp, P. Lebaudy. «Simulation of conversion profiles inside a thick dental material photopolymerized in the presence of nanofillers». Polymer Journal (2013) 45, 863-870.
- 41) J.Lalevée, R.Poupart, J.Bourgon, J.P.Fouassier, D.LVersace, In situ production of visible light absorbing Ti-based nanoparticles in solution and in a photopolymerizable cationic matrix. Chemical communications.2015, 51(26):5762-5.

Chapitre 2 :
Fonctionnalisation des
charges

II. Introduction :

Dans le chapitre précédent, nous avons parlé de l'évolution des composites dentaires d'obturations. Le principal développement a été dans l'incorporation des mélanges nano et micro-charges afin d'obtenir la nouvelle famille de matériau : composites microhybrides nanochargés. Ces charges afin qu'elles ne se comportent pas comme des défauts dans le réseau polymère après la polymérisation, elles doivent subir un traitement de surface appelé silanisation (ou fonctionnalisation).

Au cours de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la fonctionnalisation des nano et des micro-charges par un agent de couplage le 3-MPS afin de créer une liaison entre les charges et les monomères. Les résultats obtenus de greffages sur la surface des charges seront comparés et caractérisés par FTIR.

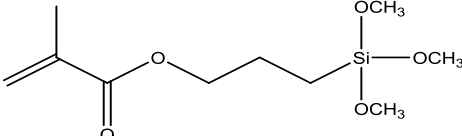
II.1. Protocole expérimental :

II.1.1. Produits utilisés :

Deux oxydes minéraux ont été comme charge inorganique pour renforcer les composites dentaires : le dioxyde de zirconium (ZrO_2) de taille nanométrique et l'hydroxyapatite (HAp) qui est un produit biologique extrait de la cuisse de vache. Ces charges sont utilisées pour améliorer les propriétés mécaniques et optiques du composite [1,2]. Le greffage de l'agent de couplage a été fait par 3-méthacryloxypropyl-triméthoxysilane (3-MPS). Les caractéristiques physico-chimiques de ces réactifs sont présentées dans le tableau [II.1].

Tableau (II.1) : Caractéristiques physicochimiques des charges utilisées.

Composés	Diamètre	Masse molaire (g/mol)	Structure chimique
ZrO_2	< 100 nm	123.22	ZrO_2
HAp	< 50 μm	502.31	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

3-MPS	-	248.35	 3-méthacryloxypropyl-triméthoxysilane
-------	---	--------	---

II.1.2. Matériels utilisés :

Les appareillages utilisés dans ce travail sont : Ultrason, agitateur magnétique, four électrique, spectroscopie FTIR pour la caractérisation des produits synthétisés et toutes les accessoires nécessaire pour la synthèse.

II.1.3. Préparation de la poudre d'HAp :

La méthode utilisée pour l'extraction d'HAp dérivée de l'os de la cuisse de vache est la suivante :

L'os est nettoyé de tous les tissus et rincer avec de grande quantité d'eau du robinet puis bouilli dans une cocotte-minute pendant 4h, broyer ensuite jusqu'à l'obtention d'une poudre , cette dernière est trempée dans une solution (NaOH 1%) pendant 48h afin de déprotéiner toute les cellules de l'os [4]. Après la déprotéinisation, la poudre d'HAp a été de nouveau soigneusement lavée avec de l'eau distillée, séchée et calcinée à 850 °C pendant 4h. Enfin la poudre est tamisée avec un tamis du diamètre de 50 µm (figure II. 1) [3].

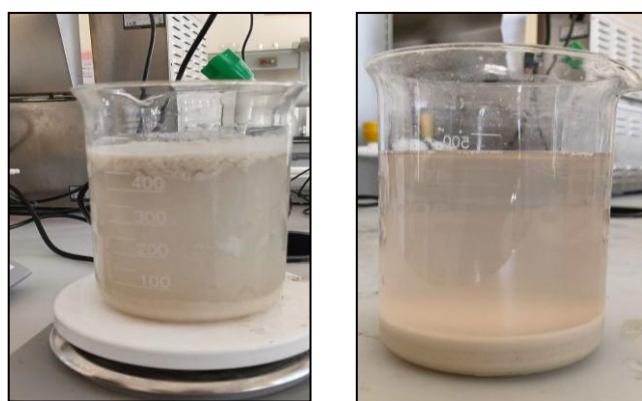


Figure (II.1) : Etape de déprotéination de l'hydroxyapatite dans la solution NaOH.

II.1.4. Procédure de fonctionnalisation :

La synthèse de greffage du 3-MPS sur le zircone est représenté sur la figure (II.2) [5].

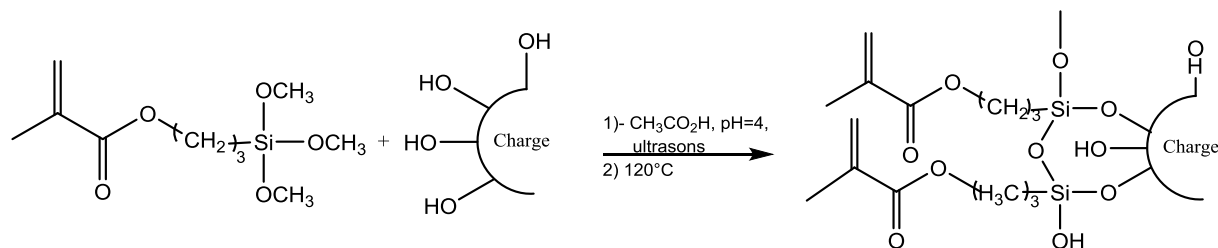


Figure (II.2) : fonctionnalisation de zircone par l'agent de couplage [5].

