

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Echahid Hamma Lakhdar-EL-Oued

Faculté des sciences exactes



Mémoire de fin d'étude

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MASTER ACADEMIQUE

En : **CHIMIE**

Spécialité : **Chimie Organique**

Par : M^{elle} **Ben Ali Roumaissa**

Thème

Etude physico-chimique des Composites dentaires

Soutenue publiquement le 09/06/2018, devant le jury composé de :

Mr. M. DEHAMCHIA	M.C. /A	Université d'EL-Oued	Président
M^r .S. BAYOU	M.C. /A	Université d'EL-Oued	Directeur de mémoire
Mme .N. BENCHIKHA	M.C. /A	Université d'EL-Oued	Examinateur
Dr.M. SAID NEDJIMI	M.C. /A	Université d'EL-Oued	Examinateur

Année Universitaire 2017/2018

Dedicace

H - 1993 ©
eqla3.com

*Grâce à Allah et à son aide, j'ai pu compléter
ce travail que j'a
donné à mon père.*

*Avec tout l'amour et la gratitude pour leur
aide, soutien et
encouragement à chaque moment de ma vie*

Pour mon fils précieux sur mon cœur

*À ceux qui m'ont soutenu, mes chers frères et
sœurs*

*Pour tous mes amis pendant ma carrière uni-
versitaire*

*À tous mes collègues et camarades du lot de
chimie organique du master 2017/2018*

*A ceux qui ont contribué directement ou indi-
rectement au développement
de ce travail.*

Ben Ali Roumaïssa

Remerciements

Ce travail a été fait à l'Université Al-Chaheed Hama Lakhdare pour deux laboratoires de recherche VTRS et utilisation du laboratoire de recherche PCMAE, Faculté de chimie Université des Sciences et Technologies Hawari Boumediene (USTHB).

Avant tout, je remercie Dieu Tout-Puissant, qui m'a donné force et patience Pour accomplir ce travail. Je voudrais exprimer mon sincère respect et ma gratitude le Monsieur le docteur Mohammed DEHAMCHIA pour avoir présidé le jury de ces observations.

Je remercie chaleureusement à Madame Naïma BENCHIKHA et Monsieur Mohammed Said NEDJIMI pour cet honneur Il m'a fait accepter l'examen et la direction de notre travail.

Je voudrais exprimer mes sincères remerciements à m'a encadreur Monsieur le docteur BAYOU Samir pour son aide, son suivi, son soutien, ses encouragements et ses précieux conseils durant mon travail malgré ses devoirs et ses intérêts.

Je tiens à remercier Mr. TLIBA Ali et Mis Hafida et Mis Karima pour leur intérêt durant Analytiques pour de bons résultats.

Enfin, je remercie chaleureusement tous mes collègues et amis proches qui m'ont aidé et encouragé tout au long de ce travail.

Sommaire

Introduction générale	2
<i>Partie théorique: Synthèse bibliographique des biomatériaux dentaires</i>	
I. Introduction	5
I.1. Tissus dentaires:	5
I.1.2.La carie dentaire:	6
I.2.Matériau de restauration dentaire:	6
I.3. Composite dentaire:	7
I.4.Composition et structure des composite:	7
I.4.1. phase organique (matrice)	7
I.4.1.1 La base oligomérique:	8
I.4.1.2 Les contrôleurs de viscosité:	10
I.4.1.3.Les agents de la polymérisation:	11
a) Les agents de chémozpolymérisation:	12
b) Les agents de photopolymérisation:	13
I.4.2.Phase inorganique:	15
I.4.2.1.La nature et la forme des charges:.....	16
a- Les charges minérales :	16
b- Les charges organon-minérales:.....	16
I.4.2.2 Taille et taux de Charges :.....	16
I.4.3. fonctionnalisation des charges:	17
I.5.Différentes générations de composites:	19
I.5.1.Composites de première génération:	19
I.5.2.Composites de deuxième génération.....	19
I.5.3.Composites de troisième génération:	19
I.5.4.Les composites actuels:	20
I.6.Les propriétés physiques et mécanique des composites dentaires:	20
I.7. Photopolymérisation des résines composites dentaires:	21
I.7.1.Mécanisme de photopolymérisation radicalaire:.....	22
I.7.2.Degré de conversion:.....	22
I.7.2.1. Lampes utilisées en odontologie:	23

I.8.La contraction volumique:	23
I.8.1 Paramètres influençant la contraction volumique :	24
Conclusion.....	25
Références bibliographiques	26

Partie expérimentale: Etude physico-chimique des Composites dentaires

II. Introduction:	30
II.1. Protocole expérimentale:	30
II.1.1.Les produits utilisés:	30
II.1.2.Préparation de composites dentaires expérimentaux:	32
II.1.3. Lampe de photopolymérisation :	32
II.2. Techniques d'analyses:.....	34
II.3. Détermination Le degré de conversion:	36
II.4.Détermination de la vitesse de réaction:	37
II.5. Etude cinétique de photopolymérisation de composites:.....	37
II.5.1. l'influence de la Concentration du diluant réactif, TEGDMA:	37
II.5.2.l'influence du taux de charges:.....	38
II.5.3.effet de l'épaisseur de l'échantillon:.....	39
Conclusion:.....	41
Conclusion générale	43

ANNEXE

I. Le taux de conversion et la vitesse d'influence de divers paramètres sur la cinétique de photopolymérisation :	45
II. FTIR-ATR:	47
II.1. Principe de Transformation de Fourier (TF) :	47
II.2. Réflexion totale atténuée (ATR):.....	48

Liste des figures

<i>Figure N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
------------------	--------------	-------------

Partie théorique: Synthèse bibliographique des biomatériaux dentaires

(1)	Coupe longitudinale de la dent.....	05
(2)	Différents stades d'une carie dentaire.....	06
(3)	Exemple pour restauration en amalgame.....	06
(4)	Exemple pour restauration en le ciment silicates.....	07
(5)	Exemple pour restauration en composites dentaires.....	07
(6)	Exemple de monomère branché.....	10
(7)	Exemple de monomère hyperbranché.....	10
(8)	Amorceurs chimiques.....	12
(9)	Photo amorceurs radicalaires qui absorbent dans le Visible.....	14
(10)	Mécanisme de décomposition de la camphoroquinone en présence d'une amine tertiaire.....	14
(11)	Réactions du radical acétyle.....	15
(12)	Schéma interface matrice – charge.....	18
(13)	Hydrolyse et condensation de molécules d'organo-silane sur une surface Inorganique.....	18
(14)	Différents types d'organosilanes.....	19
(15)	Formation de réseau tridimensionnel par photopolymérisation.....	21
(16)	mécanisme général de polymérisation radicalaire.....	22
(17)	Représentation schématique d'une contraction volumique.....	24

Partie expérimentale: Etude physico-chimique des Composites dentaires

(1)	Spectre uv-visible de CQ.....	31
(2)	Lampe de cabinet dentaire.....	32

(3) Spectres d'absorption de camphoroquinone dans l'éthanol et spectre d'émission de source lumineuse.	33
(4) Spectre uv-visible de BIS-GMA.	33
(5) Spectre uv-visible de TEGDMA.	34
(6) Spectre uv-visible de DMAEMA.	34
(7) Spectres IR de la résine composite dentaire seule. (a) Spectre entre 500 et 4500 cm^{-1} ; (b) Grandissement entre 700 et 1800 cm^{-1}	36
(8) Evolution de la conversion en fonction de la composition en TEGDMA à 30°C..	37
(9) Cinétique de conversion de la formulation 75%Bis-GMA/25%TEGDMA à différentes teneurs en masse en ZrO_2	38
(10) Cinétique de la vitesse de polymérisation de la formulation 75%Bis- GMA/25% TEGDMA à différentes teneurs en masse en ZrO_2	39
(11) Evolution de la conversion maximum en fonction de l'épaisseur de composition chargé à 60% en ZrO_2	39
(12) Evolution de la conversion maximum en fonction de l'épaisseur de composition chargé à 30% en Al_2O_3	40

Liste des tableaux

<i>Tableau N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
-------------------	--------------	-------------

Partie théorique: Synthèse bibliographique des biomatériaux dentaires

(1)	représente les différent types de monomère de contrôleur de viscosité.....	11
(2)	composition moyenne des principales familles de composite.....	17
(3)	Les propriétés physiques et mécaniques des résines composites.....	21
(4)	Avantages et inconvénients de chaque lampe de photo polymérisation.....	23
(5)	Contraction volumique (ΔV_p) de monomères dentaires.....	24

Partie expérimentale: Etude physico-chimique des Composites dentaires

(1)	Caractéristiques physicochimiques des charges utilisées.....	32
-----	--	----

Abréviations

<i>Symbole</i>	<i>Désignation</i>
Bis-GMA	2,2-bis [p-(2-hydroxy-3méthacryloxypropyl) phényl] propane.
UDMA	Uréthane diméthacrylate.
MMA	Méthacrylate de Méthyle.
EGDMA	Ethylène Glycol DiMéthAcrylate.
DEGDMA	Di Ethylène Glycol diMéthAcrylate.
TEGDMA	Tri Ethylène Glycol Di Méthacrylate
DMPT	diméthyle-para-toluidine.
EPD	Ethyle 4 - (diméthylamino) benzoate.
DMB	2- (diméthylamino) éthyl benzoate.
DMAEMA	DiMéthylAminoEthylMéthAcrylate.
CQ	Camphoroquinone.
PQ	Phénanthrénoquinone.
3-MPS	3- méthacryloxypropyl-triméthoxysilane.
LED	Lampes à diodes électroluminescentes.
ΔV_p	Contraction volumique.
V_p	La vitesse de la réaction de polymérisation.

Introduction générale

Depuis de nombreuses années, les chercheurs tentent de développer le domaine de la dentisterie en raison des substances complexes qui tendent à remplacer l'amalgame mercuriel depuis plus d'un siècle avec les matériaux restaurateurs de la dent et l'absence de mercure toxique et résistant à la corrosion et au transfert thermique, malgré son existence depuis plus de 30 ans, il a été introduit comme des matériaux modernes qui respectent la santé et l'environnement.

Des résines synthétiques ont été développées après les avoir étudiées physiologiquement et en les rendant compatibles avec les tissus dentaires, Où il se compose de: Une matrice organique, généralement composée de monomères, qui comprend les fonctions de méthacrylates qui permettent d'obtenir un réseau après le processus de polymérisation pour convertir les doubles liaisons en liaisons monoclonales.

La seconde phase inorganique est constituée de remplissages renforcés de différents types (métalliques ou organiques), ce qui assure la résistance et la rigidité mécanique du matériau, L'interface de ces deux phases (résine et charge) est réalisé par un facteur de couplage assurant la consistance du matériau.

Cependant, malgré l'évolution technologique avancée de ces composites de restauration dentaire, on trouve peu d'études dédiées aux aspects physicochimiques fondamentaux mis en jeu dans ce procédé. L'effet, par exemple de la diminution de la taille des particules sur la réaction de photopolymérisation est mal documenté, à l'instar de l'interaction du rayonnement visible avec ces composites dentaires.

L'objectif général de cette étude est donc de contribuer à la compréhension des mécanismes fondamentaux impliqués durant la photopolymérisation et de répondre à deux questions majeures :

- 1- Quelle est l'influence de l'incorporation de la nanocharge sur la cinétique de photopolymérisation ?
- 2- Comment interagit le rayonnement visible avec les formulations dentaires chargées ?

La première partie comprend une étude bibliographique divisée en trois composantes principales: d'abord, nous nous concentrerons sur les tissus dentaires qui peuvent être en contact direct avec des composites dentaires.

Ensuite, nous nous concentrerons sur une étude descriptive des composites dentaires et un rappellerons générales sur les principes photochimiques.

La deuxième partie consistera à élaborer des composites dentaires expérimentales et d'étudier la cinétique de photopolymérisation la de ces composites par FTIR en mode ATR

Partie théorique

Synthèse bibliographique des biomatériaux dentaires

I. Introduction

Dans ce chapitre bibliographique, Nous décrirons les trois tissus dentaires qui sont en contact avec la résine du composé dentaire, puis nous discuterons de la composition des matériaux composites utilisés ces dernières années dans le domaine de la dentisterie, Et aussi la contraction volumétrique, qui est l'un des principaux défauts des composés dentaires.

I.1. Tissus dentaires:

La dent est composée du trois tissus dentaires [1] :(Figure I.1)

-**L'émail:** matériau cristallin, constitue la seule protection de la dent. C'est un tissu dur minéralisé, qui est en permanence agressée par les bactéries et les acides. Il est constitué de monocristaux d'hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ organisés en une structure prismatique striée. L'émail est constitué de 95% d'éléments minéraux, de 1% de composés organiques et de 4% de phase aqueuse.

- **La dentine:** recouverte du niveau de la couronne d'émail (partie visible de Dents) et le niveau de la racine par le ciment. Il se compose de 62% de la phase minéral (hydroxyapatite), 28% de phase organique (principalement du collagène), et 10% de phase aqueuse. Il contient des tubulis qui traversent toute l'épaisseur de la dentine. Ces tubulis contiennent le liquide s'écoule de la pulpe à la surface, ce qui rend la dentine hydrophile. Par conséquent, l'association entre la résine hydrophobe et l'eau peut être difficile.

-**Le ciment :** tissu d'origine osseuse, peut être mis au contact du composite dentaire. C'est une couche de 20-50µm d'épaisseur non vascularisée. Il est constitué de 65% d'une phase minérale, de 23% d'une phase organique et de 12% d'une phase aqueuse.

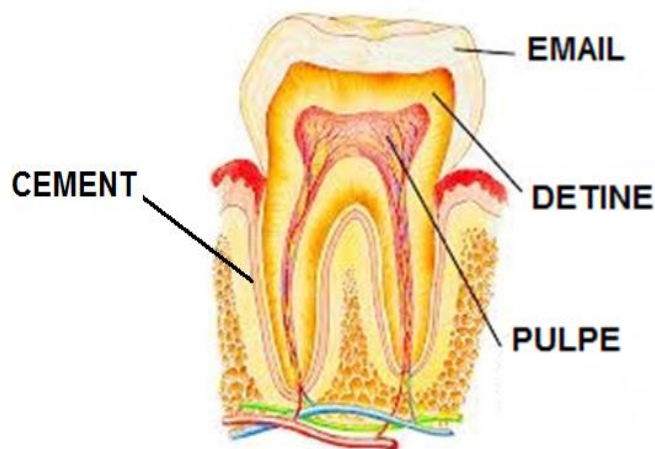


Figure [I.1]:Coupe longitudinale de la dent [2].

I.1.2. La carie dentaire [3]:

La carie est une maladie qui détruit les dents. Elle est caractérisée par le ramollissement et la destruction progressive des tissus durs de la dent: émail et dentine (Figure I. 2).

Tout d'abord l'émail seul est atteint (première degré), après c'est le tour de la dentine (dentinite), à ce moment la dent devient sensible à la chaleur et au froid, en suite la pulpe elle-même est attaquée (pulpite) la douleur s'accroît, car le filet nerveux est irrité directement. Toutes sortes de microbes interviennent dans cette attaque de la dent. Une carie que l'on ne soigne pas peut provoquer des abcès graves (gangrène).



Figure [I.2]: Différents stades d'une carie dentaire [4].