II.1.4.1 Fonctionnalisation des ZrO_2 par 3-MPS :

Le protocole suivi pour le traitement de charge ZrO_2 est le suivant :

0.5 ml de précurseur 3-MPS sont solubilisés dans 100 ml d'eau distillée pendant 5 min par un agitateur magnétique. Le pH de la solution est ajusté à 4 par ajout d'une solution d'acide acétique. L'ensemble est placé sous ultrason après 15 min, 1g de zircone est ajouté, le mélange est laissé pendant 2 h pour favoriser l'hydrolyse de 3-MPS. La réaction de condensation de 3-MPS avec la charge est alors réalisée dans un four à 120°C pendant 6h, les charges fonctionnalisées sont ensuite lavées 3 fois à l'eau distillée, puis 3 fois avec du éthanol, filtrées et séchées sous vide à 120°C pendant 2 h.

II.1.4.2 Fonctionnalisation des HAp par 3-MPS :

Les mêmes étapes ont été réalisées pour la fonctionnalisation d'HAp par l'agent de couplage 3-MPS, sauf que la réaction de condensation a été faite à 120°C pendant 8h au lieu 6h.

II.2.1. Résultats et caractérisation des produits finis :

Les charges traitées ont été caractérisées par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) afin de confirmer le greffage de 3-MPS sur la surface de l'hydroxyapatite et de zircone. Une étude comparative entre les spectres FTIR du 3-MPS seul (figure II.3), de la charge avant et après fonctionnalisation (figures II.4 et II.5) a été menée.

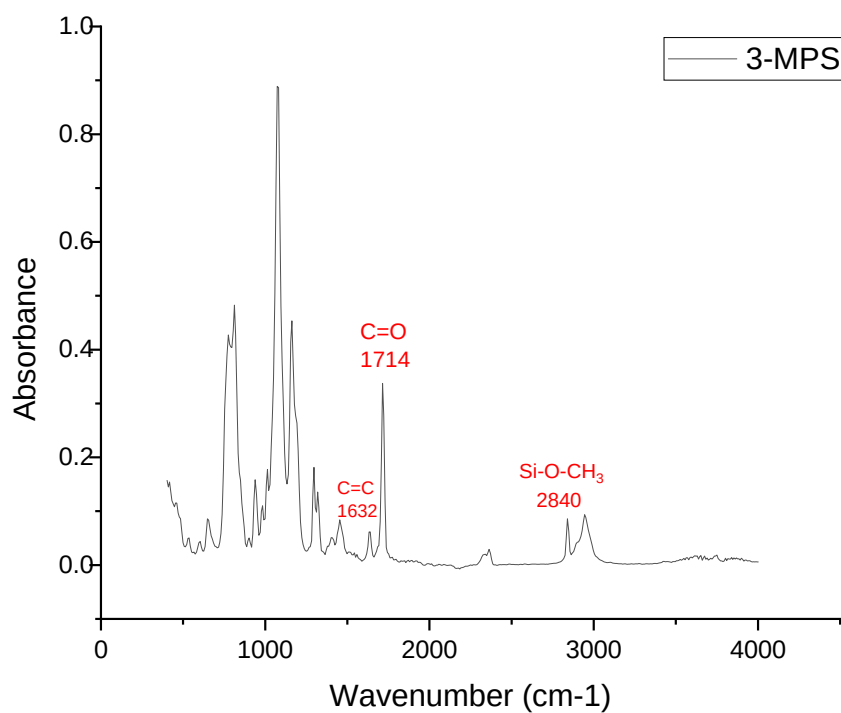


Figure (II.3) : Spectre IR de 3-MPS

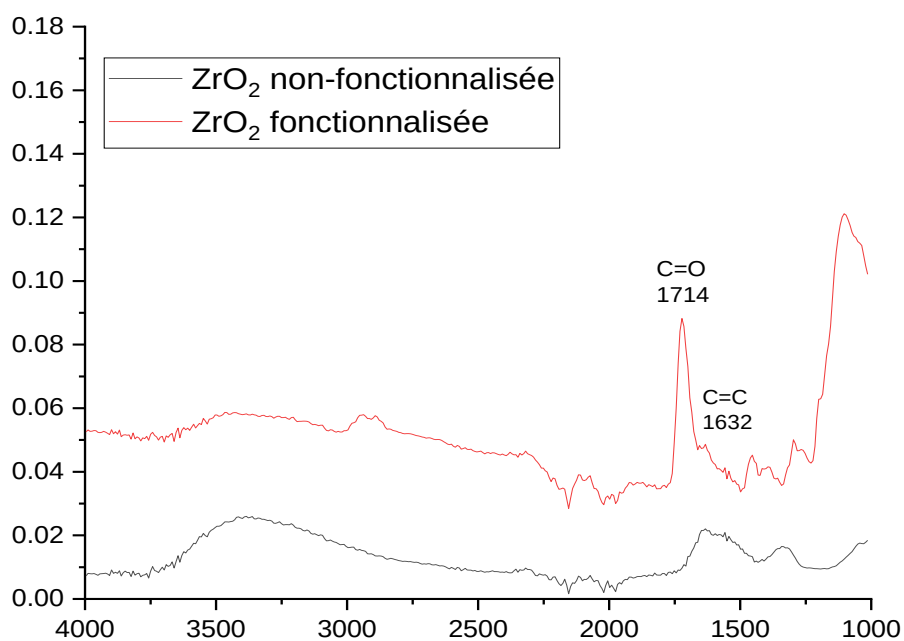


Figure (II.4) : Spectres FTIR de ZrO₂ avant et après fonctionnalisation.

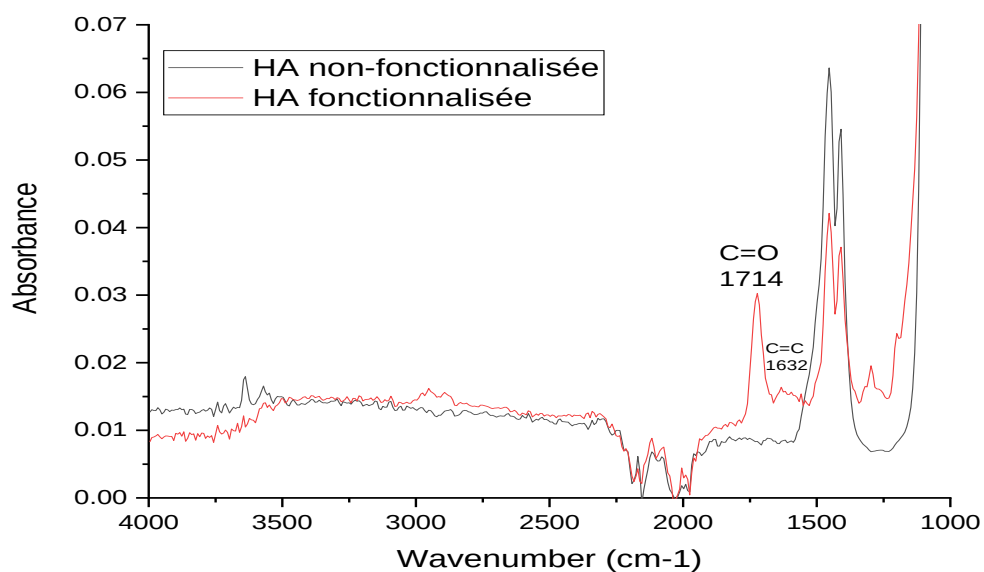


Figure (II.5) : Spectres FTIR de hydroxyapatite avant et après fonctionnalisation.

II.2.2. Discussion

La synthèse de greffage de 3-MPS sur la charge se fait en deux étapes : hydrolyse et condensation.

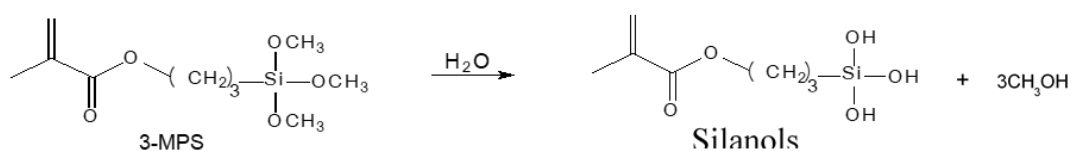


Figure [II.6] : Hydrolyse de 3-MPS.

Après l'hydrolyse les silanes deviennent silanols qui peuvent réagir avec des groupements OH de la surface de la charge pour former des liaisons siloxane.

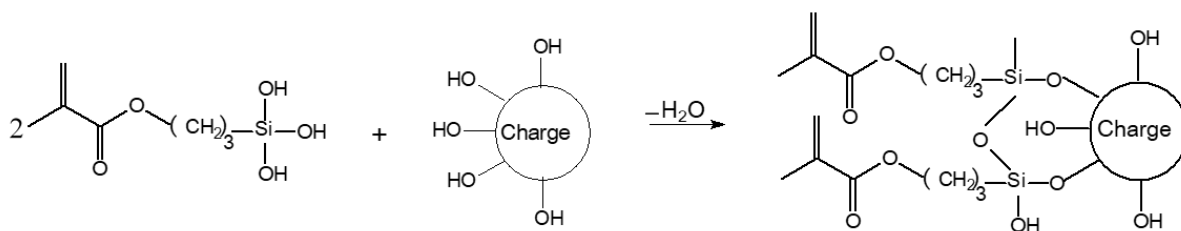


Figure [II.7] : Greffage de 3-MPS sur la charge.

Dans le cas de greffage de 3-MPS sur la charge de zircone, Figure(II.4). On remarque que le spectre IR de charge greffé par le 3-MPS montre la disparition de la bande à 2840 cm^{-1} (CH_3 -élongation symétrique) caractéristique des fonctions Si-O-Me , prouvant que la réaction d'hydrolyse a eu lieu, ainsi l'apparition de deux nouvelles bandes d'absorption à 1632 et 1714 cm^{-1} qui caractérisent, respectivement, la liaison $\text{C}=\text{C}$ du groupement méthacrylate et la liaison $\text{C}=\text{O}$ du groupement carbonyle présents dans le 3-MPS.

Dans le cas de greffage de 3-MPS sur la charge d'HAp, Figure(II.5). Les mêmes variations ont été observées pour le spectre infrarouge d'HAp. Disparition de la bande à 2840 cm^{-1} et l'apparition de la bande $\text{C}=\text{O}$. La liaison $\text{C}=\text{C}$ du méthacrylate n'a pas bien apparu. On remarque que le spectre d'HAp fonctionnalisé ressemble au spectre HAp non fonctionnalisé. La littérature (6) donne un spectre identique que le spectre HAp dérivé de l'os (Figure II 6).