I.2. Matériau de restauration dentaire [5]:

Au début du 19^{ème} siècle, l'amalgame apparut comme le premier biomatériau dentaire utilisé pour la restauration des dents. Il est composé d'un alliage comprenant principalement l'argent, l'étain, le cuivre et du mercure. Avec le temps, ils ont découvert que la présence de l'amalgame dans la cavité buccale peut créer un dégagement de vapeur de mercure connu pour sa grande toxicité sur le plan de la santé.



Figure [I.3]: Exemple pour la restauration en amalgame [6].

Après un autre biomatériau est apparu : le ciment silicates ou scellement des sillons qui est un mélange d'acides, ce dernier a créé aussi un problème au niveau de la gencive dentaire à cause de son acidité élevée.



Figure [I.4]:Exemple pour restauration en le ciment silicates [7].

Tous ces défauts ont conduit les chercheurs à développer de nouveaux matériaux moins toxiques et résistants aux stress agressifs dans l'environnement oral, qu'ils sont les composites dentaires (Figure I.5).



Figure [I.5]:Exemple pour restauration en composites dentaires [7].

I.3. Composite dentaire [1]:

C'est un matériau esthétique, hétérogène composé d'une matrice organique (résine) et d'un renfort (charges ou fibres, minérales ou organiques). L'interface résine/ renfort est réalisée par des agents de couplage, Ils contiennent également des amorceur, accélérateurs, inhibiteurs, colorants et stabilisants....

I.4.Composition et structure des composite:

I.4.1. Phase organique (matrice) :

La matrice organique entre dans le composite dentaire avec une proportion de (25 à 50%) en volume. Elle se compose [8]: d'une base oligomérique dont la nature peut varier, des contrôleurs de viscosité et des agents de la polymérisation.

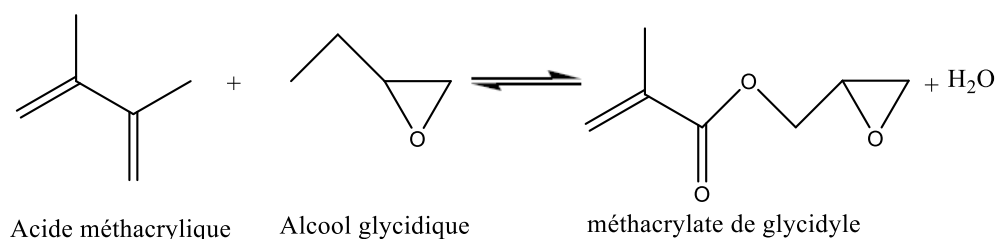
I.4.1.1 La base oligomérique:

Généralement, la matrice organique est essentiellement basée sur des oligomères ou monomères de grande masse moléculaire porteurs des fonctions méthacrylates. Ces monomères assurent la rigidité du matériau et ont une viscosité élevée. Ce sont pour la plupart des esters diméthacrylates dérivés du bis phénol A.

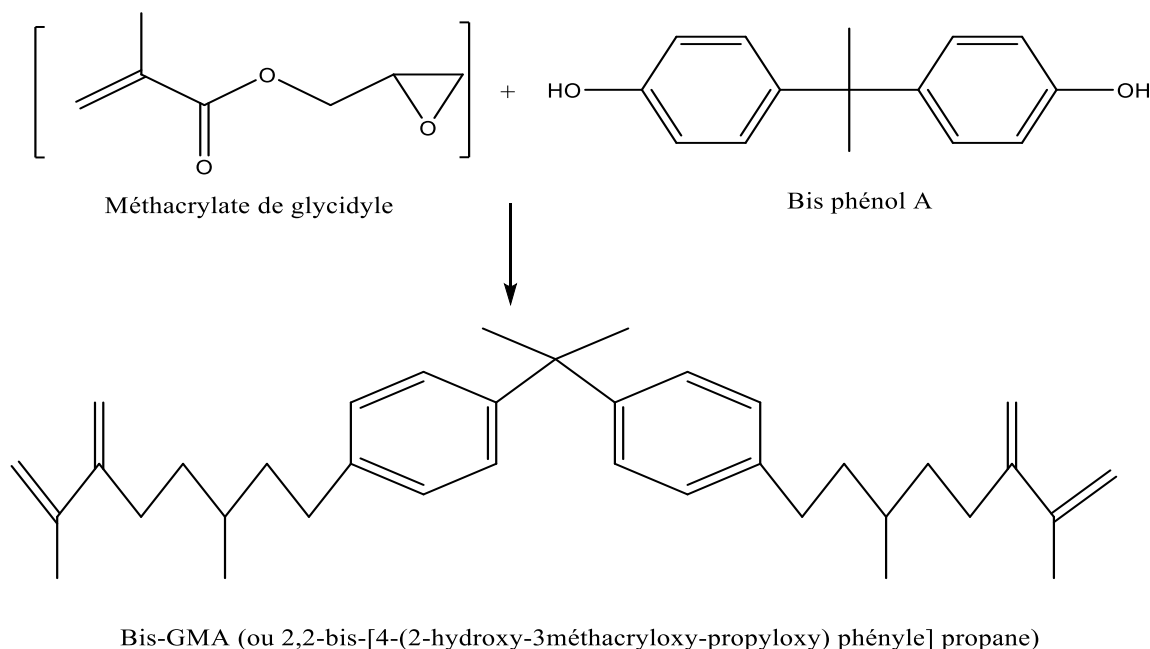
- **Bis-GMA (Bisphénol-A diglycidylméthacrylate):**

Le Bis-GMA et ses dérivés constituent la base de la plupart des résines matricielles. Sa synthèse s'effectue en deux parties [9].

Première partie : formation de méthacrylate de glycidyle à partir d'une réaction d'estérification de l'acide méthacrylique et de l'alcool glycidique.



Deuxième partie : Réaction d'addition du méthacrylate de glycidyle sur le Bisphénol A pour la formation de la résine Bis-GM

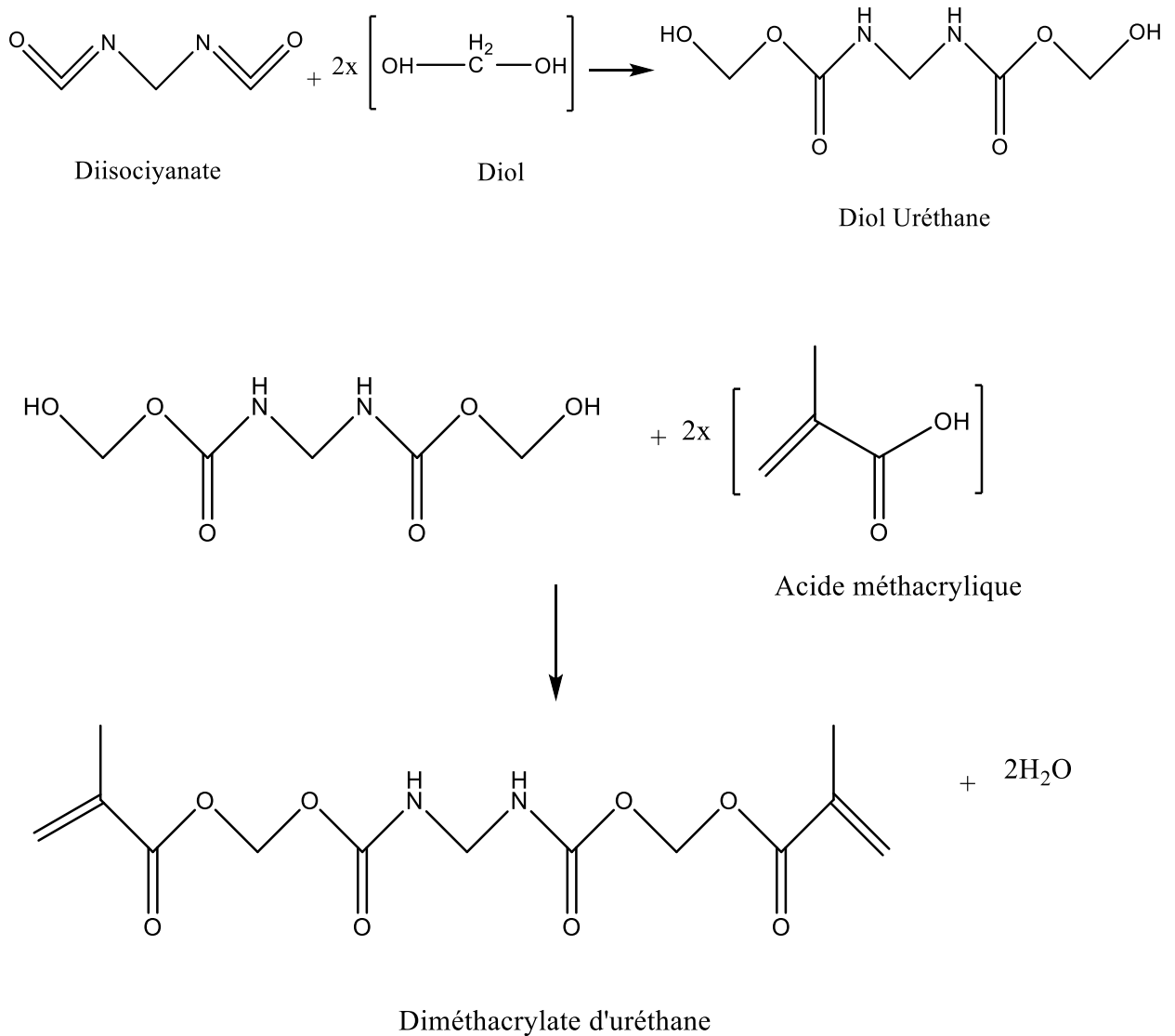


Les caractéristiques de la résine Bis-GMA sont:

- Les cycles aromatiques rigidifient la molécule.

- La présence d'un cycle phénol permet de diminuer la rétraction de prise mais entraîne une viscosité importante.
- Les hydroxyles entraînent une viscosité importante de la matrice non polymérisée.
- **L'UDMA [9]:**

L'uréthane diméthacrylate (UDMA) est un autre type de résine, utilisée dans la matrice organique comme monomère de base pour les composites dentaires. Sa synthèse est représentée comme suit:



L'UDMA est un monomère de grande masse moléculaire plus flexible qui a le même rôle que le Bis-GMA dans la matrice. Ce composé contient des groupements uréthane caractérisés par les groupements NH qui peuvent former des liaisons hydrogène.

Caractéristiques de l'UDMA :

- Poids moléculaire élevé à molécule peu toxique pour la pulpe.
- Plus faible viscosité que le Bis-GMA mais forte rétraction de prise.

- Pas de liaison ester à diminution des risques d'hydrolyse de la matrice.

D'autres 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 [10-12] et des monomères hyperbranchés [13,14] ou dendrimères [15,16] (Figures [I.6] et [I.7]).

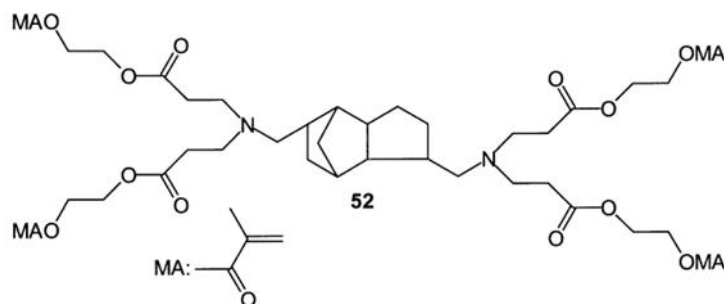


Figure [I.6] : Exemple de monomère branché.

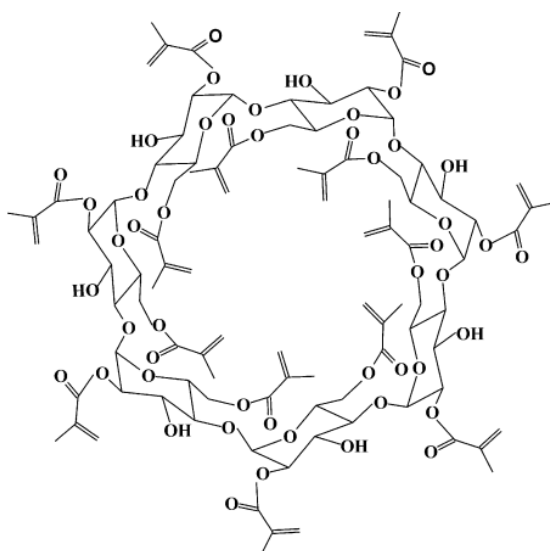


Figure [I.7] : Exemple de monomère hyperbranché.

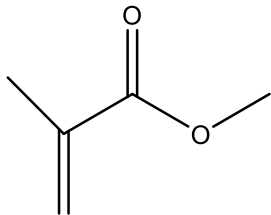
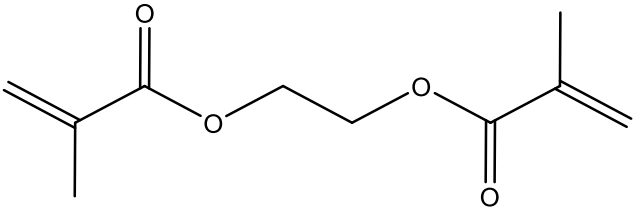
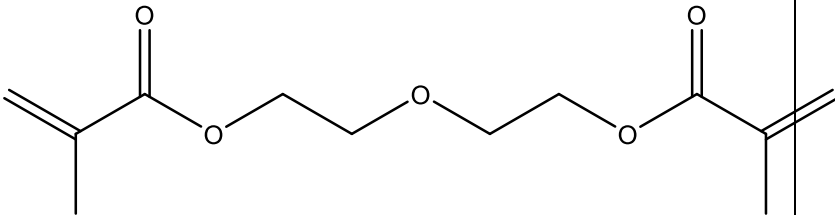
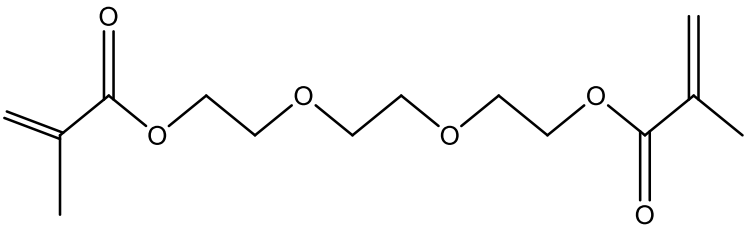
Malgré les efforts de recherche, aucun de ces matériaux n'est encore commercialisé. Beaucoup sont encore au stade expérimental.

I.4.1.2 Les contrôleurs de viscosité:

Les monomères de Bis-GMA et de diuréthane diméthacrylate sont des liquides très visqueux suite à leur poids moléculaire élevé. L'addition d'une grande quantité de charges provoque la formation d'un matériau de consistance trop épaisse. Par conséquent, pour contre balancer ce problème, des monomères de viscosité plus faible sont ajoutés pour

Diminué la viscosité du mélange, Ils favorisent également la réticulation en augmentant la conversion des fonctions méthacryliques. Ces molécules de faible masse molaire, nommées contrôleur de la viscosité. Le tableau (I.1) représente les différent types de monomère de contrôleur de viscosité.

Le tableau (I.1): représente les différent types de monomère de contrôleur de viscosité.