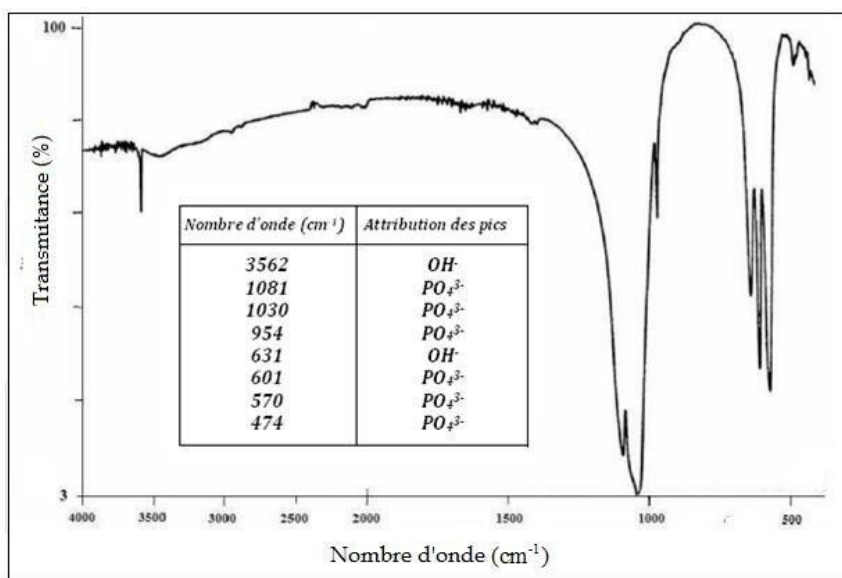


Figure (II.8) : Spectre infrarouge de l'hydroxyapatite synthétisé [6]

Conclusion :

Au cours de cette étude, nous avons réussi à synthétiser des charges fonctionnalisés le ZrO_2 et HAp, porteurs de fonctions méthacrylates polymérisables par voie photochimique. L'analyse structurale des produits synthétisés par FTIR a permis d'identifier et de confirmer la structure des produits synthétisés.

Références bibliographiques

- 1) A.Amirouche, M. Mouzali, and D.C.Watts, Radiopacity evaluation of Bis-GMA/TEGDMA/opaque mineral filler dental composites. *Journal of Applied Polymer Science*, **104**(3): p. 1632-1639, 2007.
- M.Abboud, S.Vol, E.Duguet, M.Fontanille, PMMA-based composite materials with reactive ceramic fillers. Part III: Radiopacifying particle reinforced bone cements. *J. Mat. Sci.: materials in medicine*, 11, 295-300, 2000
- O.Gunduz, C.Gode, Z.Ahmad, H.Gokce, M.Yetmez, C. Kalkandelen, Y.M.Sahin, F.N.Oktar. Preparation and evaluation of cerium oxide-bovine hydroxyapatite composites for biomedical engineering applications. *J.M.B.B.M*, 35, 70-76, 2014.
- G.Goller, F.NOktar, Sintering effects on mechanical properties of biologically derived dentine hydroxyapatite. *Mater. Lett.* 56 (3), 142–147, 2002.
- 2) F.Peditto, Photopolymerized micro-and nano-composites: interface chemistry and its role on interfacial adhesion. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2004.
- Arends, J.Christoffersen, M. R.Christoffersen, H.Eckert, O.Fowler, J.C.Heughebaert, G.H.Nancollas, J.P.Yesinowski, S.J.Zawacki, A Calcium Hydroxyapatite Precipitated from aqueous Solution - An international multi method analysis, *Journal of Crystal Growth*, 84, 515-532, 1987.

Chapitre 3 :
Etude expérimentale des
formulations dentaires
chargées

III. Introduction

Nous nous intéresserons, dans ce chapitre, à l'élaboration de formulation dentaire composé d'une résine photopolymérisable le Bis-GMA/TEGDMA et d'un système camphoroquinone (CQ) / méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle (DMAEMA) reconnu comme système photo amorçant le plus performant pour ce type de formulation. Les charges de Zircone et d'HAp fonctionnalisés sont ajoutées à la composition. Nous proposerons également une étude sur l'effet de la présence de ces charges sur le degré de polymérisation.

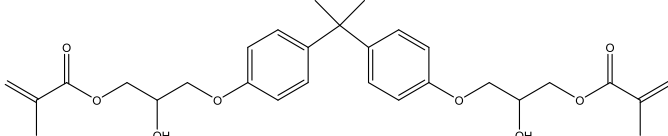
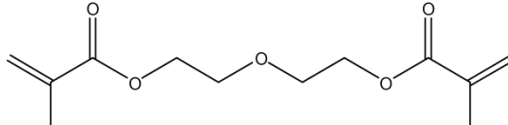
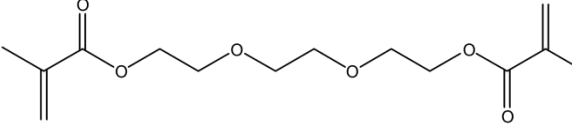
III.1. Protocole expérimental :

III.1.1. Produits utilisés :

- Monomères

Les monomères utilisés comme phase organique dans les composites dentaires sont des monomères commerciaux de type diméthacrylate, le Bis-GMA qui est le monomère de base des composites dentaires et qui présente une grande viscosité. Afin d'ajuster cette viscosité deux co-monomères (diluants) le DEGDMA et TEGDMA sont ajoutés à la phase organique (Tableau III.1).