Noms des monomères de faible viscosité	Formule
MMA: Méthacrylate de Méthyle	
EGDMA: Ethylène Glycol Di méthacrylate	
DEGDMA: DiEthylèneGlycol Di méthacrylate	
TEGDMA: Tri Ethylène Glycol Di Méthacrylate(le plus utilisé)	

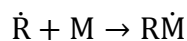
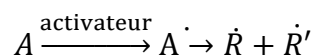
I.4.1.3.Les agents de la polymérisation:

Le processus par lequel le composite sous forme pâteuse se transforme en matériau dur est la polymérisation de la matrice résineuse [17].

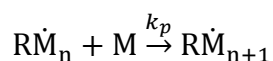
La polymérisation du monomère ou de l'oligomère implique la libération de radicaux libres qui sont formés par transformation de l'initiateur ou amorceur (A) par des activateurs ou catalyseurs.

Les radicaux libres provoquent l'ouverture de la double liaison de monomère méthacrylate (M) en suit la formation et l'allongement du polymère. La réaction de polymérisation radicalaire est représentée comme suit [18]:

- Amorçage:



- Propagation:



- Terminaison:



En odontologie, les réactions de polymérisation peuvent être réalisées soit par voie chimique (chémopolymérisation) ou photochimique (photopolymérisation) selon les agents de polymérisation utilisés dans la formulation.

a) Les agents de chémopolymérisation:

Les principaux amorceurs de la chémopolymérisation sont des peroxydes. Les plus connus sont représentés dans la figure [I.8].

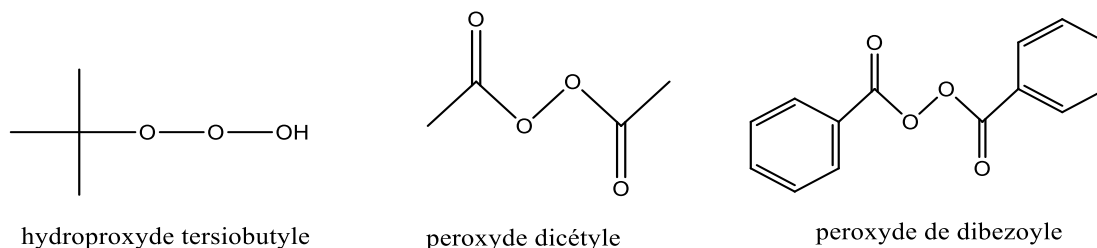
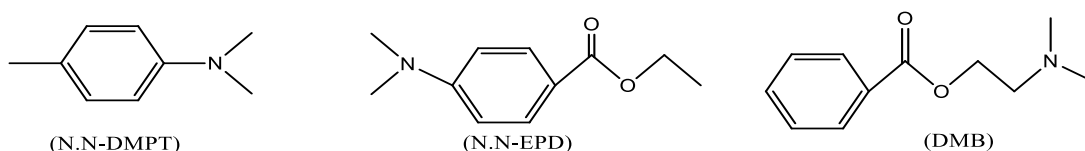
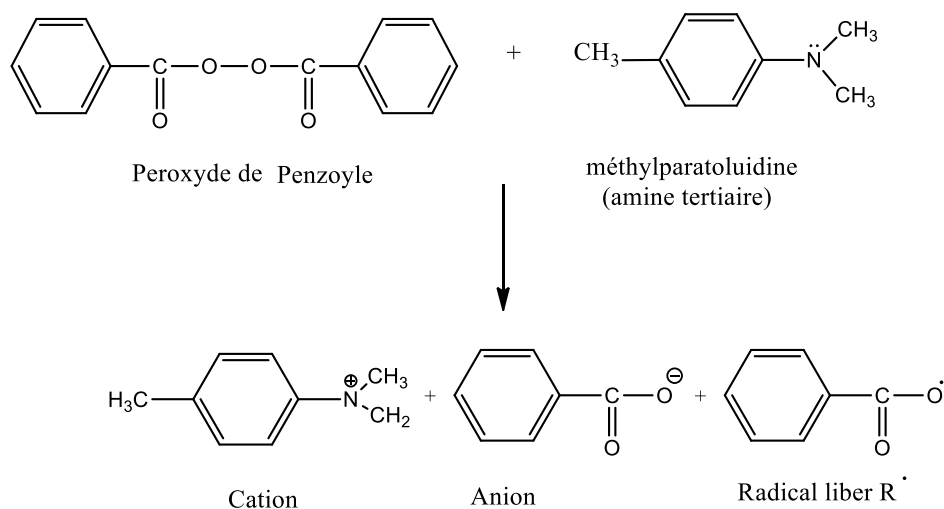


Figure [I.8]: Amorceurs chimiques [1].

L'activateurs chimique utilisé dans les formulations chémopolymérisable sont des amines tertiaire telles que la N,N-diméthyle-para-toluidine (DMPT) [19], N,N-Ethyle-4-(diméthylamino) benzoate (EPD) et 2-(diméthylamino) éthyle benzoate (DMB) [1].



Un exemple de la décomposition de peroxyde de dibenzoyle en présence d'une amine tertiaire [9].

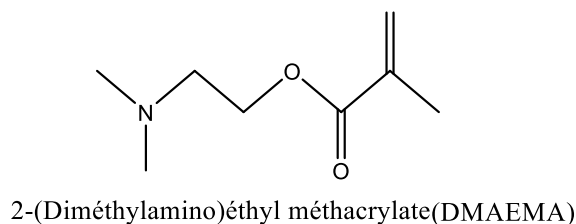


Les systèmes activés chimiquement se présentent sous forme de deux pâtes :

La pâte « base » contient un amorceur (peroxyde) et la pâte « catalyseur » contient un activateur (amine tertiaire). L'amorceur et l'activateur sont mis en présence l'un de l'autre par le mélange de quantités équivalentes des deux pâtes. La vitesse de formation des radicaux libres est en relation directe avec la concentration en amorceur et en activateur [20].

b) Les agents de photopolymérisation:

Dans les composites dentaires photos polymérisables les principaux activateurs, Ce sont des photons lumineux à une certaine longueur d'onde, et le système d'amorçage est composé d'un photoamrceur (Photo-sensibilisateur) et une amine tertiaire la DMAEMA, (2-(diméthylamino) éthyl méthacrylate).



Les photo-sensibilisateurs utilisés dans les formulations de résines dentaires ont la particularité d'absorber dans le visible. Il s'agit de la camphoroquinone (CQ) et de la phénanthrénoquinone (PQ) qui sont toutes les deux des photos amorceurs de type II (Figure [I.9]).

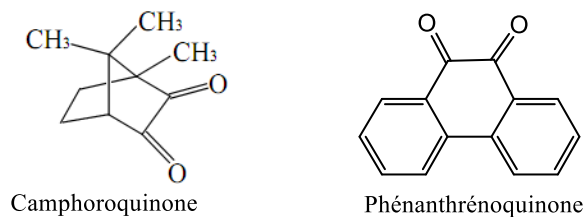


Figure [I.9]: Photo amorceurs radicalaires qui absorbent dans le Visible [21].

La figure [I.10] représente le mécanisme de décomposition de la camphoroquinone [22].

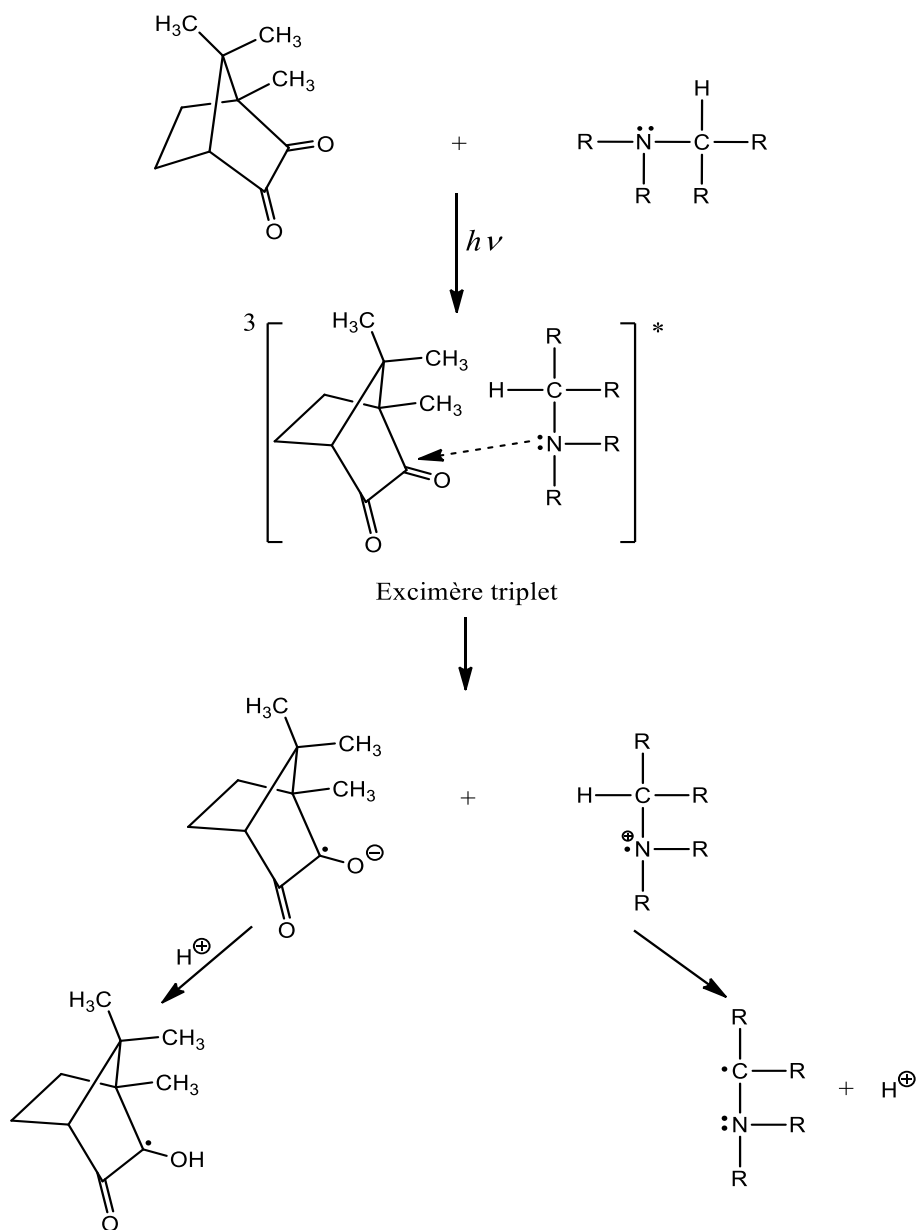


Figure [I.10]: Mécanisme de décomposition de la camphoroquinone en présence d'une amine tertiaire.

Après absorption d'un quantum d'énergie lumineuse, la camphoroquinone se retrouve dans un état excité et s'associe avec l'amine pour former un excimère triplet. Ce dernier finit par se décomposer après transfert de l'hydrogène en de α l'amine pour former une radicale amine capable d'amorcer la réaction de polymérisation et un radical camphoroquinone qui se recombine en général avec un autre radical pour former un pinacol ou retourne sous sa forme première ou même forme l'alcool secondaire (Figure [I.11]).

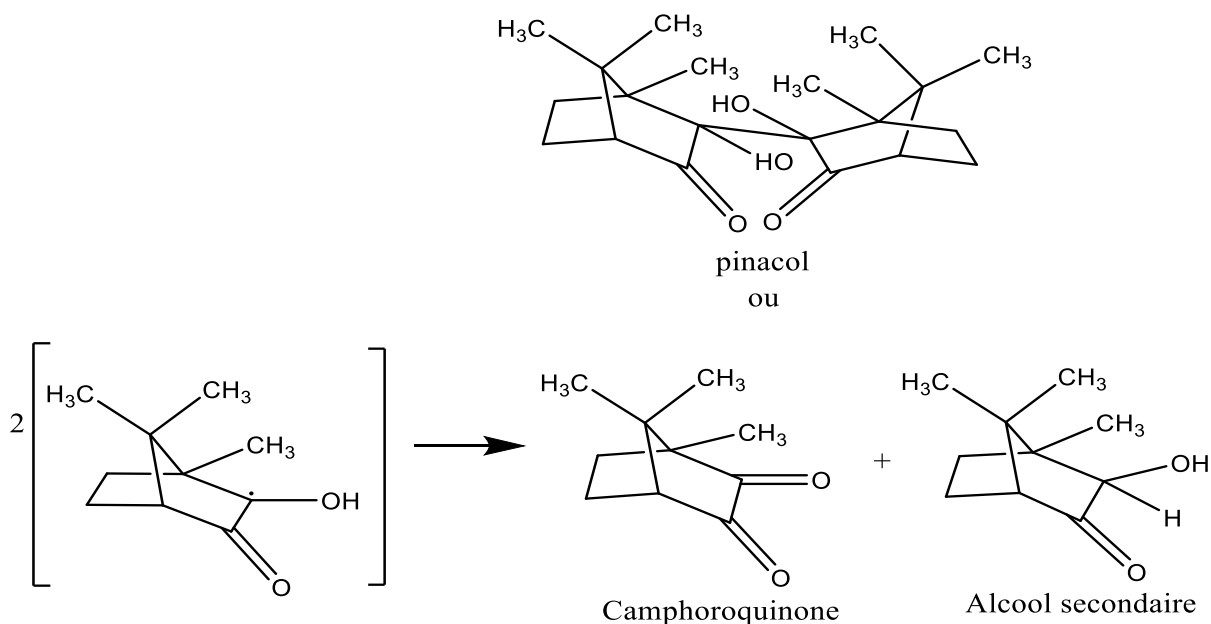


Figure [I.111] : Réactions du radical acétyle [22].

I.4.2.Phase inorganique:

Comme on a dit précédemment le composite dentaire comporte des renforts qui représente la phase inorganique (ou phase dispersée) elle est constituée par les charges qui renforcent le matériau. La charge représente 35 à 70 % du volume de composite [23,24].

La présence de charges dans la matrice organique de composite diminue la contraction volumique lors de la polymérisation et améliorer les propriétés mécaniques du composite dentaire.

Les charges contiennent une grande diversité de particules variant par la nature et la forme, la taille et le pourcentage, qui déterminent la structure du matériau [1] et surtout la classe de restauration qu'ils permettent de réaliser.

I.4.2.1. La nature et la forme des charges:

Elles peuvent avoir trois origines [9]:

a- Les charges minérales :

Sont constitué de silice (SiO_2) sous différentes formes :

- cristallines (cristobalite, tridymite, quartz) : ces formes sont dures et résistantes.
- non cristalline (verre borosilicaté) : utilisé pour les propriétés mécaniques et esthétiques.

On trouve aussi dans le composite des charges de verres de métaux lourds qui confèrent au matériau sa radio opacité, par exemple:

- silicate de verre de baryum ou de strontium.
- verre de dioxyde de zirconium.
- yttrium ou ytterbium tri fluorés (YbF_3).

b- Les charges organon-minérales:

Les charges organon-minérales possèdent un noyau minéral (silice vitreuse ou aérosol) et une matrice résineuse polymérisée qui enrobe le noyau.

I.4.2.2 Taille et taux de Charges :

On discerne des charges traditionnelles *macrocharges* (1 à 50 μm) composées de particules de verre ou de quartz de taille importante, et des *microcharges* (0,04 μm) constituées de silice (SiO_2). Des techniques ont été développées pour fractionner les *macrocharges* afin que leur taille se rapproche de celle des *microcharges* (*midi-* (1-10 μm) et *mini-* (0,1-1 μm) particules); (Tableau I.2).

Actuellement les recherches se tournent vers les nanotechnologies, et vers la commercialisation de composite contenant des nanoparticules (*nanocharges*) de 2 à 70 nm [25].

La proportion de charges peut être exprimée en fraction massique (% en poids) ou en fraction volumique (% en volume) [9]. Les résines composites dentaires modernes présentent un pourcentage moyen en charges d'environ 60 % en volume (valeurs limites : 20 à 90 %) et 80% en poids (valeurs limites : 30 à 90 %) [26]; (Tableau I.2).

Tableau (I.2): composition moyenne des principales familles de composite [27].

composite	Macrocharges Conventionnel	Microcharges Hétérogènes	Hybrides-midi	Hybrides mini	Hybrides fluides	Hybrides compactables
Taille moyenne (μm)	1-50 Verre quartz	0,04 SiO_2 Pré polymérisé: 5-50	1-10 verre 0,04 SiO_2	0,1-2 verre 0,04 SiO_2	0,4-1 verre 0,04 SiO_2	0,4-20 0,04 SiO_2
% volume	60-70	20-60	65-77	60-65	30-55	48-67
% poids	70-80	35-70	80-90	75-80	45-60	65-81

L'augmentation du taux de charges liées à la matrice améliore de nombreuses propriétés du composite et notamment les propriétés mécaniques.

La diminution de la dimension des charges présente deux avantages dans le domaine des performances cliniques :

- l'état de surface procure un avantage esthétique (lustre, moindre fixation des colorants exogènes) et diminue l'agressivité du matériau vis-à-vis des dents antagonistes ;
- l'augmentation de la résistance à l'usure.

Il y a tout intérêt à augmenter les charges et à diminuer leur dimension mais malheureusement, ces deux objectifs augmentent la viscosité du composite [9].

I.4.3. fonctionnalisation des charges:

La fonctionnalisation des charges est réalisé par des agents de couplage qui contient un groupement méthoxy capable de se lier à la surface de la charge, et un groupement méthacrylate qui va copolymérisé avec les méthacrylates de la matrice organique afin de lier les charges à la matrice et d'assurer la cohésion du matériau (figure [I.12]).

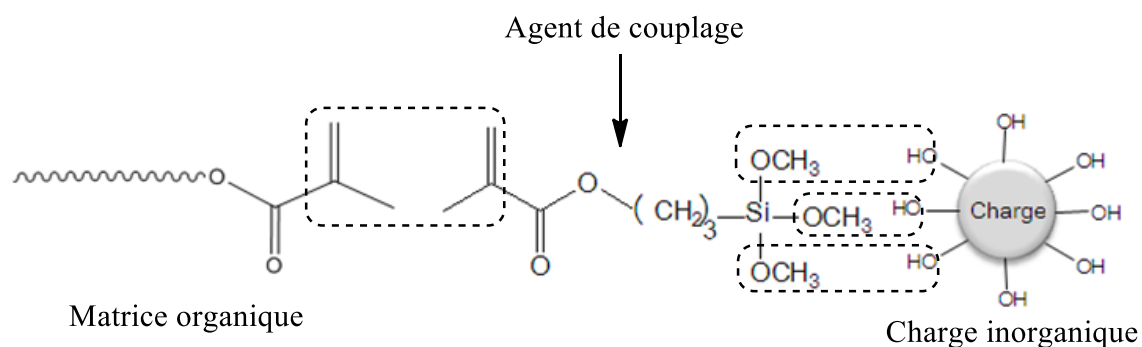
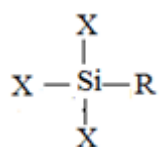


Figure [I.12]: Schéma interface matrice – charge [26].

La modification de surface de la charge est réalisée par un agent de couplage organosilane de Structure générale RYSiX_3 . Cette méthode appelée silanisation ou fonctionnalisation.



X = Groupement fonctionnel hydrolysable ($\text{CH}_3\text{O}-$ ou $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$)

R = Groupe fonctionnel qui peut réagir avec phase organique

Le mécanisme général de greffage d'organo-silane à la surface de la charge est représenté sur la figure [I.13].

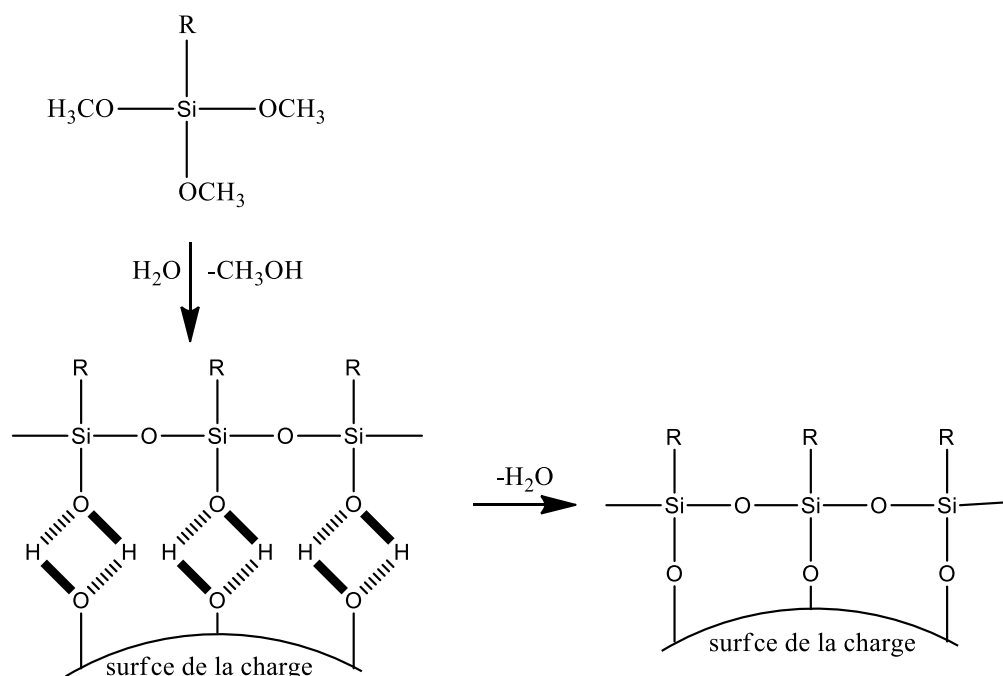


Figure [I.13]: Hydrolyse et condensation de molécules d'organo-silane sur une surface inorganique [28].

Les organosilanes appliqués dans le traitement des charges sont représenté dans la figure [I.14].

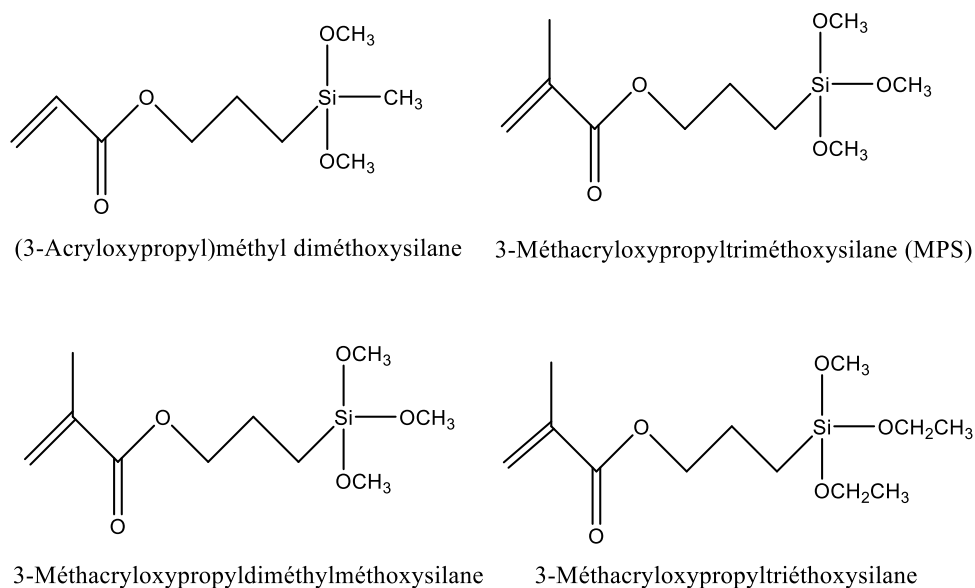


Figure [I.14]:Différents types d'organosilanes [29].

I.5.Différentes générations de composites:

I.5.1.Composites de première génération [8]:

En 1962 BOWEN et LEE mettent au point la première résine composite. Le principe de base est l'utilisation de polymères comme matrice organique associée à des macrocharges minérales. Ce type de composite a souvent été référencé sous le terme de conventionnel ou traditionnel.

I.5.2.Composites de deuxième génération

L'ensemble des travaux menés depuis BOWEN, a conduit à des modifications sur la première résine composite. Les modifications ont été effectuées sur la formulation de composite, mode d'adhésion chimique ou mécanique et la méthode de polymérisation chimopolymérisables et photopolymérisables.

I.5.3.Composites de troisième génération:

C'est en 1979 que les composites de troisième génération apparaissent afin de corriger les principaux défauts des générations précédentes, notamment un rendu esthétique insatisfaisant, une résistance à l'attrition et à l'abrasion faible ainsi qu'un polissage difficile et de mauvaise qualité diminuant leur esthétique et leur pérennité. L'ensemble de ces

inconvenients a poussé la communauté scientifique à mettre au point des composites de troisième génération« les composites micros fins ».

La principale modification apportée aux composites précédents est la nature submicronique, des particules de charges, dont la taille moyenne est de 0,04 microns (au lieu des 40 microns des composites de première et deuxième générations).

On distingue différents composites de troisième génération. Les charges de ces composites sont des particules de silice amorphe.

- Les composites micros fins homogènes,
- Les composites micros fins hétérogènes
- Les composites hybrides simples ou complexes.

I.5.4.Les composites actuels:

En modifiant les charges et la résine matricielle, les scientifiques ont aussi modifié les propriétés des nouveaux composites. Ceci a permis d'élargir le domaine d'utilisation de ces matériaux.

En 1982, la société 3M, propose un composite pour restauration postérieure P 10. La charge minérale est très élevée (86 %). La faible quantité de résine rend le coefficient d'expansion thermique proche de celui de la dent. Depuis, de nouvelles recherches ont abouti à l'élaboration de nouveaux produits : Les résines composites microhybrides et Les composites nano chargés:

I.6.Les propriétés physiques et mécanique des composites dentaires:

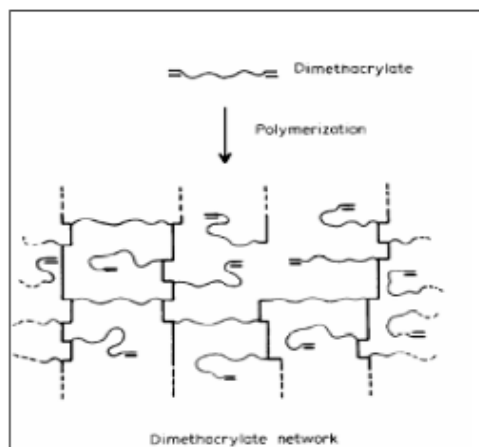
Un matériau destiné à remplacer une perte tissulaire dentaire doit avoir des propriétés identiques, ou se rapprochant le plus possible de celles de la substance à remplacer.

Tableau (1.3) Les propriétés physiques et mécaniques des résines composites [30].

	Propriétés	Valeurs
Propriétés mécaniques	Module d'élasticité [GPa]	12-16
	Résistance à la compression [MPa]	230-290
	Résistance à la traction [MPa]	35-55
	Adhésion sur émail	83
Propriétés physiques	Solubilité dans l'eau après 2 semaines [mg/cm ²]	0.01-0.05
	Absorption d'eau après 2 semaines [mg/cm ²]	0.3-0.7
	contraction volumique à la polymérisation [%]	1-1.6
	Coefficient d'expansion thermique [10 ⁻⁶ /°C]	26-39

I.7. Photopolymérisation des résines composites dentaires:

Une réaction de photopolymérisation est par définition une réaction en chaîne dont l'étape d'amorçage est de nature photochimique. Le principe d'une réaction de photopolymérisation consiste à produire des espèces actives pour amorcer la polymérisation. Une fois la réaction amorcée, le monomère fluide est transformé en un polymère solide. Si le monomère est multifonctionnel (possédant au moins deux fonctions réactives), on obtient un réseau tridimensionnel réticulé (figure I.16) [31-33].

**Figure [I.15]** Formation de réseau tridimensionnel par photopolymérisation.

Les espèces actives lors de l'étape d'amorçage peuvent être de trois sortes :

- radical : donnant naissance à une polymérisation radicalaire.
- carbanion: donnant lieu à une polymérisation anionique.
- carbocation: donnant lieu à une polymérisation cationique [34].

Donc le mécanisme de la polymérisation par croissance de chaîne peut être amorcé par polymérisation radicalaire, ionique et cationique. Les monomères présents dans les matrices de résines composites polymérisent généralement par la voie radicalaire.

I.7.1.Mécanisme de photopolymérisation radicalaire:

Le processus de photopolymérisation radicalaire se fait selon trois étapes: Amorçage, propagation et terminaison (figureI.17).

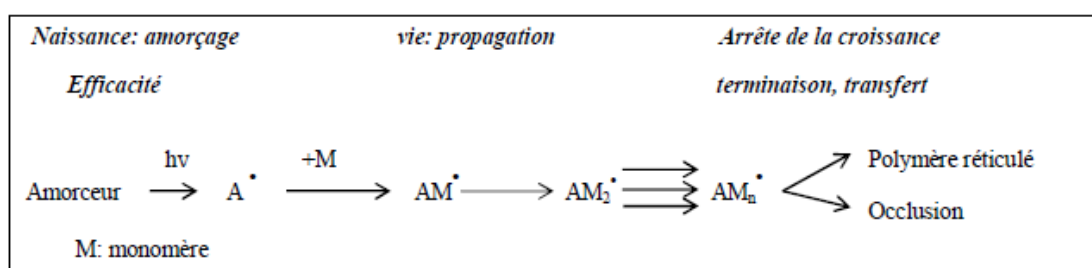


Figure [I.16] mécanisme général de polymérisation radicalaire.

La terminaison de polymérisation peut donner un polymère réticulé par réaction de combinaison ou dis mutation. Ou bien, une terminaison par occlusion (les radicaux polymères piégés dans la matrice réticulée).

I.7.2.Degré de conversion:

Le degré de conversion est le pourcentage de doubles liaisons C=C des monomères (méthacrylate) qui se convertit en simple liaison C–C lors de la réaction de Polymérisation. La conversion n'est jamais totale (100%) et varie généralement de 50 à 60% pour les résines composites dentaires [9].

Le taux de conversion dépend de plusieurs paramètres:

- la nature de la matrice organique.
- la taille et taux de charges.
- la puissance de la source lumineuse de la lampe.
- du temps d'irradiation.