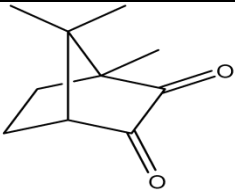
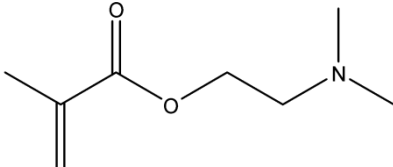
Tableau (III.1) : Formules chimiques et les principales caractéristiques des monomères utilisés en phase organique

Structure chimique	Masse moléculaire (g/mol)	Densité (g/cm ³)
 Bisphénol A-glycidyl methacrylate (Bis-GMA)	512	1.161
 DiÉthylène Glycol diMéthacrylate (DEGDMA)	242	1.082
 Triéthylène glycol dimethacrylate (TEGDMA)	286	1.161

- Système Photo-amorceur

Le système initiateur utilisé dans cette étude pour déclencher la réaction de polymérisation, est constitué de la Camphorquinone (CQ) qui absorbe dans le visible à $\lambda=466$ nm et d'une amine triaire donneur d'hydrogène, le DMAEMA

Tableau (III.2) : Formules chimiques et principales caractéristiques du système d'amorceur

Structure chimique	Masse moléculaire (g/mol)	Densité (g/cm ³)
 2,3-bornanedione camphoroquinone (CQ)	166	—
 2(diméthylamino) éthyl méthacrylate (DMAEMA)	157.21	0.933

- Charges

Les charges ZrO_2 et l'hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ fonctionnalisés dans le chapitre II, ont été utilisés comme phase inorganique pour l'élaboration du composite dentaire.

III.1.2. Matériels utilisés :

Les appareillages utilisés dans ce travail sont : Ultrason, malaxeur vortex, balance électronique, agitateur magnétique, four électrique, spectroscopie FTIR, lampe de cabinet dentaire et tous les accessoires nécessaires pour la synthèse.

III.1.3. Préparation des composites expérimentales :

Le préparation d'une formulation photopolymérisable chargée se déroule en deux étapes :

- 1- la préparation du mélange réactif (déjà décrite dans le chapitre II),
- 2- la dispersion de la charge dans le milieu photopolymérisable.

Le mélange réactif qui est constitué de Bis-GMA/TEGDMA ou DEGDMA, amorcé avec de système CQ/DMAEMA a été réalisé sous agitation magnétique durant 30 min à 50°C et dans l'obscurité.

La dispersion de la charge dans la phase organique, se fait à l'aide d'un malaxeur vortex pendant 5 à 15 min suivant le taux de charge, avec une vitesse d'agitation de 3500 trs.min⁻¹.

Les formulations obtenues sont conservées au froid et à l'abri de la lumière avant leur utilisation pour éviter toute réaction de réticulation.

III.1.4 Méthode de suivi de la réaction de photopolymérisation

III.1.4.1 Appareillage d'analyse :

La détermination du degré de conversion de la réaction de photo-polymérisation des formulations élaborées a été effectuée en utilisant un appareil de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR en mode ATR.

III.1.4.2 Préparation de l'échantillon à analyser par IR :

L'échantillon de composite à analyser est placée sur le cristal diamant de la cellule ATR, puis recouvert par une plaque de verre afin d'étalée le produit sur la surface du cristal, l'acquisition du spectre avant et après photopolymérisation est ensuite effectuée et enregistrée (Figure III 1a).

La réaction de photopolymérisation des échantillons a été réalisée directement sur la surface du cristal. Les échantillons ont été irradiés pendant 20 secondes par une lampe LED de cabinet à 25°C (Figure III.1b).

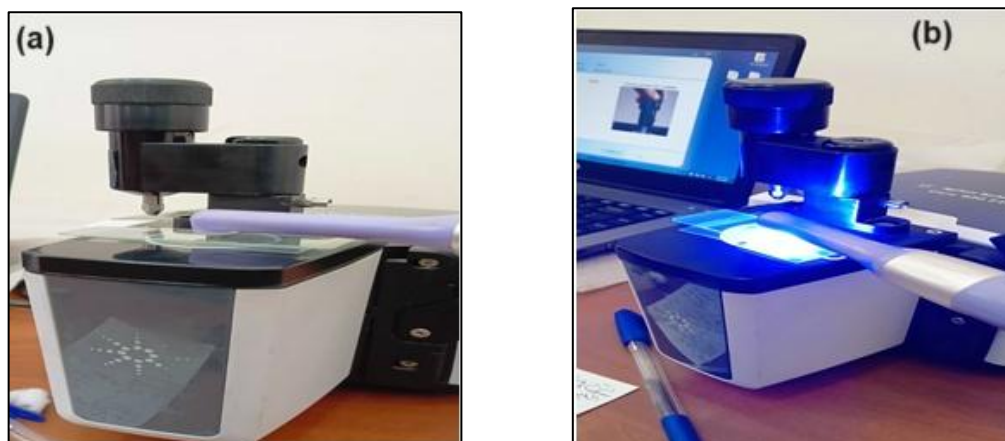


Figure (III.1) : (a) Echantillon positionné au contact du cristal de l'appareil ATR. (b) Réaction de photopolymérisation de composite élaboré sur la surface du cristal

Un exemple d'une réaction de photopolymérisation de la formulation 75%Bis-GMA 25%TEGDMA amorcé avec 1% de système d'amorçage CQ/EMADMA est schématisé sur la figure (III.2). La réaction est très rapide, ne contient pas de solvant elle passe instantanément de l'état liquide ou pâteux à l'état solide sous l'action du rayonnement visible.

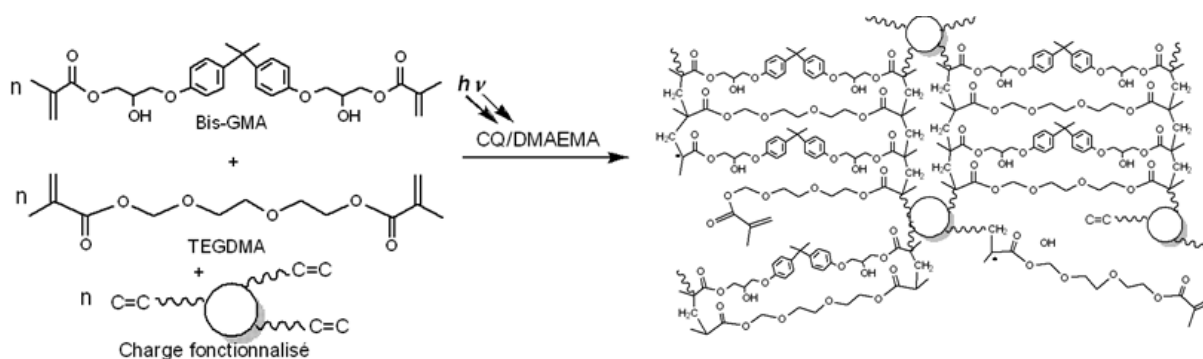


Figure (III.2) : Réaction de polymérisation de la formulation Bis-GMA/TEGDMA
Amorcé par CQ/EMADMA

III.1.4.3 Détermination du degré de conversion (DC) :

La conversion en doubles liaisons méthacryliques peut être calculée à partir du spectre d'absorbance avant et après polymérisation pour chaque échantillon. L'analyse a été réalisée dans un domaine de nombre d'ondes qui se situe entre 400 à 4000 cm^{-1} , la plage d'étude qui nous intéresse est comprise entre 1800 et 1550 cm^{-1} , figure III.2, correspondant aux pics de vibrations d'élongations des doubles liaisons des méthacrylates à 1632 cm^{-1} et des groupements phényles à 1610 cm^{-1} . Trois échantillons ($n=3$) pour chaque composition de chaque composite ont été utilisés. Chaque spécimen est donc analysé trois fois, une moyenne de l'aire des pics étudiés a été effectuée.

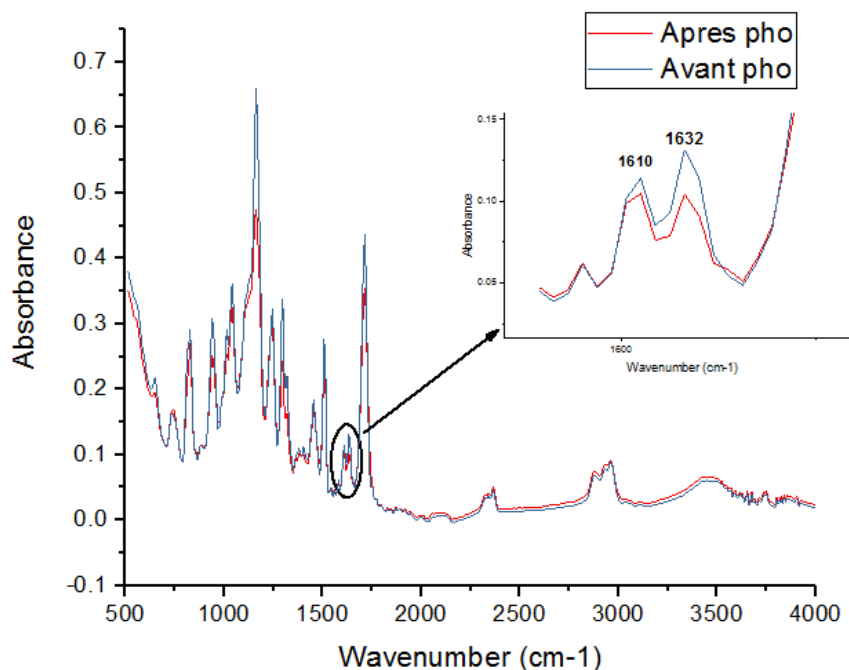
L'équation du degré de conversion et donner comme suit :

$$DC(\%) = \frac{\frac{A_0^{1632}}{A_0^{1610}} - \frac{A^{1632}}{A^{1610}}}{\frac{A_0^{1632}}{A_0^{1610}}} \times 100$$

Avec :

A_0^{1632} et A_0^{1610} : Représentent respectivement, l'aire du pic (C=C) des groupements méthacrylates, situé à 1632 cm^{-1} avant photopolymérisation, et l'aire du pic (C=C) des groupements phényle, situé à 1610 cm^{-1} avant photopolymérisation.

A^{1632} et A^{1610} : Représentent respectivement, l'aire du pic (C=C) des groupements méthacrylates après photopolymérisation, et l'aire ou hauteur du pic (C=C) des groupements phényle après photopolymérisation.

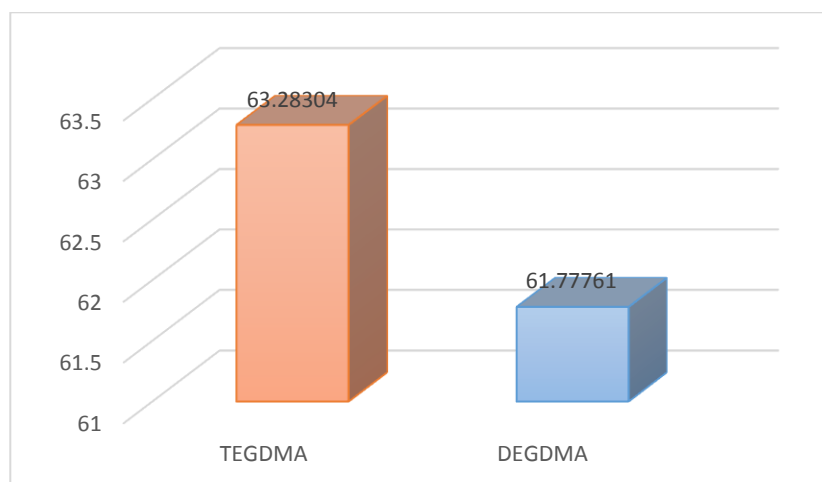


Figure(III.3) : Spectres IR de composé dentaire avant et après photo-polymérisation.