Plus les charges ont un indice de réfraction proche de celui de la matrice, plus la transmittance est élevée. Donc à puissance équivalente, une même source photonique permettra de polymériser une plus grande épaisseur de matériau.

I.7.2.1. Lampes utilisées en odontologie:

À ce jour, la photopolymérisation des résines composites peut s'effectuer avec quatre types de lampes : les lasers, les lampes à arc plasma (ou lampes au xénon), les lampes halogènes et les lampes à diodes électroluminescentes [35,36].

Le tableau I.4 résume les avantages et inconvénients de chaque lampe de photo polymérisation.

Tableau (I.4) Avantages et inconvénients de chaque lampe de photo polymérisation.

Lampe	Avantages	Inconvénient
Halogènes	-coût	-Durée de vie limitée (50 à 100h). -spectre large nécessitant l'utilisation de filtres. -température. -Bruit du ventilateur
LED	-Durée de vie presque illimitée. -Performances stables dans le temps. -Alimentation basse tension (6 ou 12V). -Faible exotherme. -Rechargeable à l'infini -Coût(?).	-Faible puissance d'émission. -Spectre étroite. (ne concerne pas tous les composites). -Faible exothermie
Laser	-Temps de polymérisation plus court.	-Poids. -Encombrement. -Protection des yeux. -Bruit (refroidissement). -Coût.
Plasma	-Temps de polymérisation plus court.	-Spectre continu nécessitant l'utilisation de filtres. -Echauffement des tissus. -Coût.

I.8. La contraction volumique:

La contraction volumique des composites dentaires, durant le processus, de photopolymérisation reste l'un des inconvénients majeurs de ces matériaux de restauration. Cette contraction provoque des tensions internes au niveau des contours de la cavité dentaire avec altération de l'adhésion composite-dent, ce qui entraîne l'apparition de vides marginaux et des caries secondaires, engendrant un échec clinique de la restauration dentaire (Figure II-1) [37,38].

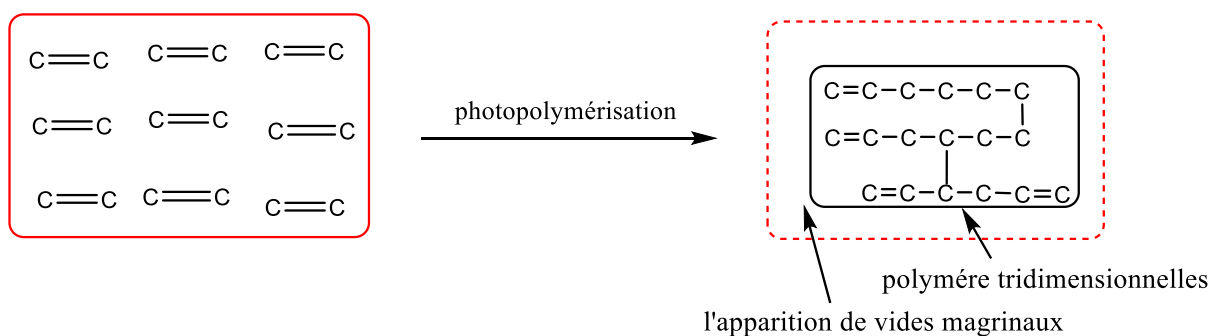


Figure [I.17]: Représentation schématisée d'une contraction volumique.

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 [39,40].

I.8.1 Paramètres influençant la contraction volumique :

Plusieurs facteurs influent sur la contraction volumique des résines composites durant le processus de photo polymérisation par exemples [41]:

- les conditions expérimentales (puissance et intensité de l'irradiation, la durée d'exposition).
- la structure et la viscosité des monomères et photo amorceur utilisé dans le composite dentaire.
- la nature et la concentration des charges minérales ajoutées au composite.

Il a été établi [42] que la contraction volumique des monomères de bas poids moléculaire est plus importante comparée à celle des monomères de haut poids moléculaire, des exemples de monomères sont représentés dans le tableau (I.6).

Tableau (I.5) Contraction volumique (ΔV_p) de monomères dentaires.

Monomère	masse volumique du monomère (g/cm ³)	masse volumique du polymère (g/cm ³)	Contraction volumique ΔV_p (%)
TEGDMA	1.072	1.250	14.3
UDMA	1.110	1.190	6.7
Bis-GMA	1.151	1.226	6.1

Conclusion

Les composites dentaires photopolymérisables sont aujourd'hui très utilisés, les amalgames à base de mercure et les le ciment silicates posent énormément de problèmes. De multiples améliorations ont été apportées à ces matériaux au cours de ces dernières années. Néanmoins certains problèmes subsistent : la contraction volumique de la matière lors de la polymérisation reste trop importante, la résistance mécanique pour les dents cervicales est encore trop faible, l'aspect esthétique est perfectible. L'adjonction de nanocharges est une voie prometteuse pour l'amélioration de ces problèmes. L'influence de ces nanocharges sur la réaction de photopolymérisation et leur compatibilisation avec la matrice organique sont encore peu étudiées. La synthèse de nouveaux monomères sont des moyens prometteurs de réduire le taux de cette contraction.

Références bibliographiques

- [1] Rouby M., Etude de système d'amorçage photochimique appliqué aux résines dentaires, Thèse de doctorat, USTL Montpellier, 1988.
- [2] <https://tncorpshumain.tableau-noir.net/coupedent.html>
- [3] CH. DESIRE, J. MOULIN, F. VILLENEUVE, "anatomie, physiologie, hygiène". Collection Charles Désiré, BORDAS, paris 1975.
- [4] <http://docteurdelannoy.free.fr/carie.html>.
- [5] guediri imane, Fonctionnalisation des nanocharges minérales des composites dentaires par photopolymérisation sol-gel, master académique, UniversitéHammaLakhdare - EL-Oued, 2015.
- [6] Course Biomatériaux 2006 / Biomatériaux dentaires / J.-M. Meyer / 15.12.2006.
- [7] G. Burdairon, Aberg de matériaux dentaires. Editions Masson, 1981.
- [8] A. Eichelberger, Détermination des coefficients d'absorption de la lumière des couleurs Dentines par une résine composite - Signo céramies® - et une céramique dentaire- Hera Ceram Press®: Comparaison de deux méthodes d'évaluation. Thèse, diplôme d'étatend Chirurgie dentaire 1985. Université henri poincare-Nancy1, Paris.
- [9] A. Raskin, Les résines composites. Société Francophone de BiomatériauxDentaires, (2009-2010).
- [10] Klee J.E., Neither F., Flammersheim H.J., Muhlhaupt R., Monomers for low shrinking composites. 2. Synthesis of branched methacrylates and their applications in dental composites, Macromol. Chem. Phys., 200, 517-523, 1999.
- [11] Atai M., Ahmadi M., Babanzadeh S. 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.
- [12] Gauthier M. A., Zhang Z., Zhu X.X., New dental composites containing multimethacrylate derivatives of bile acids: A comparative study with commercial monomers. Applied Materials and interfaces, 1, 824-832, 2009.
- [13] Klee J.E., Walz U., Holter D., Frey H., Muhlhaupt R., Hyperbranched polyesters and their applications in dental composites : monomers for low shrinking composites, Angew. Makromol. Chem., 269, 71-75, 1998.
- [14] Hussain L.A. Dickens S.H. Bowen R.L., Effects of polymerization initiator complexation in methacrylated β -cyclodextrin formulations. Dent. Mater. 20, 513-521, 2004.

- [15] Moszner N., Volkel T., Rheinberger V., Synthesis, characterization and polymerization of dendrimers with methacrylic end groups. *Macromol. Chem. Phys.*, 197, 621-631, 1997.
- [16] Viljanena E.K., Skrifvars M., Vallittu P. K., Dendritic copolymers and particulate filler composites for dental applications: Degree of conversion and thermal properties. *Dental Materials*, 23, 1420–1427, 2007.
- [17] Van Noort R. Structure of polymers. In: Van Noort R, editor. *Introduction dental Materials*. St. Louis: CV Mosby; 2002. p. 33-41.
- [18] Pappas S.P., « UV Curing: science and technology », II, Technologie Marketing Corporation, New York, 1985, 3.
- [19] http://albemarle.com/fw/filemanager/fm_file_manager_download.asp.
- [20] Rawls HR, Esquivel-Upshaw J. Restorative resins. In: Anus vice KJ, editor. *Phillips's science of dental materials*. St. Louis: WB Saunders; 2003. p. 399-441.
- [21] Chen Y.C., Ferracane J.L, Prahl S.A., Quantum yield of conversion of the photoinitiator Camphoroquinone. *Dental Materials*, 23, 655-664, 2007.
- [22] Neumann M.G., Schmitt C.C., Ferreira G.C., Corrêa I.C., The initiating radical yields and the efficiency of polymerization for various dental photoinitiators excited by different Light curing units. *Dental Materials*, 22, 576-584, 2006.
- [23] J. Qu, C.P. Wong, *IEEE Trans. On Components and Packaging Technology*, 25, (2002).
- [24] Les cours des biomatériaux dentaires de 2^{ème} année chirurgie dentaire.
- [25] F. Cyril, restauration esthétique antérieure: de la résine composite à la facette céramique, Comparaison et critères de choix. Thèse doctorat 2013, Université Claude Bernard-Lyon.france.
- [26] C. Charton, matrices expérimentales usage odontologique: formulation, élaboration, Caractérisation et influences sur les contraintes de contraction, thèse doctorat 2009, Nancy université, France.
- [27] J. Vreven, A. Raskin, J. Sabbagh, G. Vermeersch, G. Leloup, « Résines composite ». EMC (Elsevier SAS, Paris). *Odontologie*, 23-065-E-10, 2005.
- [28] Antonucci J.M., Dickens S.H., Fowler B.O., Xu H.H.K., McDonough W.G., Chemistry Of Silanes: Interfaces in Dental Polymers and Composites. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 110, 541-558, 2005.
- [29] N. Giang, Nanoparticules Hybrides Oxydes Métalliques/ Polymères: Synthèse Et Caractérisation, Thèse Doctorat 2011, Université du Sud Toulon-Var, France.

- [30] C. Davidson. Les matériaux de Domain seront-ils intelligents? Les cahiers de lead. 11(2001).
- [31] Smith D.C., Posterior composite resin dental restorative materials, Vanherle G., Smith D.C. (Eds.), Amsterdam: Peter Szulc, P: 47-60, 1985.
- [32] Cook W.D., Beech D.R., Tyas M.J., Structure and properties of methacrylate based Dental restorative materials, *Biomat.* 6: 362-367, 1985.
- [33] Soh M.S., Yap A.U.J., Influence of curing modes on crosslink density in polymer Structures, *J.Dent.* 32: 321-326, 2004.
- [34] J.L.Halary, F.Lauprêtre« De la macromolécule au matériau polymère: synthèse et Propriétés des chaînes», Ed Belin, 2007, pp 40.
- [35] Hofman N., Hugo B., Schubert K., Klaiber B., Comparison between a plasma arc light Source and conventional halogen curing units regarding flexural strength, modulus, and Hardness of photoactivated resin composites. *Clin. Oral. Investig.* 4, 3: 140-7, 2000.
- [36] Stahl F., Ashworth S.H., Jandt K.D., Mills R.W., Light-emitting (LED) diode polymerisation of dental composites: flexural properties and polymerisation potential, *Biomat.* 21: 1379-85, 2000.
- [37] Bausch J. R., K. de Lange, C.L. Davidson, A. Peters, A. J. de Gee, Clinical significance of polymerization shrinkage of composite resins, *J. Prost. Dent.*, 48: 59-67, 1982.
- [38] Atai M., Watts D.C., A new kinetic model for the photopolymerisation shrinkage-strain of dental composites and resins, *Dent. Mat.*, 1-7, 2006.
- [39] Vanhoven B.A.M., A.J. De Gee, A. Werner, C.L. Davidson, Polymerization contraction and conversion of light curing BisGMA- based methacrylate resins, *Biomat.* 14, 11, 1993.
- [40] Cattani-Lorente M., Godin Ch., Bouillaguet S., Meyer J.M., Linear polymerization shrinkage of new restorative composite resins, *Eur. Cells Mat.*, 5, 1: 40-41, 2003.
- [41] Asmussen E., Peutzfeldt A., Influence of UEDMA, BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites, *dent. Mat.*, 14: 51-6, 1998.
- [42] Moszner N., Salz U., New developments of polymeric dental composites, *Prog. Polym. Sci.*, 26: 535-576, 2001.

Partie expérimentale

Etude physico-chimique des Composites dentaires

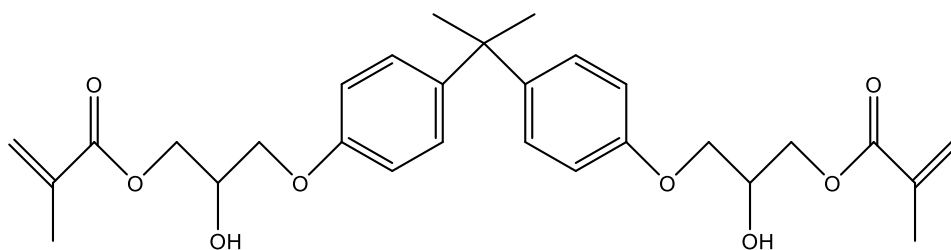
II. Introduction:

Nous allons étudier dans ce chapitre la cinétique de photopolymérisation des résines composites dentaires élaborées dans notre laboratoire afin de déterminer la conversion et également la vitesse de réaction de polymérisation, et l'effet de dilution, de la charge et d'épaisseur de ces composites dentaires sur la cinétique de polymérisation. Les techniques choisies pour cette étude sont UV-Visible et FTIR-ATR.

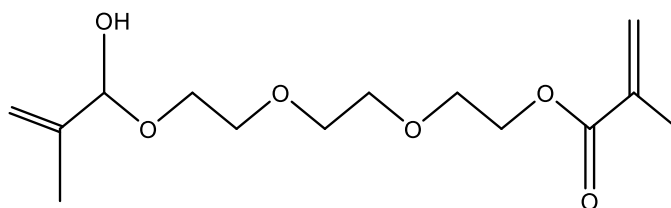
II.1. Protocole expérimentale:

II.1.1. Les produits utilisés:

Les produits utilisés dans ce travail pour la réaction de polymérisation sont des monomères commerciaux bifonctionnels de type méthacrylate : le Bis-GMA et le TEGDMA. Le Bis-GMA c'est un monomère de base par contre le TEGDMA est un diluant qui contrôle la viscosité de Bis-GMA.