III.2. Etude du degré de conversion des composites élaborés :

III.2.1. Effet du diluent réactif sur le DC :

Pour étudier l'effet du diluent réactif sur le degré de conversion (DC) de polymérisation. Deux formulations ont été préparées et polymérisées. La première renferme le Bis-GMA/TEGDMA en proportions massiques (75%/25%) et la deuxième le Bis-GMA/DEGDMA (75%/25%). Ces formulations sont amorcées avec 1% en masse du système photoamorceur CQ/DMAEMA (1/1). Après l'analyse des spectres IR avant et après polymérisation pour chaque formulation, le DC a été calculé et représenté sur la figure (III. 3).

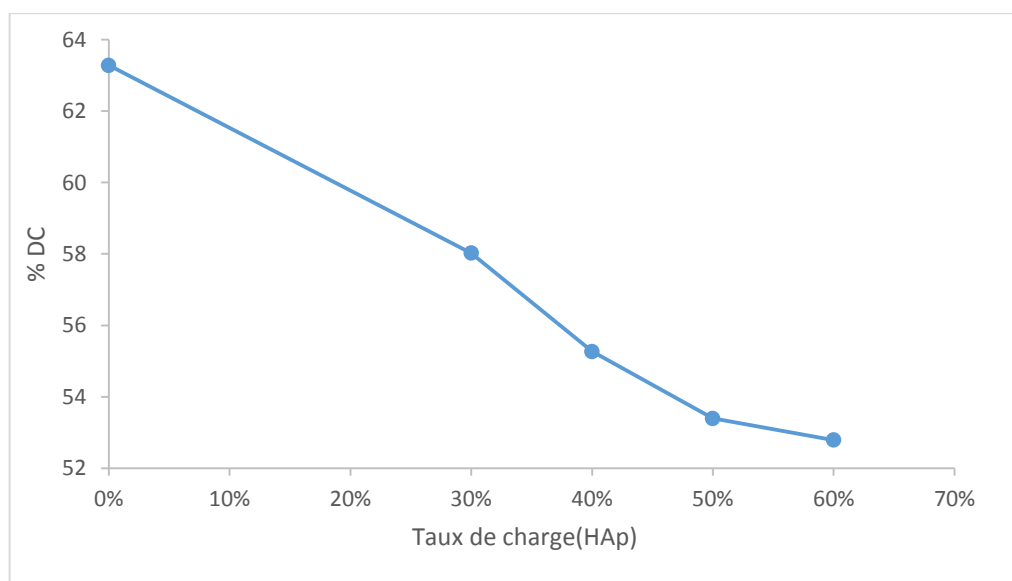


Figure(III.4) : Evolution du diluent réactif sur le degré de conversion.

On constate que le DC de la formulation contient le diluent TEGDMA est supérieur à celui de la formulation du DEGDMA, Ceci peut être attribué à la chaîne du TEGDMA qui est plus flexible par rapport à la chaîne du DEGDMA. Il est intéressant de remarquer que la réaction de photopolymérisation de ces formulations conduit à des degrés de conversions inférieures à 100%, indiquant que le milieu réactionnel contient encore des fonctions méthacrylates n'ayant pas réagi. Cette conversion incomplète est liée à la vitrification très rapide du système qui cause le blocage total des espèces réactives qui sont piégés dans le réseau polymère réticulé.

III.2.2. Effet du Taux de charges sur le DC :

L'influence de taux de charge sur la photopolymérisation a été réalisée par FTIR-ATR. L'oxyde de zirconium et d'HAp ont été incorporé dans la formulation à différents pourcentages, de 30 à 60% et irradiées avec une intensité de rayonnement égale à 1000mW/cm^2 . Les variations de la conversion en fonction du temps pour les différentes formulations sont représentées sur les figures III.6 et III.5.



Figure(III.5) : Degré de conversion en fonction de la teneur en masse en HAp du composite 75%Bis-GMA/25%TEGDMA.

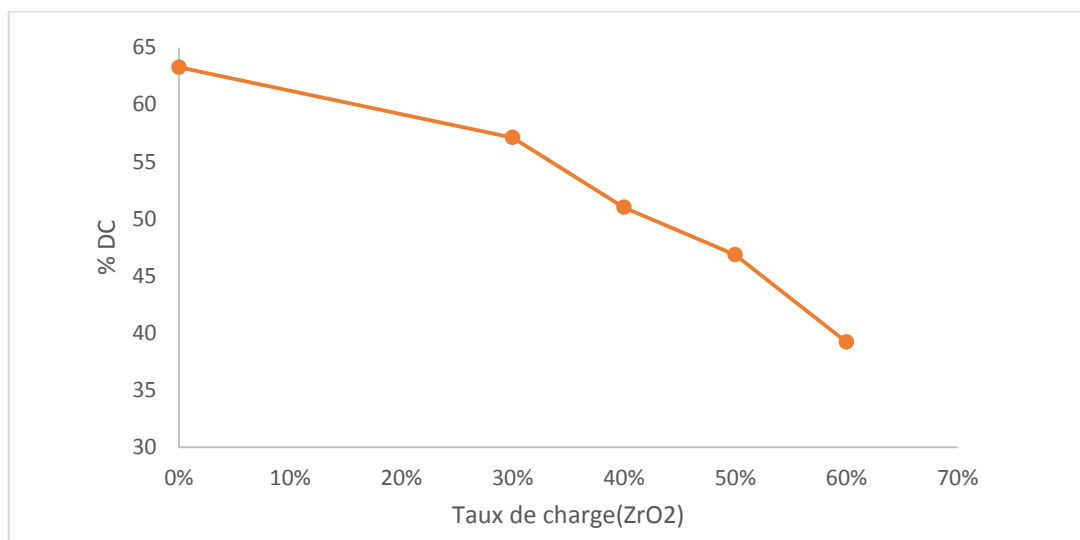


Figure (III.6) : Degré de conversion en fonction de la teneur en masse en ZrO₂ du composite 75%Bis-GMA/25%TEGDMA.