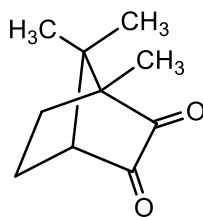
Bis-GMA: BisphénolA-bis (hydroxy Propylméthacrylat)



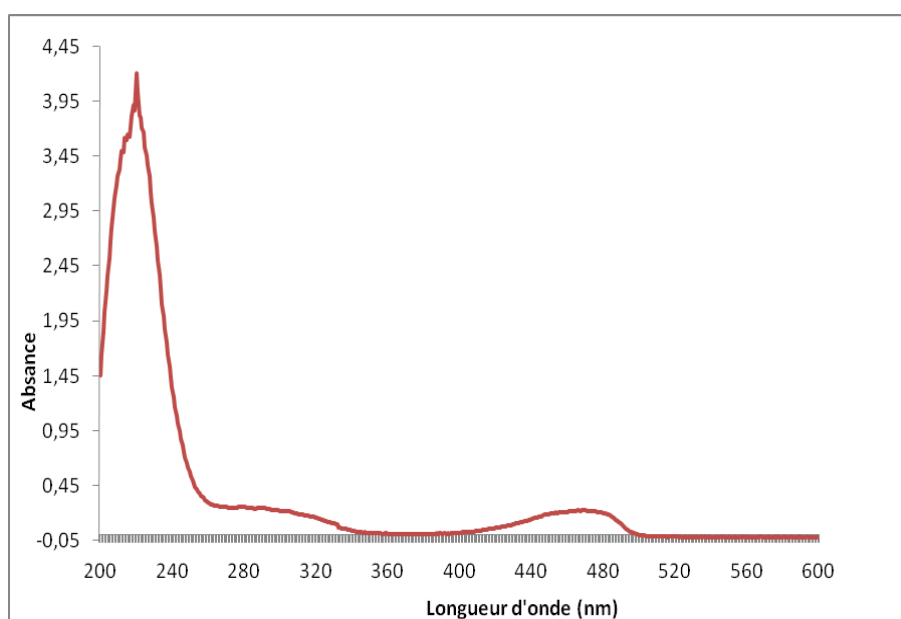
TEGDMA: Tri Ethylène Glycol Di Méthacrylate

- Le système d'amorceur utilisé pour cette étude est composé Camphoroquinone (CQ)/DMAEMA.

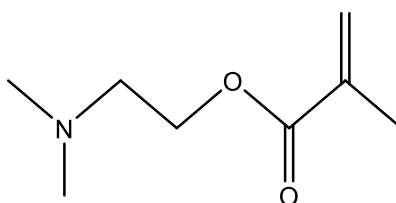
La Camphoroquinone (CQ) représente le photo-amorceur, C'est un solide jaune souvent utilisé dans la formulation des composites dentaires. Absorbe dans le visible à $\lambda = 470 \text{ nm}$, le spectre d'absorption est présenté en figure [II.1].



Camphoroquinone: CQ

**Figure [II.1]:**Spectre uv-visible de CQ.

Les DMAEMA est une amine tertiaire qui représente le co-amorceurs ou photoaccélérateurs son rôle est d'activer le système amorceur en donnant un hydrogène sa structure chimique est représenté comme suit.

**DMAEMA:** 2(Diméthylamino)éthyl méthacrylate

Dans ce travail nous avons utilisé aussi des oxydes minéraux comme charges inorganique incorporés à différentes teneurs en poids dans les formulations élaborées. Les caractéristiques de ces oxydes sont résumées dans le tableau (II.1).

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

Charges	Nom commercial (fournisseur)	Densité (g/cm ³)	Diamètre (nm)	Surface spécifique (m ² /g)
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ C (Evonik)	3,9	10	100
ZrO ₂	ZrO ₂ (Aldrich)	5,8	< 100	50

II.1.2.Préparation de composites dentaires expérimentaux:

Dans notre laboratoire, nous avons préparé d'abord la résine photopolymérisable en mélangeant le Bis-GMA/TEGDMA en différentes proportions avec le CQ/DMAEMA à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 30 minutes à une température de 50 °C dans l'obscurité,

Ensuite les charges inorganiques Al₂O₃ et ZrO₂ qui sont sous la forme de poudre en été ajouté à différentes teneurs dans la formulation photopolymérisable. Après malaxage rigoureux du mélange et obtention d'un mélange bien homogène, Les composite dentaire obtenues sont conservées au froid et à l'abri de la lumière avant leur utilisation pour éviter toute réaction de réticulation.

II.1.3. Lampe de photopolymérisation :

La lampe lumineuse utilisé pour amorcé la réaction de photopolymérisation est une lampe de cabinet dentaire, avec une intensité de rayonnement égale à 500 mW/cm² (lampe halogène de type LA 500 Blue light) le figure [II.2].

**Figure [II.2]:** lampe de cabinet dentaire.

Une condition impérative qui devra être respectée pour permettre la réaction d'amorçage est que le photoamorceur (camphoroquinone) puisse absorber dans la zone d'émission de la

Lampe. Cette condition est respectée puisque la molécule de camphoroquinone présente un pic d'absorption dont le maximum est à 470 nm recouvert par le domaine d'émission de la lampe de cabinet dentaire (Figure [II.3]).

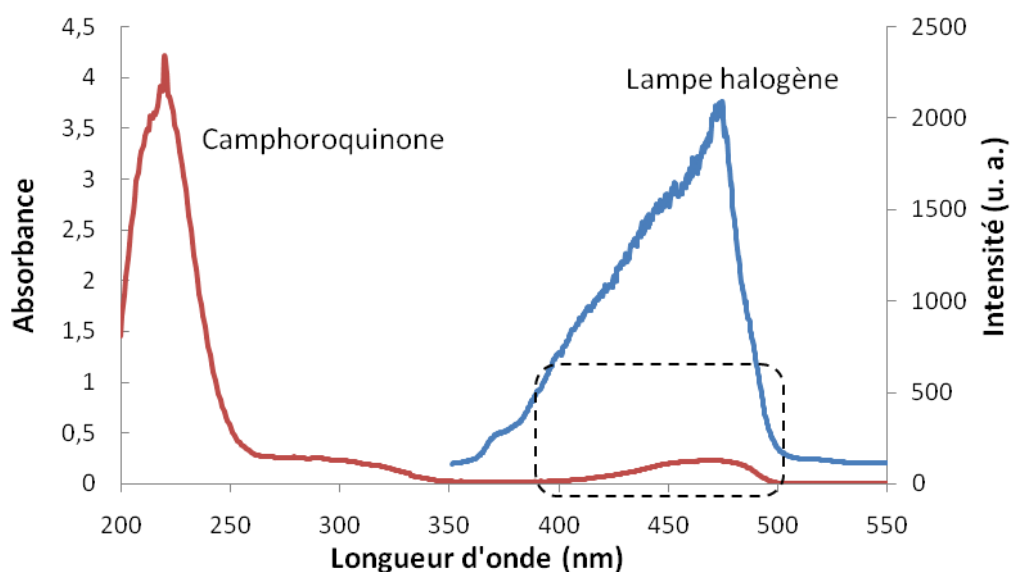


Figure [II.3]: Spectres d'absorption de camphoroquinone dans l'éthanol
Et spectre d'émission de source lumineuse.

Des spectres UV visible des monomères et du co-amorceur ont été enregistrés en fonction du longueur d'onde (figure 4 à 6). Ces spectres montrent que ces molécules n'absorbent pas dans la zone d'émission de la lampe, dans ce cas la quantité de la lumière produite par la source lumineuse est destinée uniquement pour la camphoroquinone.

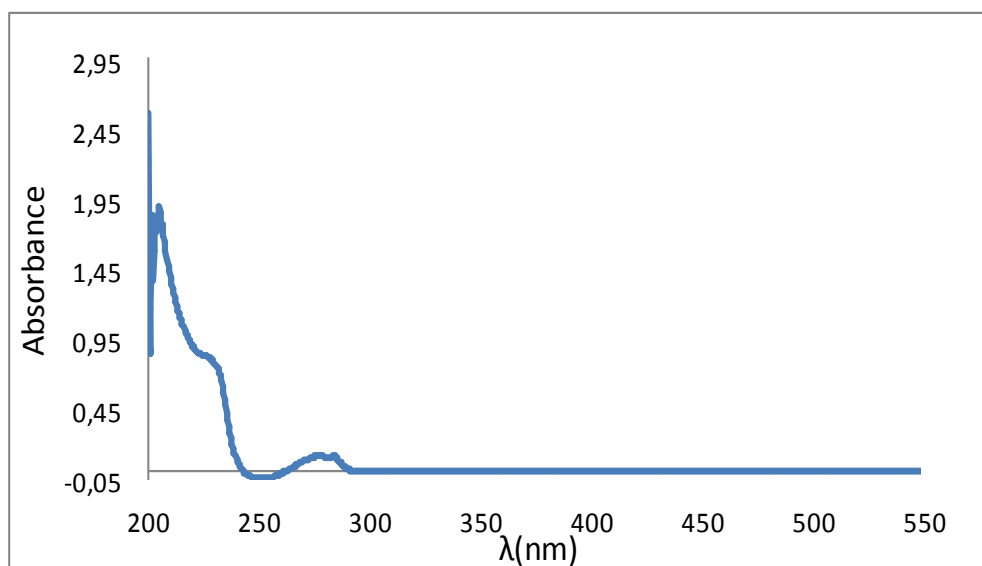


Figure [II.4]: Spectre uv-visible de BIS-GMA.

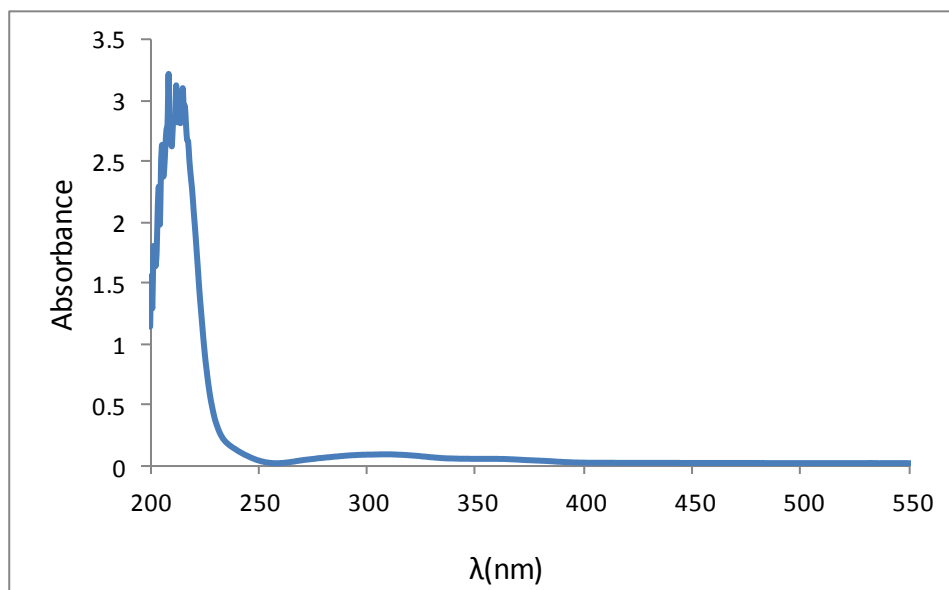


Figure [II.5]:Spectre uv-visible de TEGDMA.

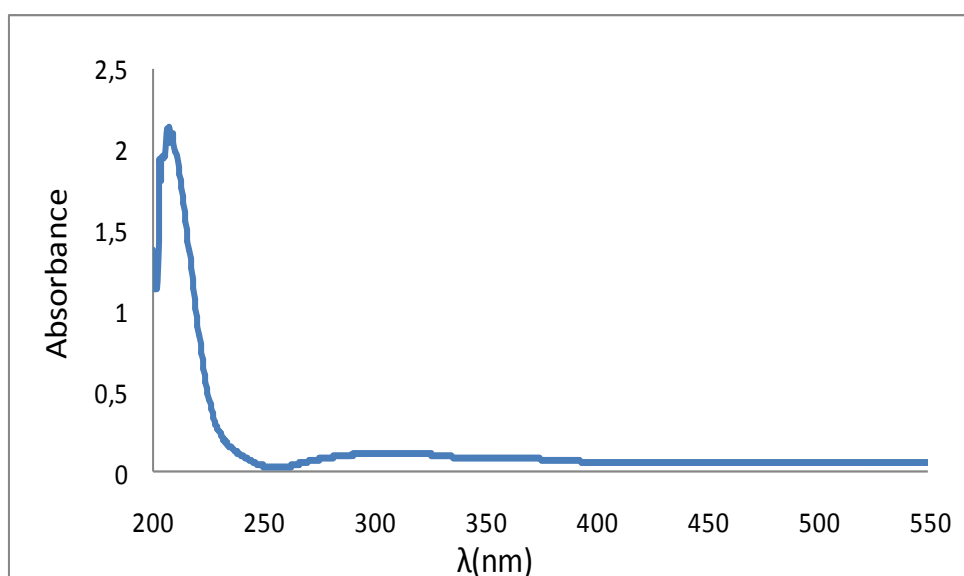


Figure [II.6]:Spectre uv-visible de DMAEMA.

II.2. Techniques d'analyses:

- **FTIR-ATR:**

Afin de suivre les cinétiques de photopolymérisation de nos composites élaborés, nous avons utilisé la spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) en temps réel et en mode ATR. Cette technique dépend de l'absorption des fonctions réactives (double liaison C=C du méthacrylate) par IR. L'irradiation a été effectuée comme on dit précédemment à l'aide d'une lampe halogène (LA 500 Blue light).

- **Préparation des échantillons analysés par IR**

Avant l'analyse par IR. Une couche mince d'**échantillons** de composite dentaire élaboré est placée sur le cristal diamant de la cellule ATR et polymérisés à température ambiante par la lampe de cabinet dentaire pendant 5min, avec une intensité de rayonnement égale à 500 mW/cm^2 . En mode ATR, l'analyse IR s'effectue sur la face inférieure de l'échantillon (face 2) en contact avec le cristal diamant (Schéma 1).

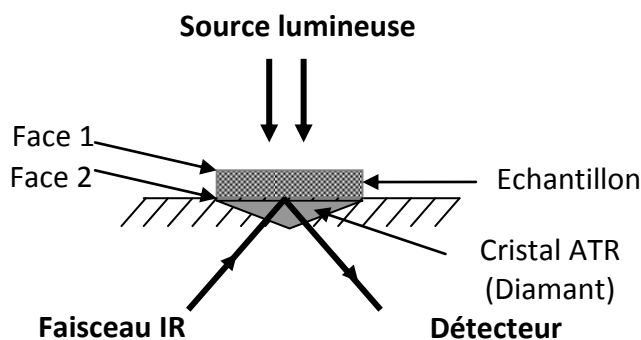
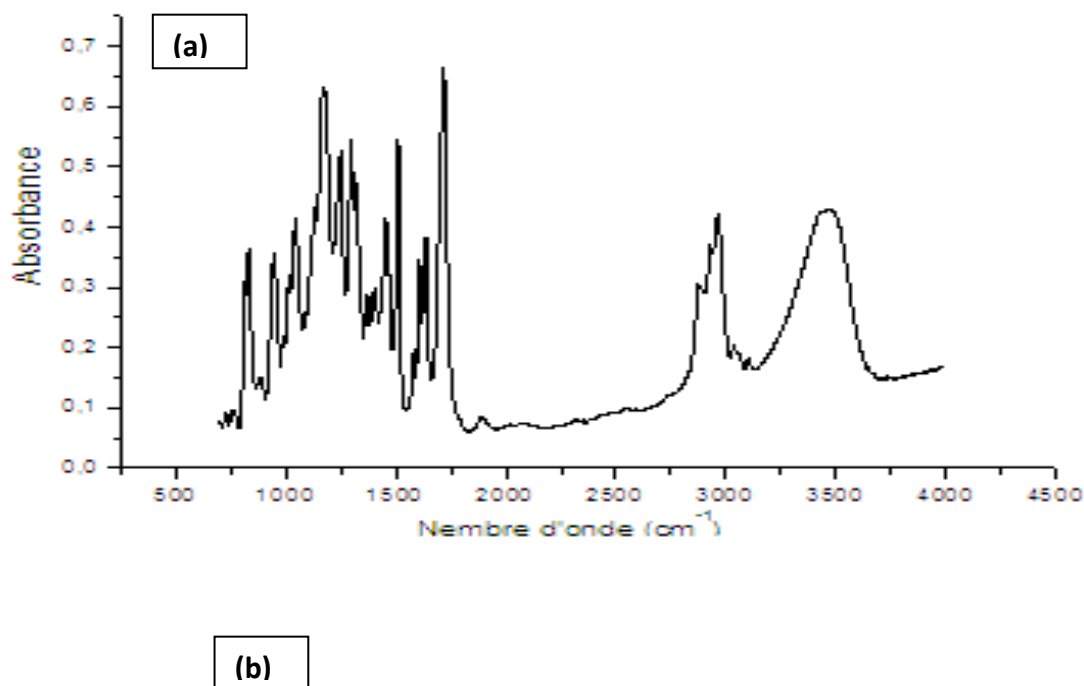


Schéma 1 : Représentation schématique du dispositif d'irradiation en analyse IRTF-ATR.

- **Exploitation du spectre IR de résine photopolymérisation:**

Le spectre infrarouge de la résine Bis-GMA/TEGDMA, s'étendant de 500 à 4500 cm^{-1} , est présenté sur la Figure 2 (a). Un grandissement de la zone comprise entre 600 et 2000 cm^{-1} (figure 2 (b)) permet d'identifier les bandes caractéristiques de la fonction méthacrylate :



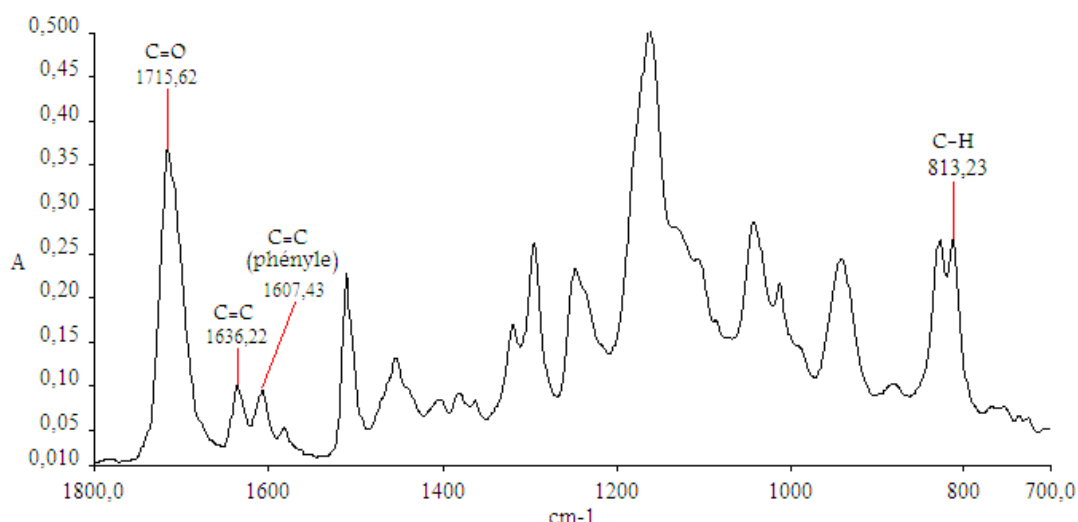


Figure [II.7]: Spectres IR de la résine Bis-GMA/TEGDMA. **(a)** Spectre entre 500 et 4500 cm^{-1} ; **(b)** Grandissement entre 700 et 1800 cm^{-1} .

- La bande centrée sur 813 cm^{-1} , déformation d'élongation de la liaison C-H dans $\text{RCH}=\text{CH}_2$
- La bande centrée sur 1636 cm^{-1} , correspond au pic de vibration d'élongation de la double liaison C=C de méthacrylate
- La bande centrée sur 1715 cm^{-1} , vibration d'élongation du groupement carbonyle C=O de méthacrylate

La bande à 1636 cm^{-1} de la double liaison C=C de méthacrylate a été retenue pour quantifier les cinétiques de la réaction de photopolymérisation. Quant à la bande à 1607 cm^{-1} qui représente la vibration de la double liaison C=C du groupement phényle est inerte tout au long de la réaction de photopolymérisation. Donc on peut la concéder comme référence pour la détermination du taux de conversion.

II.3. Détermination Le degré de conversion:

Nous avons déjà vu dans la partie théorique que le degré de conversion est le pourcentage de doubles liaisons C=C des monomères (méthacrylate) qui se convertit en simple liaison C-C lors de la réaction de Polymérisation. La conversion n'est jamais totale (100%) et varie généralement de 50 à 60% pour les résines composites dentaires.

- La conversion en doubles liaisons méthacryliques peut être calculée en mesurant l'absorbance à chaque instant de la réaction et en utilisant la formule suivante :

$$C_{(t)}^{\text{méthacrylate}} (\%) = \frac{\frac{A_0^{1636}}{A_0^{1607}} - \frac{A_t^{1636}}{A_t^{1607}}}{\frac{A_0^{1636}}{A_0^{1607}}} \times 100 \quad \text{Eq: (II.1)}$$

$C_{(t)}$: La conversion des doubles liaisons au temps t .

A_0 : l'absorbance initiale des groupes fonctionnels.

A_t : l'absorbance des groupes fonctionnels au temps t .

Le calcul du taux de conversion a été basé sur la hauteur des bandes d'absorption des pics IR caractéristiques concernés.

II.4. Détermination de la vitesse de réaction:

La vitesse de la réaction de polymérisation à l'instant t est calculée par la relation suivante

$$V_p = \frac{dC_t}{dt} \quad \text{en s}^{-1} \quad \text{Eq: (II.2)}$$

$C_{(t)}$: La conversion des doubles liaisons au temps t .

II.5. Etude cinétique de photopolymérisation de composites:

II.5.1. l'influence de la Concentration du diluant réactif, TEGDMA:

Des formulations renfermant le Bis-GMA/TEGDMA en proportions massiques variables (100/0, 87,5/12,5 ; 75/25 ; 62,5/37,5 ; 50/50 et 0/100%) et 1% en masse du système photo amorceur CQ/DMAEMA (1/1) ont été analysées par FTIR-ATR à 30°C et irradiées pendant 5min (Figure [II.8]).

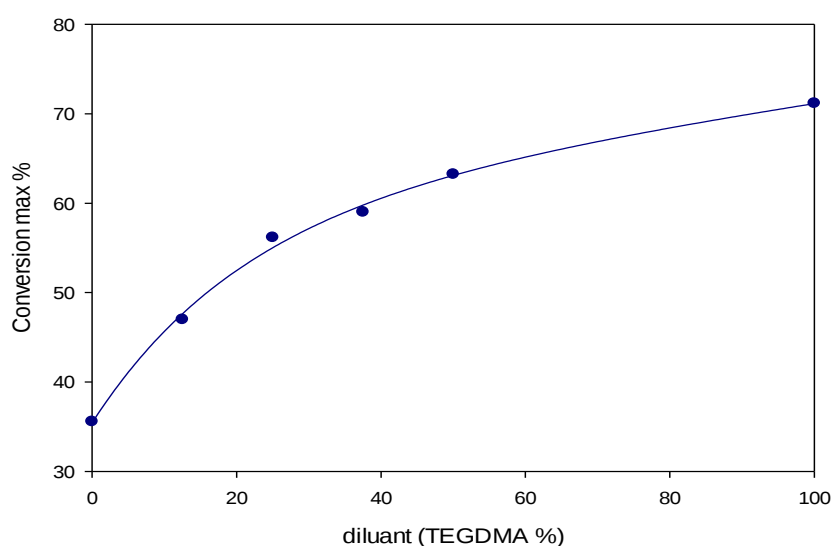


Figure [II.8]: Evolution de la conversion en fonction de la composition En TEGDMA à 30°C.

Nous remarquons que la conversion augmente avec la composition en TEGDMA (Figure [II.8]). L'augmentation de conversion peut être expliquée par l'abaissement de la viscosité du mélange photopolymérisable qui a pour conséquence une augmentation de la mobilité des fonctions réactives dans le milieu réactionnel.

II.5.2. l'influence du taux de charges:

L'étude de l'influence du taux de charges sur la cinétique de polymérisation est effectuée à 30°C pour des périodes de temps allant de 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, et 300 s. les nanocharges (ZrO_2) ont été incorporé dans la formulation 75% Bis-GMA/25% TEGDMA à différentes teneurs en masse allant de 0 à 60%.

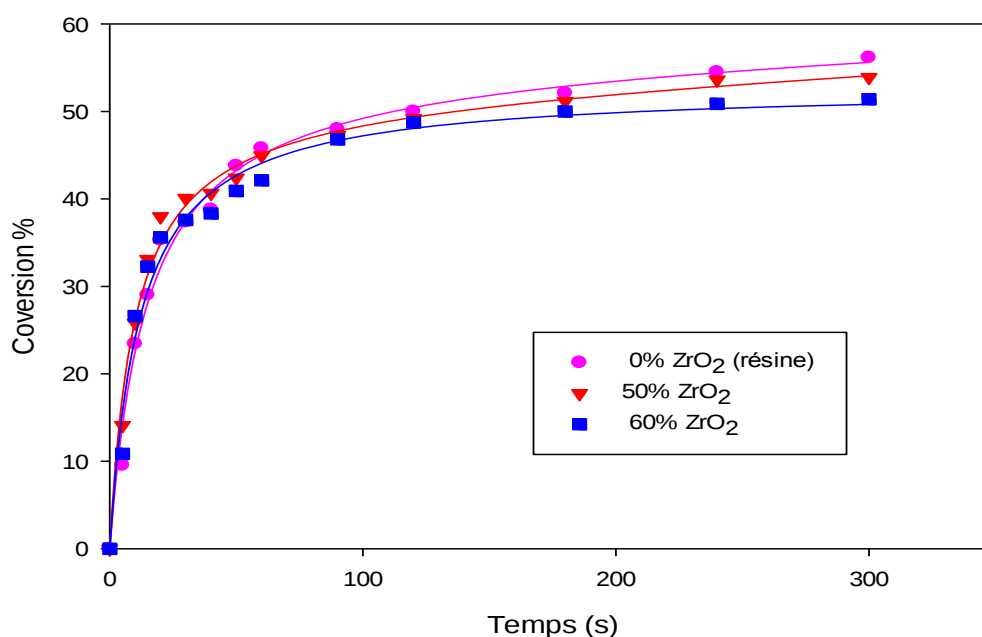


Figure [II.9]: Cinétique de conversion de la formulation 75%Bis-GMA/25%TEGDMA à différentes teneurs en masse en ZrO_2 .

On constate, que la conversion finale diminue légèrement 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'échantillon photopolymérisée dû au phénomène de diffusion de la lumière. Il est intéressant de remarquer que la réaction de photopolymérisation de ces formulations s'arrête à des taux de conversion de (50 à 60%), indiquant que le milieu réactionnel contient encore des fonctions méthacrylates n'ayant pas réagi. Ceci peu expliqué par la gélification du milieu qui diminue la mobilité des radicaux et des sites polymérisables, et donc la probabilité de rencontre des espèces radicalaires et des doubles liaisons méthacrylates devient très faible.

Cette étape est caractérisée par la diminution graduelle de la vitesse de polymérisation des formulations (figure [II.10]) après la gélification du milieu nous arrivons à la vitrification

qui cause le blocage total des espèces réactives qui sont piégé dans le réseau polymère. Ceci traduit par l'arrêt progressif de la réaction.

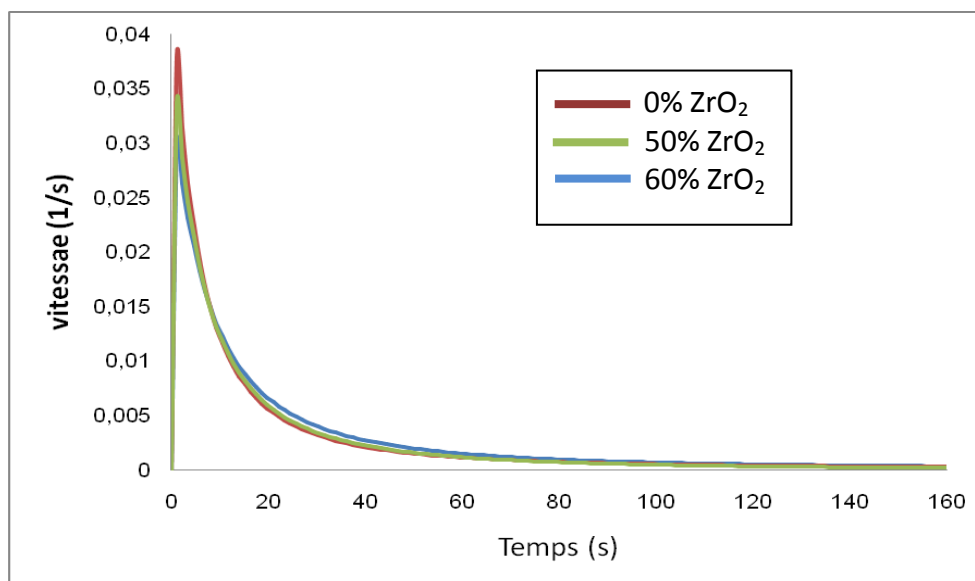


Figure [II.10]: Cinétique de la vitesse de polymérisation de la formulation 75%Bis-GMA/25%TEGDMA à différentes teneurs en masse en ZrO₂.

II.5.3.effet de l'épaisseur de l'échantillon:

Pour étudié l'effet de l'épaisseur d'échantillon sur la cinétique de photopolymérisation. Des formulations chargées à 30% de Al₂O₃ et 60% de ZrO₂ ont été préparé pour différente épaisseurs (Figure [II.11 et 12]).

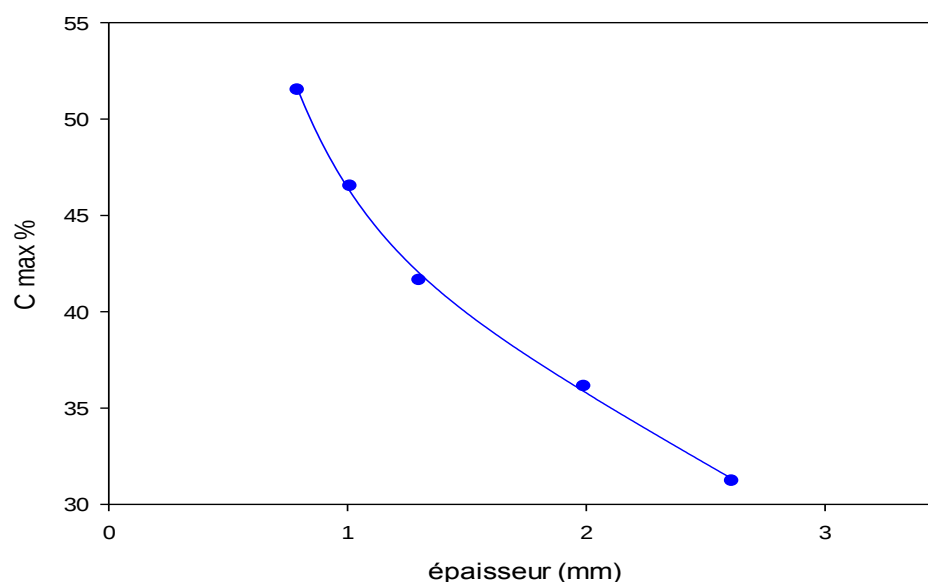


Figure [II.11]: Evolution de la conversion maximum en fonction de l'épaisseur de composition chargé à 60% en ZrO₂.