On constate, pour les deux systèmes, que la conversion finale diminue lorsque la teneur en charges augmente. La baisse de conversion ne peut être attribuée qu'à une baisse significative de l'intensité du rayonnement dans l'épaisseur photopolymérisée. D'autre par une teneur élevée en charges peut diffuser ou absorber la lumière, réduisant ainsi sa profondeur de pénétration dans le matériau composite et limitant la zone sur laquelle la polymérisation peut se produire, ce qui entraîne des taux de conversion inférieurs

III.4.3. Effet de la nature des charges sur le DC :

Une étude comparative de DC entre les charges ZrO₂ et HAp a été menée sur la figure III.6.

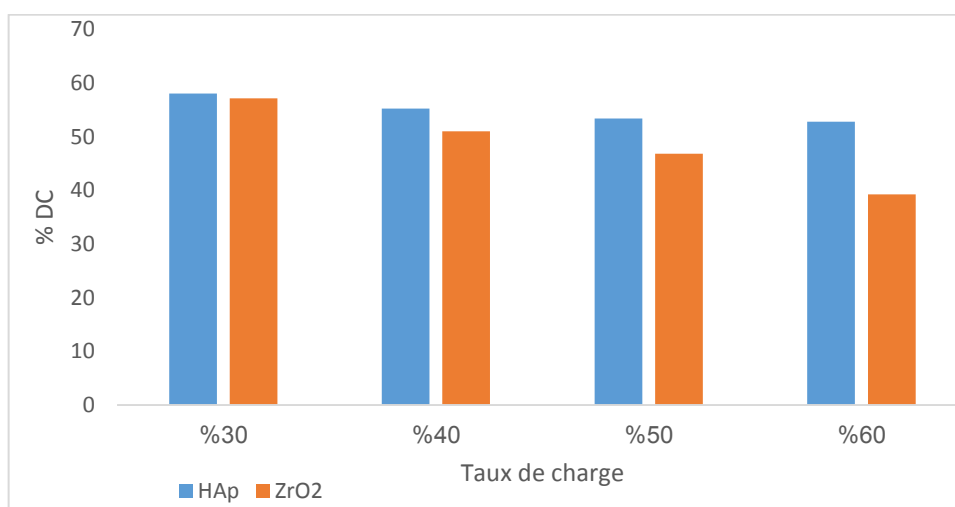


Figure (III.7) : Variation de la conversion de la formulation 75%Bis-GMA/25%TEGDMA à différentes teneurs en masse en ZrO₂ et en HAp.

Nous pouvons remarquer que les conversions des deux systèmes montrent des comportements légèrement différents suivant la nature de la charge. Mais, pour 60% de charge, on remarque un écart de 10% de la conversion entre la zircone et l'HAp. Ces résultats obtenus sur couche mince confirment que c'est bien une atténuation du rayonnement lumineux qui modifie le degré de conversion, et non la viscosité de la formulation.

Conclusion

L'influence de divers paramètres sur l'évolution de la réaction de photopolymérisation de formulation élaborée, a été étudiée par spectroscopie RTIR en mode ATR. Les résultats obtenus montrent que le diluant optimal pour cette formulation est le TEGDMA. La conversion finale optimale reste inférieure à 100% en raison du passage à l'état vitreux qui cause le blocage des espèces réactives et stoppe la polymérisation. L'incorporation d'une charge altère le degré de conversion de photopolymérisation de la résine Bis-GMA/TEGDMA en raison du phénomène de diffusion de la lumière.

Conclusion générale

Conclusion générale :

La première partie de ce travail a été consacrée à la synthèse de greffage d'un agent de couplage sur la surface des renforts. Afin d'améliorer l'interface matrice/renfort et les propriétés mécaniques du composite final. L'analyse structurale des produits synthétisés par IR à transformée de Fourier a permis d'identifier et de confirmer la structure des produits synthétisés.

Dans la deuxième partie de ce travail, une étude par FTIR en mode ATR de la réaction de polymérisation sous rayonnement visible d'une formulation à base de résines méthacrylates Bis-GMA/TEGDMA en présence d'un système photoamorceur CQ/DMAEMA (1/1) a été réalisée. Cette étude a permis de déterminer les conditions optimales de polymérisation, à

Conclusion générale

savoir une composition massique de 75% Bis-GMA / 25% TEGDMA et une concentration en système amorceur de 1% en masse. L'effet de l'intensité du rayonnement incident a également été observé. Enfin, la réaction de photopolymérisation des résines méthacrylates conduit à une conversion entre 55 et 56% pour toutes les formulations étudiées.

Par ailleurs, différentes nano et micro-charges ont été ajoutées dans le système précédemment optimisé afin d'étudier l'effet de leur présence sur le degré de conversion de la réaction photochimique par spectroscopie RTIR. Il a ainsi été montré que l'incorporation d'une nano/ou micro-charge altère la photopolymérisation de la résine Bis-GMA/TEGDMA en raison de phénomène de diffusion de la lumière.