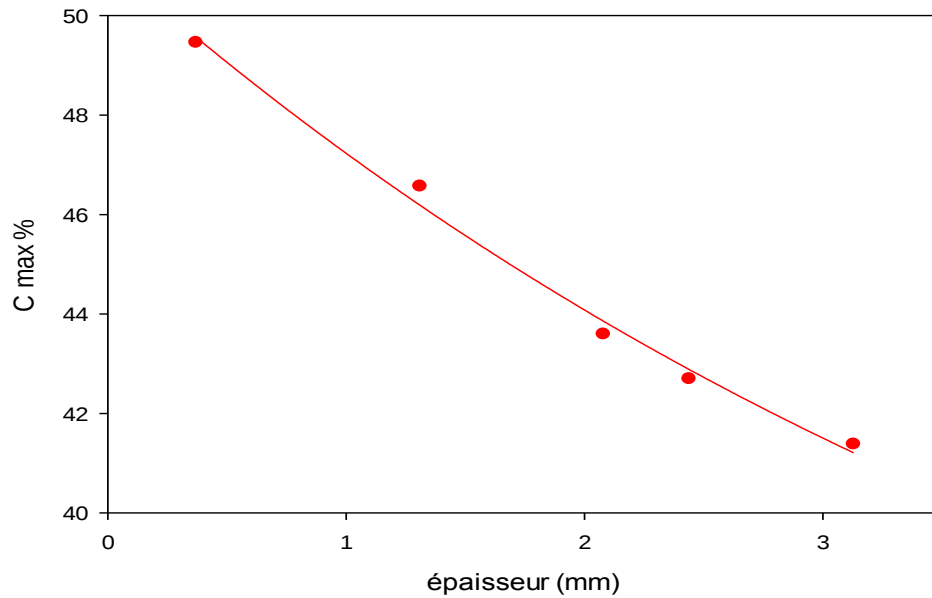


Figure [II.12]: Evolution de la conversion maximum en fonction de l'épaisseur de composition chargé à 30% en Al_2O_3 .

Nous constatons, pour les deux systèmes, que l'augmentation de l'épaisseur d'échantillon diminue le taux de conversion et la vitesse de polymérisation. Ceci est attribué à la diminution de l'intensité du rayonnement dans l'épaisseur de l'échantillon.

Conclusion:

L'influence de divers paramètres sur l'évolution de la réaction de photopolymérisation du Bis-GMA/TEGDMA a été étudiée par spectroscopie FTIR en mode ATR. Les résultats obtenus montrent que :

- le diluant réactif (TEGDMA) augmente la conversion de la polymérisation, mais 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'effet de la charge et de l'épaisseur de l'échantillon diminue la conversion en raison du phénomène de diffusion de la lumière.

Conclusion générale

La première partie de ce travail a été consacrée à la préparation des composites dentaires polymérisable sous rayonnement visible. Ces composites sont à base de résines méthacrylates Bis-GMA/TEGDMA en présence d'un système photoamorceur CQ/DMAEMA (1/1).

Dans la deuxième partie une étude de la cinétique de polymérisation sur les composites élaborés a été réalisée en s'appuyant sur des mesures de spectroscopie FTIR en mode ATR.

Il a été constaté que la conversion finale de la réaction de polymérisation reste inférieure à 100% quelle que soit la concentration de diluant réactif à cause de la gélification et la vitrification de milieu réactionnel.

Il a été montré aussi que l'incorporation d'une nanocharge altère la cinétique de photopolymérisation de la résine Bis-GMA/TEGDMA en raison du phénomène de diffusion de la lumière.

Les perspectives que laisse entrevoir ce travail sont :

- L'évaluation de la distribution des charges minérales dans le réseau polymère par microscopie électronique en transmission MET.
- L'étude de l'effet de la taille des charges sur les propriétés mécaniques des matériaux élaborés, telles que le module d'élasticité, la résistance à la fracture et la micro dureté Vickers.
- L'étude du comportement électrochimie des composites dentaires élaborés.
- L'étude de l'influence de la charge des formulations photopolymérisables sur la corrosion et la conductivité thermique.
- L'étude de l'influence de la taille de la charge des formulations photopolymérisables sur le phénomène de diffusion de la lumière.

ANNEXE

I. Le taux de conversion et la vitesse d'influence de divers paramètres sur la cinétique de photopolymérisation :

➤ Diluant réactif TEGDMA:

Tableau.01 : les valeurs de la conversion en fonction de la concentration du TEGDMA pour la formulation dentaire non chargé

[TEGDMA]	C _{Max} (%)
0.0000	35.5700
12.50000	46.9800
25.0000	56.1700
37.50000	59.0200
50.0000	63.2400
100.0000	71.1700

➤ Taux de charges :

Tableau.02 : les valeurs de la conversion et de vitesse en fonction pour la formulation dentaire chargée à 0% de ZrO₂

Temps (s)	C (%)	Vitesse (1/s)
0.0000	0.0000	0.0000
5.0000	9.5372	0.0183
10.0000	23.4483	0.0123
15.0000	29.0278	0.0088
20.0000	35.3103	0.0066
30.0000	37.3626	0.0039
40.0000	38.7812	0.0027
50.0000	43.8017	0.0019
60.0000	45.8101	0.0015
90.0000	48.0055	0.0008
120.0000	50.0000	0.0005
180.0000	52.1030	0.0003
240.0000	54.5076	0.0002
300.0000	56.1720	0.0000

Tableau.03 : les valeurs de la conversion et de vitesse en fonction pour la formulation dentaire chargée à 50% de ZrO_2

Temps (s)	C (%)	Vitesse (1/s)
0.0000	0.0000	0.0000
5.0000	14.1020	0.0193
10.0000	25.8560	0.0116
15.0000	33.1205	0.0078
20.0000	37.9949	0.0056
30.0000	40.0925	0.0031
40.0000	40.6674	0.0021
50.0000	42.4142	0.0015
60.0000	44.9455	0.0011
90.0000	47.2600	0.0006
120.0000	49.2046	0.0004
180.0000	51.1746	0.0003
240.0000	53.6194	0.0002
300.0000	53.9199	0.0000

Tableau.04 : les valeurs de la conversion et de vitesse en fonction pour la formulation dentaire chargée à 60% de ZrO_2

Temps (s)	C (%)	Vitesse (1/s)
0.0000	0.0000	0.0000
5.0000	10.8542	0.0187
10.0000	26.6195	0.118
15.0000	32.2532	0.0081
20.0000	35.6178	0.0059
30.0000	37.6061	0.0034
40.0000	38.3507	0.0022
50.0000	40.9235	0.0015
60.0000	42.1446	0.0012
90.0000	46.8145	0.0005
120.0000	48.7638	0.0003
180.0000	50.0000	0.0001
240.0000	50.8852	0.00009

300.0000	51.4100	0.0000
----------	---------	--------

➤ **L'épaisseur de l'échantillon :**

Tableau.05 : les valeurs de la conversion et de vitesse en fonction de l'épaisseur

De l'échantillon pour la formulation dentaire chargée à 60% de ZrO_2

L'épaisseur de l'échantillon (mm)	C (%)
0.7900	51.5157
1.0100	46.5212
1.3000	41.6394
1.9900	36.1352
2.6100	31.2215

Tableau.06 : les valeurs de la conversion et de vitesse en fonction de l'épaisseur

De l'échantillon pour la formulation dentaire chargée à 30% d' Al_2O_3

L'épaisseur de l'échantillon (mm)	C (%)
0.3700	49.4581
1.3100	46.5674
2.0800	43.5934
2.4400	42.6962
3.1300	41.3828

II. FTIR-ATR:

II.1. Principe de Transformation de Fourier (TF) :

Se base sur le fait que chaque fonction Peut-être décomposée en une somme de fonctions sinusoïdales, chaque fonction sinusoïdale étant définie par deux valeurs: sa fréquence (longueur d'ondes) et son amplitude (intensité).

La Transformation de Fourier est une procédure mathématique qui permet de décomposer un interférogramme en une somme de fonctions sinusoïdales, représentant chacune une onde donnée. La fréquence et l'amplitude de ces ondes sont calculées à partir des données de l'interférogramme.

En quelques secondes, l'interférogramme est recueilli par le spectromètre, traité par le calcul de transformation de Fourier et converti pour donner le spectre entier de l'échantillon.

A partir de là, nous revenons à la théorie générale de la spectrométrie, de l'intensité lumineuse, de la transmission, de l'absorption et de leur relation avec les éléments constitutifs d'un échantillon spécifique (Figure1).

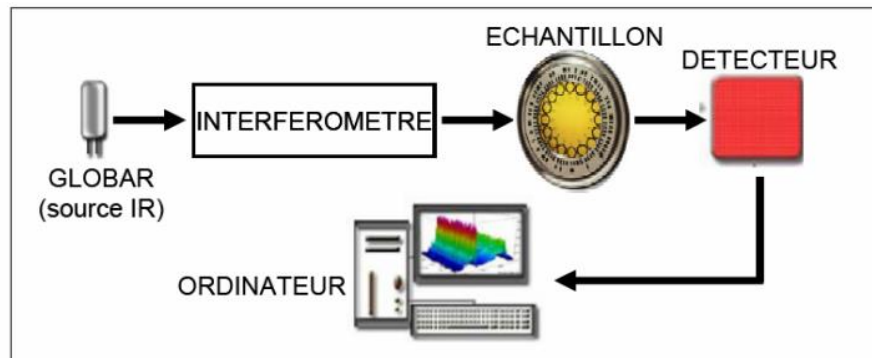


Figure1:Principe d'un spectromètre FT-IR.

II.2. Réflexion totale atténuée (ATR):

La réflexion totale atténuée est communément appelée ATR (Attenuated Total Reflection). Le principe des dispositifs ATR est de faire subir au faisceau optique plusieurs

réflexions à l'interface entre l'échantillon et un cristal parallélépipédique (25x10x2 mm), transparent en IR mais d'indice de réfraction n_2 élevé (ZnSe, TlBr, AgCl, diamant...) et dans la plupart des cas, supérieur à celui de l'échantillon (n_1).

En première approximation, d'après la loi de Descartes, le faisceau IR initial d'intensité $I(\text{source})$ traverse le cristal et subit une réflexion totale à l'interface cristal-échantillon puis est dirigé vers le détecteur. En réalité, le phénomène est perturbé par l'existence d'une onde progressive appelée évanescente. Celle-ci pénètre de quelques micromètres dans l'échantillon se trouvant en contact direct avec le cristal et peut être absorbée : une partie de l'énergie est retenue et la réflexion totale est atténuée.

L'intensité de la lumière réfléchiée I_R est mesurée par un détecteur de réflexion. On appelle I_0 l'intensité réfléchiée par un matériau non absorbant pris comme référence (Figure 2).

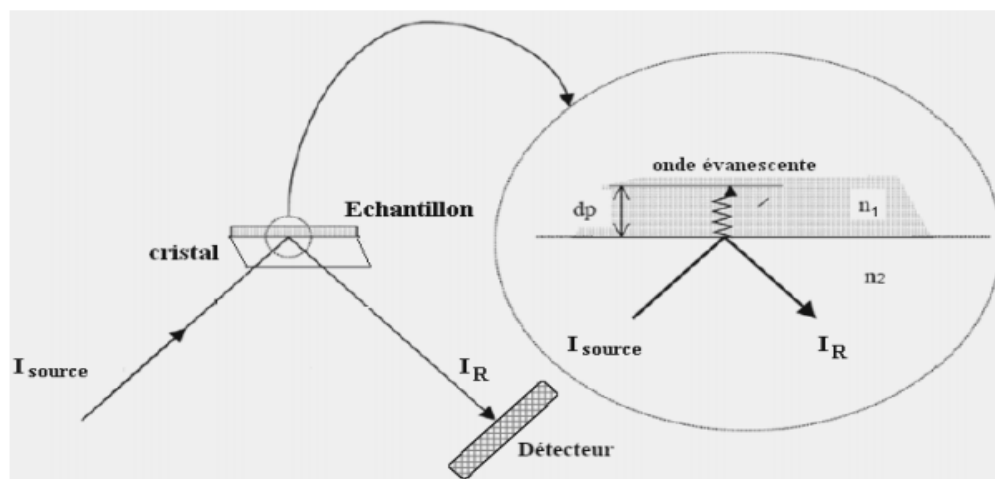


Figure 2:Principe de la réflexion totale atténuée.

Résumé

L'odontologie connaît actuellement un développement des matériaux photosensibles utilisés dans les résines dentaires. L'addition de charges inorganiques aux résines synthétiques a donné naissance aux résines composites ou résines "chargées", améliorant nettement la résistance et la teinte et permettant ainsi une diminution importante de la rétraction par rapport aux résines dites "non chargées".

Les composite photopolymérisables étudiées ont été constituées de mélanges de monomères bifonctionnels : (BisGMA/TEGDMA) mélangés avec des charges à différentes teneurs en poids.

Les composite élaborées on fait l'objet d'une étude de leur photoréticulation par FTIR en mode ATR, qui nous à permis de suivre l'évolution de fonctions réactives en cours de la réaction et d'accéder à la conversion des systèmes photopolymérisables, ainsi de définir l'effet de la concentration du diluant réactif TEGDMA, taux de la charge et l'épaisseur de l'échantillon sur la cinétique de la réaction de photopolymérisation.

Mots clés : les résines dentaire, monomères bifonctionnels, photopolymérisables, photopolymérisation

ملخص:

علم الأسنان حاليا يشهد تطوير مواد حساسة للضوء تستخدم في راتنجات الأسنان. أدت إضافة مواد الحشو غير العضوية إلى نشأة راتنجات مركبة أو راتنجات "الحشو" مما أدى إلى تحسين المقاومة و انخفاض كبير في الانكماش مقارنة مع الراتنجات "غير المشحوة".

تتكون المواد المركبة من البوليمرات الضوئية المدروسة من مزيج مونوميرات ثنائية الوظيفة: (BisGMA / TEGDMA) ممزوجة بمواد الحشو بمحتويات مختلفة حسب الوزن.

المواد المركبة المخبرية هي موضوع الدراسة لخلطها الضوئي عبر FTIR في نمط ATR ، مما سمح لنا بمتابعة تطور الوظائف التفاعلية أثناء التفاعل والوصول إلى تحويل الأنظمة المرنة ((photopolymérisable ، وكذلك لتحديد تأثير تركيز المادة المخففة التفاعلية TEGDMA ومعدل الشحن وسماكة العينة على حركية تفاعل البلمرة الضوئية.

الكلمات المفتاحية: الراتنجات المركبة، مونوميرات ثنائية الوظيفة، الانظمة المرنة، البلمرة الضوئية